# ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 56 (12)

# ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

УДК 541.128.13; 546. 723.41-3:541.18 02:543.422

# А.А. Ильин, Д.В. Бабайкин, Н.Н. Смирнов, А.П. Ильин

# ПРОБЛЕМЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ В ВОДОРОД В ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАКА\*

#### (Ивановский государственный химико-технологический университет)

Приведен обзор традиционных и разрабатываемых способов проведения процесса паровой конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. Рассмотрены особенности применения низкотемпературных катализаторов для интенсификации процесса. Проведен сравнительный анализ способов производства катализаторов конверсии СО. Обсуждаются пути совершенствования процесса низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром.



Ильин Александр Павлович -

д.т.н., профессор, зав. кафедрой технологии неорганических веществ ИГХТУ. Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов и сорбентов, механохимия, реология масс катализаторов и сорбентов. тел./факс +7(4932)32-74-10, (4932) 32-74-10 E-mail: ilyinap@isuct.ru



Ильин Александр Александрович –

1

к.т.н., доцент кафедры технологии неорганических ве- гл ществ ИГХТУ. О

Область научных интересов: механохимический синтез простых и сложных оксидов, научные основы приготовления катализаторов.

E-mail: ilyin@isuct.ru

Ключевые слова: монооксид углерода, конверсия, катализатор, активность, селективность, механохимический синтез

Аммиак широко используется в промышленности, в хозяйственных целях, но главное его применение – это производство минеральных удобрений, обеспечивающее решение продоволь-



Смирнов Николай Николаевич –

д.т.н., профессор кафедры технологии неорганических веществ ИГХТУ.
Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов и сорбентов.
тел. +7(4932)32-74-10
E-mail: smirnov@isuct.ru



Бабайкин Дмитрий Владимирович – главный инженер ОАО «АКРОН».

Область научных интересов: научные основы приготовления и технология катализаторов низкотемпературной конверсии монооксида углерода.

ственной проблемы человечества. Потребность в аммиаке в этих отраслях, главным образом, и стимулировала очень высокие темпы развития производства аммиака, мировое производство которого

<sup>\*</sup> Обзорная статья

в 2010 году превысило 200 млн.тонн [1]. Первая промышленная установка синтеза аммиака из азота и водорода была введена в эксплуатацию в 1913 году в Германии [2, 3].

В период с 1973 по 1988 год в России было введено 30 крупных агрегатов аммиака мощностью 450 – 500 тыс.т. в год. В 2010 г. в Российской Федерации было произведено 13,3 млн.тонн аммиака [3]. В связи с ростом производства минеральных удобрений объемы производства аммиака будут увеличиваться и в дальнейшем.

За относительно короткий период своего существования отечественное производство аммиака совершило существенный взлет. Первая отечественная установка имела годовую мощность 8 тыс.т. аммиака, а современный Российский агрегат производства аммиака имеет мощность 450 - 500 тыс.т. в год [1,10]. К началу 70-х годов прошлого столетия все широко известные фирмы-разработчики агрегатов производства аммиака имели технологические схемы мощностью 900 – 1300 т/сут., работающие на природном газе с энергоемкостью 10,0-10,2 Гкал на тонну аммиака [3]. Энергопотребление является одним из важнейших параметров, определяющих рентабельность производства аммиака. Поэтому, после энергетического кризиса 1973-1974 годов к началу 80-х годов прошлого столетия были созданы энергосберегающие агрегаты четвертого поколения энергоемкостью 6,5-7,5 Гкал/т аммиака. В России наилучших показателей удалось достичь в ОАО «Акрон», где средняя величина энергозатрат на одну тонну аммиака составляет 8,6 Гкал. Однако, как полагают эксперты, современные, построенные в течение последних десятилетий во многих зарубежных странах мира энергосберегающие агрегаты аммиака, уже достигли минимальных показателей энергозатрат на тонну аммиака, по этой причине разработки, направленные на дальнейшее снижение энергоемкости не имеют смысла. Единственным способом снижения издержек производства на единицу продукции является увеличение единичной мощности агрегатов. Это позволяет снизить удельные капитальные затраты, а следовательно, и условно-постоянные расходы на 20 – 30 % и позволяет создать агрегаты единичной мощностью 1 млн.т. в год и более аммиака [3]. Увеличение единичной мощности агрегатов, модернизация технологии, несомненно, потребует и разработки новых, более совершенных катализаторов производства аммиака.

Рост экономики индустриальных стран в значительной степени определяется уровнем развития науки и технологии в области катализа, поскольку более 70% процессов в современных химической, нефтеперерабатывающей и нефтехимической отраслях промышленности являются каталитическими. Качество и ассортимент выпускаемых катализаторов относятся к основным технологическим факторам, определяющим эффективность практически любых химических и смежных производств. Чтобы оценить вклад каталитических процессов в развитие экономики, достаточно отметить, что в США на их базе производится до 30% валового национального продукта. В России эта величина составляет около 15 % [4].

Дальнейшее повышение эффективности основных отраслей химической промышленности связано с разработкой и внедрением новых катализаторов и каталитических процессов. Приоритетными направлениями в области промышленного катализа являются:

- разработка катализаторов и каталитических технологий новых поколений для углубленной переработки углеводородного сырья;

- создание новых установок получения синтез-газа и водорода, в проектах которых предусматривается снижение в 2 – 4 раза капитальных затрат и на 30-40 % текущих затрат на производство по сравнению с действующими установками [5].

Разработка нового катализатора требует глубокого понимания природы и механизма химических превращений. Соответственно, развитие наукоемкого производства позволяет достигнуть высоких технико-экономических показателей, таких как высокий технический уровень, низкие энерго- и материалоемкость, рациональное использование сырьевых ресурсов, снижение стоимости выпускаемой продукции [5-8].

В последние годы, в связи с усиливающимся интересом к водородной энергетике, возросла потребность в катализаторах и сорбентах, применяемых в производстве водорода и водородсодержащих газов методом конверсии углеводородного сырья.

К методам приготовления катализаторов предъявляется ряд требований: они должны обеспечивать получение катализаторов, обладающих заданными химическим и фазовым составом, величиной удельной поверхности и оптимальной пористой структурой; быть возможно простыми и экономичными. Кроме того, процесс приготовления должен гарантировать химическую безвредность для окружающей среды [8-10].

## КОНВЕРСИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ВОДЯНЫМ ПАРОМ

Каталитическая конверсия монооксида углерода является составной частью процесса получения водорода в промышленности на основе природного газа. В связи с ростом производства водорода для синтеза аммиака и других целей роль этой реакции в химической промышленности возрастает [11].

Конверсия монооксида углерода протекает согласно уравнению реакции:

 $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2; \Delta H^{\circ}_{298} = -41$ кДж/моль (1)

В современных схемах производства аммиака остаточный монооксид углерода гидрируется с образованием метана, а также других органических соединений, которые накапливаются в циркуляционном газе и удаляются на стадиях продувок вместе с водородом, азотом и аммиаком. Чем больше в реакционном газе остается СО, тем больше водорода расходуется на его гидрирование и тем выше потери азотоводородной смеси, удаляемой на стадиях продувок [10].

В крупных агрегатах производства аммиака осуществляется глубокая конверсия до остаточной концентрации монооксида углерода 0,2– 0,5% [11,12]. При этом с уменьшением концентрации СО на 0,1% количество продувочных газов снижается примерно на 10 %, а производительность по аммиаку увеличивается на 0,7-1 % [10].

Конверсия монооксида углерода является обратимой и экзотермической реакцией, и, согласно правилу Ле Шателье, она протекает тем полнее, чем ниже температура (изменение давления влияния практически не оказывает). Степень конверсии СО можно повысить также за счет увеличения содержания водяного пара в реакционной смеси или удалением диоксида углерода из конвертированного газа [10].

Гомогенная газовая реакция конверсии монооксида углерода водяным паром даже при высоких температурах (до 1000 °C) протекает крайне медленно. Для увеличения скорости реакции в промышленности применяют катализаторы.

В современных аммиачных агрегатах конверсию монооксида углерода проводят в две ступени под давлением 2-3 МПа [12-14]. На первой ступени на железохромовом (среднетемпературном) катализаторе конвертируется большая часть монооксида углерода и на этой ступени температура повышается от 320 – 380°С на входе в аппарат и до 400-450°С - на выходе из него. Теплота реакции используется в котлах-утилизаторах для получения водяного пара. Вторую (низкотемпературную) стадию осуществляют на медьсодержащем катализаторе при 200 – 250°С, и поскольку здесь перерабатывается незначительное количество СО, температура в слое катализатора повышается всего на 15 – 20°С. Нижний температурный предел ограничен точкой росы (180 – 190°С в условиях работы рассматриваемых агрегатов), так как конденсация влаги на низкотемпературном катализаторе приводит, как правило, к его разрушению [14,17].

Необходимость применения двухстадийной схемы в действующих агрегатах связана с тем, что рабочая температура конвертируемой парогазовой смеси, подаваемой на первую ступень, лимитируется активностью железохромовых катализаторов (с уменьшением температуры каталитическая активность снижается). Использование только медьцинкалюминиевых катализаторов невозможно из-за их спекания и потери активности в ходе длительной эксплуатации при повышенных температурах (300 – 350 °C). На второй ступени снижение температуры перед подачей на медьсодержащие катализаторы, как уже указано выше, ограничено точкой росы для парогазовой смеси под давлением 3 МПа.

Организация процесса конверсии монооксида углерода в одну стадию возможна путем проведения реакции в реакторе с твердым мелкодисперсным катализатором [12].

В середине прошлого столетия на ряде заводов осуществлялась одноступенчатая конверсия монооксида углерода при 500 – 600°С с использованием высокотемпературного железомагниевого катализатора. При проведении процесса в этих условиях даже при большом расходе водяного пара в конвертированном газе остается 3–4% непрореагировавшего СО [18-20].

В настоящее время также ведутся разработки вариантов проведения процесса паровой конверсии СО в одну стадию, ибо аппаратурное оформление традиционного процесса паровой конверсии СО довольно громоздкое, так как используется большое количество катализатора. Компактная аппаратура особенно нужна при получении водорода для топливных элементов [9]. В качестве одного из вариантов предложено осуществлять паровую конверсию СО в одну стадию, обеспечивая непрерывный съем тепла путем обеспечения определенного температурного профиля вдоль слоя катализатора, например, в трубчатом аппарате с противоточным движением теплоносителя. Для указанного процесса, наряду с традиционными, могут быть использованы и катализаторы, в которых активные компоненты нанесены на подложки различной геометрической формы. Например, в качестве носителей заявлены монолиты, металлические соты, металлические пены, пластины, теплообменные платы для катализаторов на основе благородных металлов (Pt, Pd, Rh, Ir) в сочетании с легковосстанавливающимися оксидами таких металлов как Ge, Ti, V, Mn, а также  $Al_2O_3$ , SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, оксидами РЗЭ или цеолитами.

## КАТАЛИЗАТОРЫ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

В качестве основных компонентов катализаторов для конверсии монооксида углерода используют оксиды железа и меди. Кроме того, в состав катализатора вводят промотирующие добавки: соединения хрома, марганца, калия, свинца и другие [11,12-16].

Для железохромовых катализаторов, выпускаемых разными производителями, химический состав и методы их приготовления весьма близки, но для низкотемпературных катализаторов они существенно различаются. Содержание меди (в пересчете на CuO) меняется в пределах от 25 до 50 %.

В бывшем СССР низкотемпературные катализаторы выпускались под марками НТК-4 и НТК-8 [15]. Фирма АО «Алвиго» выпускает Al-Zn-Cu катализатор СНК-2 [20].

В промышленных катализаторах в исходном состоянии медь находится в виде оксида или соединений шпинельного вида. При восстановлении образуется значительное количество металлической меди. Найдены корреляции между каталитической активностью, дисперсностью металлической меди и величиной медной поверхности [21-25]. Было сделано предположение, что ответственной за каталитическую активность является нольвалентная медь в мелкодисперсном состоянии. Поэтому медь должна быть хорошо застабилизирована, чтобы не рекристаллизовываться во время эксплуатации. С этой целью в контакты вводятся стабилизирующие добавки. Высокой активностью обладают катализаторы, в которых размер кристаллов меди составляет (80-150)·10<sup>-8</sup> м [20-26].

Роль стабилизирующих добавок выполняют оксиды цинка, хрома, алюминия, магния, титана и др., хорошими стабилизаторами являются также соединения шпинельного типа; высокой устойчивостью обладает медь, входящая в состав твердого раствора со стабилизирующим компонентом. Необходимо, чтобы стабилизирующие добавки были устойчивы и не рекристаллизовывались в процессе конверсии.

В работах [9,27,28] исследованы различные модифицирующие добавки: Al к Cu-Zn соединению и Al, Mn, Cr, V, Fe, La к соединениям, содержащим только медь. Они направлены, в основном, на получение термостабильного катализатора. Авторы работы [28] провели сравнительные испытания катализаторов CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> со структурой шпинели и катализаторов Cu-Zn-Al, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Установлено, что CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> проявляет высокую активность и при температурах более 225°С его активность сравнима с активностью Cu-Zn-Al катализатора. Катализатор CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> оказался существенно менее активным и только при температуре более 300°С достигал активности Cu-Zn-Al катализатора. Катализатор  $Pt/Al_2O_3$  оказался наименее активным.

С этой точки зрения, наилучшей добавкой является оксид алюминия. Кроме того, при выборе добавок следует исходить из того, чтобы они связывали вредные примеси газа, защищая тем самым активный компонент от отравления. Такую роль в НТК играет ZnO, который поглощает соединения серы и хлора. Небольшие количества оксида хрома, помимо стабилизирующего действия, повышают прочность катализатора. Согласно [29,30], высокую удельную каталитическую активность при низкой температуре (200 – 250°C) в реакции конверсии оксида углерода проявляют смешанные хромиты меди, в которых в результате восстановления Cu(II) переходит в Cu(I), оставаясь в решетке шпинели, и высокая активность катализатора связывается с ионами Cu<sup>1+</sup>, находящимися в определенном координационном окружении.

Исследования каталитических свойств соединений со структурой шпинели – хромитов, ферритов, алюминатов меди и их твердых растворов в процессе паровой конверсии монооксида углерода показали их достаточно высокую каталитическую активность [29,30].

Методами ЭПР [31-34], ЭС [35-37], РФЭС [38] и ИКС [39-40] показано, что в медьсодержащих катализаторах, в зависимости от состава «материнских» соединений, условий приготовления и температуры прокаливания можно обнаружить, по крайней мере, 4 типа координационных сфер иона меди: для изолированных ионов координация изменяется от искаженной октаэдрической до октаэдрической; для линейных пар ионов – от плоскоквадратной до октаэдрической. В низкотемпературных образцах, по мере повышения содержания меди, данные ЭПР и ЭС свидетельствуют о появлении ассоциатов ионов меди с почти плоскоквадратным окружением кислородом, что говорит об образовании кластеров состава CuO<sub>x</sub> [31, 41].

Таким образом, медьсодержащий катализатор представляет анионно-модифицированный раствор ионов меди или других металлов, выступающих в роли активного компонента, в матрице соответствующих оксидов [46]. В условиях проведения процесса медная составляющая восстанавливается и образует на поверхности кластеры металлической меди, эпитаксиально связанные с фазой твердого раствора [36,37]. Причем, за счет взаимодействия с носителем оксидно-медный компонент не восстанавливается полностью до металла и участвует в окислительно-восстановительном цикле, где реакционная среда препятствует кристаллизации фазы металлической меди.

Следовательно, можно утверждать, что однозначных данных о том, что является активным компонентом катализатора, в литературе не имеется. Можно полагать, что и металлическая медь, и медь, находящаяся в решетке шпинели, вносят свой вклад в каталитическую активность.

## СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В ПРОИЗВОДСТВЕ АММИАКА

Анализ литературных данных показал, что на эксплуатационные свойства сложных многокомпонентных каталитических систем, которыми являются медьсодержащие оксидные катализаторы, существенное влияние оказывает способ приготовления [41-45]. Поскольку в процессе формирования катализатора наблюдаются значительные изменения в его фазовом составе, основная функция способа приготовления заключается в синтезе определенной химической структуры, проявляющей активность в той или иной реакции. В частности, методы получения медьсодержащих оксидных катализаторов ориентированы на формирование гомогенной фазы с равномерным распределением меди и цинка, из которой в условиях промышленной эксплуатации формируется активный компонент [45-47].

Производство катализаторов может быть организовано на основе различных методов [19,42,43], каждый из которых имеет свои преимущества и недостатки. При этом каждый катализатор отличается от других особенностями технологии синтеза и часто невозможно отнести его к тому или иному классу. В работе [40], в зависимости от метода приготовления выделяются три классических способа приготовления катализаторов – пропитка носителя соединениями активного компонента, соосаждение и смешение компонентов катализатора.

Соосажденные катализаторы характеризуются тем, что гомогенизация компонентов в них происходит под действием постороннего вещества – осадителя. Совместное осаждение, как метод синтеза, дает наилучшее взаимодействие между компонентами и наиболее воспроизводимые результаты, но в то же время является самым грязным в экологическом плане, так как в процессе синтеза катализатора неизбежно образуются значительные количества сточных вод. Например, технологический процесс получения катализатора СНК-2 включает в себя совместное осаждение раствора азотнокислых солей меди, цинка и алюминия раствором карбоната натрия при постоянных значениях pH и температуры осаждения, отмывку полученного осадка от нитрата натрия с последующей термообработкой [20].

Метод нанесения активного компонента на носитель характеризуется адсорбционным или слабым химическим взаимодействием носителя и активного компонента и не приводит к образованию объемной фазы. В результате этого можно получать контакты с низкой концентрацией активного компонента, что широко применяется в промышленности для синтеза катализаторов из дорогостоящего сырья. Известны нанесенные медьсодержащие катализаторы, в которых в качестве носителя обычно используются цинкалюминиевая шпинель [47,48], алюминаты кальция [49], алюмосиликатные соединения, активированный уголь [50], а также фосфат кальция [51].

Кроме указанных методов, в настоящее время известны попытки нетрадиционного синтеза медьсодержащих катализаторов, например, метод сплавления компонентов (медь, цинк, алюминий), причем алюминий частично удаляется при выщелачивании; получение медьцинкалюминиевых катализаторов путем быстрого испарения водных растворов солей в среднетемпературной плазме [52] с последующим таблетированием порошка.

Разработаны методы электрохимического синтеза в солевых расплавах каталитической системы нового класса для реакции конверсии СО водяным паром на базе композиции  $Mo_2C/Mo$ . Показано, что эта система, полученная при разряде карбонат-ионов на молибденовой подложке или при совместном восстановлении электроактивных частиц  $MoO_4^{2-}$  и  $CO_3^{2-}$ , имеет, по утверждению авторов, каталитическую активность выше на один или три порядка, соответственно, чем объемная фаза  $Mo_2C$  и промышленный катализатор Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [53,54]. Однако данный катализатор разработан для автомобильных топливных процессов и не предназначен для использования в агрегатах синтеза аммиака.

Отличительная особенность метода смешения компонентов катализатора состоит в том, что взаимодействие ингредиентов происходит непосредственно между собой и обусловлено химическим сродством исходных компонентов. Взаимодействие между ингредиентами в данном методе имеет типичный гетерогенный характер и осложнено диффузионными процессами с высокими градиентами по концентрации в слое реакции. Поэтому, даже в пределах одного метода, на активность катализатора может влиять очень большое число факторов, что ведет к невоспроизводимым результатам при переходе от лабораторного к промышленному синтезу катализатора.

Многие исследователи наиболее перспективным считают метод смешения ввиду того, что к катализаторам предъявляются повышенные требования по стабильности, устойчивости к ядам, механической прочности. Этим требованиям, в мере, удовлетворяют большей композиции, имеющие высокие концентрации активного компонента. Кроме того, метод смешения характеризуется относительной экологической чистотой, простотой технологического оформления и высокой производительностью [16,50]. Следует отметить, что большая часть катализаторов, внедряемых в последние годы в промышленность, относится именно к классу "смешанных" систем.

Дальнейшее развитие классических способов синтеза оксидных катализаторов в настоящее время реализуется в разработке и внедрении комбинированных методов, которые по технологическому построению аналогичны схемам получения смешанных катализаторов. К ним относятся схемы, в рамках которых можно выделить различные способы гомогенизации ингредиентов: химические, физические, механические. Химические методы позволяют получать соединения стехиометрического состава и достигать высоких степеней распределения активного компонента. Два других метода формируют соединения с высокой степенью искажений структуры, которые, в большинстве случаев, проявляют более высокую каталитическую активность. Таким образом, в рамках комбинированного метода возможно осуществлять гомогенизацию активного компонента химическим путем, когда взаимодействие обусловлено образованием труднорастворимых соединений, реакцией нейтрализации и др.; физическим, когда распределение активного компонента происходит в результате совместного осаждения, кристаллизации и др.; механическим путем - при интенсивном размоле, истирании. Совмещение различных приемов гомогенизации позволяет добиваться значительного повышения активности и селективности

В промышленности опробованы комбинированные методы «смешения-осаждения», «аммиачно-карбонатная технология» [47]. Сюда же можно отнести и катализаторы, полученные с использованием щавелевой кислоты (HTK-8) Так, алюмоцинкмедный катализатор состава CHM-1 можно получить двумя способами. Первым способом катализатор готовили смешением аммиачно-карбонатных растворов меди и цинка и гидроксида алюминия с последующим нагреванием смеси до температуры 65 – 85°С и перемешиванием до полного удаления аммиака. Далее полученную суспензию смешивали со щавелевой кислотой, затем сушили при температуре 80-110°С, прокаливали при 300 - 350°С и таблетировали. С помощью второго способа катализатор готовили смешением 60%-х растворов азотнокислых солей металлов со щавелевой кислотой при температуре 60 – 80°С. Полученную катализаторную массу подвергали термообработке, как и в первом случае, и далее формовали в таблетки [37]. Предложены катализаторы, в состав которых в качестве структурообразующего компонента входят алюминаты кальция (талюм), отличающиеся от медьцинк-алюминиевых композиций более высокими эксплуатационными параметрами [55].

Известен метод получения катализатора с использованием термического осаждения меди на носитель [59], где в качестве носителя использовали оксид алюминия, гидроксид алюминия, оксид магния, оксид цинка.

Использование механической активации в существующих технологиях является примером применения двух методов гомогенизации. В результате химической реакции достигается высокая степень распределения, а применение интенсивных механических воздействий приводит к формированию дефектной структуры с высокой концентрацией активных центров на поверхности и в объеме [56-58]. Катализаторы, полученные по механохимической технологии, можно подразделить на две группы: непосредственно механохимически синтезированные и полученные при использовании механохимической активации как одной из стадий традиционных методик приготовления.

Систематические исследования по применению механической активации для приготовления катализаторов выполнены в Ивановском химико-технологическом университете. В этих исследованиях решалась проблемы синтеза катализаторов на основе оксидов железа, меди, магния [59-67].

Механическая активация твердых тел, несмотря на имеющее место релаксационные явления, вызывает в них устойчивые изменения, особенно в структуре поверхностного слоя твердых частиц. Глубина разупорядочивания используется при этом для объяснения механической активации и связанной с этим повышенной реакционной способности. Касаясь приготовления катализаторов, подведенная энергия должна быть наиболее эффективно израсходована на проведение желаемого синтеза, чтобы требуемый фазовый состав был образован в необходимых соотношениях, а сам процесс протекал с достаточной скоростью.

Введение ПАВ в цинкхроммедную катализаторную массу, подвергнутую механохимической обработке, обусловливает увеличение размера поверхности по сравнению с образцами, обработанными в отсутствие ПАВ, и очень сильное – по сравнению с промышленными катализаторами. Кроме того, увеличивается термостойкость катализатора [68,69]. Использование механохимической технологии при приготовлении медьсодержащих катализаторов конверсии оксида углерода позволило существенно повысить их прочность и активность в этой реакции (табл. 1).

Таблица 1

Физико-химические и каталитические свойства цинкхроммедных образцов, полученных в условиях механохимической обработки и промышленным методом [68]

*Table 1.* Physical-chemical and catalytic properties of zinc-chromium-copper samples obtained with the mechanical-chemical treatment and industrial method

|   |                            |                             |                             |                                       |                             | Актив                        | ность          |                    |
|---|----------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|----------------|--------------------|
| Условия приготовления                   | S <sub>уд.</sub> ,<br>м²/г | Общая<br>порис-<br>тость, % | Средний<br>радиус<br>пор, Å | Механичес-<br>кая проч-<br>ность, МПа | Остаточ<br>держан<br>на вых | иное со-<br>иие СО<br>оде, % | Степени<br>щен | 5 превра-<br>ия, % |
|   |                            |                             |                             |                                       | 200°C                       | 240°C                        | 200°C          | 240°C              |
| Промышленный НТК-4                      | 45                         | 33,0                        | 61                          | 17,0                                  | 1,0                         | 0,4                          | 94,4           | 97,8               |
| Обработка в гомогенизато-<br>ре без ПАВ | 55                         | 37,0                        | 48                          | 20,0                                  | 0,4                         | 0,3                          | 97,8           | 98,3               |
| То же с добавкой ПАВ                    | 65                         | 45,0                        | 55                          | 30,0                                  | 0,3                         | 0,2                          | 98,3           | 98,9               |
| Коллоидная мельница с<br>ПАВ            | 65                         | 39,0                        | 44                          | 24,0                                  | 0,2                         | 0,1                          | 98,9           | 99,4               |

В работе [63] предложено проведение синтеза оксидов и катализаторов в контролируемых газовых средах путем механической обработки порошков металлов паро-аммиачно-кислородноуглекислотной смесью.

Таким образом, анализ литературных данных свидетельствует, что прогресс в области эксплуатационных характеристик катализаторов многие авторы связывают с совершенствованием их технологии приготовления. Однако, ближайшая перспектива развития технологии приготовления катализаторов связана с внедрением и разработкой новых, неординарных способов получения и сокращением стадийности процесса.

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОЦЕССА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ КОНВЕРСИИ СО

Практика эксплуатации крупнотоннажных агрегатов производства аммиака показала, что в процессе работы активность используемых катализаторов постоянно снижается. Особенно это имеет место в процессе конверсии оксида углерода, который проводится в две стадии: среднетемпературная и низкотемпературная. Катализаторы среднетемпературной конверсии СО работают достаточно стабильно. Активность же низкотемпературного катализатора с увеличением срока эксплуатации заметно уменьшается. В результате этого, остаточная концентрация монооксида углерода увеличивается от 0,2–0,3% до 0,5–0,6% и более. А каждая десятая доля процента непрореагировавшего оксида углерода эквивалентна потере мощности агрегата на 1,0-1,5%. Существенный вклад в дезактивацию низкотемпературного катализатора вносит его отравление каталитическими ядами, главным образом соединениями серы и хлора. Таким образом, основная проблема стадии низкотемпературной конверсии СО это поиск активного, стабильного, селективного катализатора с продолжительным сроком эксплуатации. Селективность низкотемпературного катализатора определяется его способностью подавлять реакции образования побочных органических продуктов: метанола, аммиака, аминов, альдегидов, формиатов. Наличие данных продуктов подтверждается хроматографическим анализом газовой фазы после низкотемпературного катализатора и технологического конденсата на выходе из сепараторов. Кроме того, выполненные термодинамические расчеты подтверждают возможность образования побочных продуктов на стадии низкотемпературной конверсии монооксида углерода. Расчеты химических равновесий позволяют оценить вероятность образования различных соединений в широком интервале температур и давлений. В производстве аммиака, на стадии конверсии оксида углерода водяным паром химические процессы протекают в газовой фазе, поэтому на базе термодинамических данных разработана программа расчета химического равновесия набора газовых реакций. Для описания материального баланса между участниками превращений с целью последующего моделирования термодинамики сложных равновесных систем использован метод матричной алгебры. Атомная матрица анализируемой системы включала как исходные компоненты газовой смеси, так и продукты реакции. Используя стехиометрическую матрицу, можно записать ряд реакций (табл. 2). Термодинамический анализ химических процессов, протекающих на стадии конверсии СО указывает на возможность образования аминов и формиатов путем непосредственного взаимодействия H<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> с CO и CO<sub>2</sub>.

Таблица 2

|    |  | <b>.</b>   |  | - /  |
|----|--|--|--|--|
| N⁰ | Реакции                                  | ∆rH <sub>т</sub> <sup>30 атм</sup> ,<br>кДж/моль | ∆rQ <sub>т</sub> <sup>30 атм</sup> ,<br>кДж/моль | К <sub>т</sub> <sup>30 атм</sup> ,<br>кДж/моль |
| 1  | CO+H <sub>2</sub> O=CO+H <sub>2</sub>    | -38,97   | -20,8  | 131,1  |
| 2  | $0,5N_2+1.5H_2=NH_3$                     | -50.53   | 7.26   | 0.18   |
| 3  | 2H <sub>2</sub> +CO+CH <sub>3</sub> OH   | -100.0   | 26.77  | 1.9.10-3                                       |
| 4  | $5H_2+N_2+4CO=2CO_2+2CH_3NH_2$           | -219.85  | -1.73  | 1.5  |
| 5  | H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> =HCOOH   | 8.02   | 70.6   | 6.5.10-8                                       |
| 6  | 2H <sub>2</sub> +2CO=HCOOCH <sub>3</sub> | -138.3   | 59.32  | 9.1.10-7                                       |

| ,       | Термодинамика реакции в процессе конверсии СО (t=240°C)             |
|---------|---|
| Table 2 | 2. Thermodynamics of reaction during the conversion of CO (t=240°C) |

Примечание: ΔrH<sub>т</sub><sup>30</sup>- изменение энтальпии соответствующей реакции при 513К и давлении 3,0 МПа; ΔrQ<sub>т</sub><sup>30</sup>-изменение энергии Гиббса при температуре 513К и давлении 3,0 МПа; К<sub>т</sub><sup>30</sup>- константа равновесия соответствующей реакции при температуре 513К и давлении 3,0 МПа;

Nore:  $\Delta r H_r^{30}$  - change in an enthalpy of appropriate reaction at 513 K and pressure of 3.0 MPa;  $\Delta r Q_r^{30}$  - change in Gibbs energy at 513 K and pressure of 3,0 MPa;  $K_r^{30}$  - equilibrium constant of appropriate reaction at 513 K and pressure of 3,0 MPa

Результаты термодинамических расчетов свидетельствуют, что, наряду с основной химической реакцией конверсии монооксида углерода водяным паром, возможно протекание побочных процессов. Равновесный состав газовой смеси был рассчитан исходя из условия минимума энергии Гиббса. Результаты расчета равновесного состава продуктов рассмотренных реакций свидетельствуют, что равновесная концентрация убывает в следующем порядке:

NH<sub>3</sub>>CH<sub>3</sub>OH>CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>>HCOOH>HCOOCH<sub>3</sub>

В качестве побочных соединений на низкотемпературном катализаторе, в основном, образуются аммиак и метанол, которые при достаточном охлаждении, в большей степени, переходят в конденсат, а несконденсированная часть остается в газе, поступающем на стадию очистки от СО (рис. 1). При этом содержание аммиака в конденсате может достигать 62 %, а в газовой фазе после конденсации 71 % от общего содержания примесей, количество метанола составляет, соответственно, 27 и 36 %. На долю аминов и формиатов остается 0,5-1,5 %.

Метанол образуется в результате взаимодействия оксида и диоксида углерода с водородом. В литературе показано, что муравьиная кислота может появляться при окислении метанола на медьсодержащих катализаторах. Кроме того, существует еще один вариант этого процесса. Это образование метилформиата путем дегидрирования метанола. Образующийся на катализаторе НТК метанол вступает в реакцию с содержащимся в технологическом газе аммиакатом с образованием простых аминов.



Рис. Содержание примесеи в газовои фазе (a) и конденсате (б) в системе крупного агрегата синтеза аммиака:  $1 - NH_3$ ;  $2 - CH_3OH$ ; 3 - формиаты; 4 - аминыFig.. The impurity content in a gas phase (a) and in a condensate (b) in a system of large unit of ammonia synthesis:  $1 - NH_3$ ;  $2 - CH_3OH$ ; 3 - formates, 4 - amines

Таким образом, в настоящее время одним из важнейших направлений совершенствования низкотемпературных катализаторов конверсии СО является повышение их селективности. Известно, что для снижения выхода метанола в процессе конверсии могут быть использованы катализаторы, содержащие добавки оксидов щелочных металлов [70,71]. В работе исследовано влияние добавок CsNO<sub>3</sub> и CsCOOH, вводимых на разных стадиях приготовления катализатора низкотемпературной конверсии оксида углерода водяным паром в водород на его каталитические и физикохимические свойства. Образцы Cu-Zn-Al катализатора готовили осаждением из растворов нитратных солей сульфидом натрия с последующим добавлением порошкообразного у-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Показано, что добавки 1 % Cs в виде нитратов или формиата позволяют снизить активность катализатора в реакции образования метанола в 2,5 – 3 раза.

Метод механохимического синтеза позволяет использовать различные источники сырья, сократить стадийность производства и повысить его экологичность за счет снижения количества использованной воды.

Поскольку непосредственный механохимический синтез (МХС) катализаторов из оксидов металлов затруднен и является непригодным для промышленного использования, необходимо исследовать МХС катализатора через промежуточные соединения меди и цинка [71]. Установлено, что при твердофазном взаимодействии оксидов меди и цинка с карбонатом аммония протекает синтез кристаллических соединений углекислых аммиакатов металлов:

 $CuO+(NH_4)_2CO_3 \rightarrow CuCO_3 \cdot 2NH_3+H_2O_3$ 

 $ZnO+(NH_4)_2CO_3 \rightarrow ZnCO_3 \cdot NH_3 + H_2O+NH_3$ 

В условиях механической активации часть карбонатов аммония разлагается:

 $(NH_4)_2CO_3 = CO_2 + 2NH_3 + H_2$ 

Термическая обработка системы, состоя-

щей из аммиакатов меди и цинка, приводит к образованию смеси индивидуальных оксидов меди и цинка, обладающих низкой каталитической активностью. Поэтому на втором этапе стадии смешения систему подвергают гидротермальной обработке при температуре 60–100 °C. При этом происходит постоянное удаление аммиаката и углекислого газа, разрушение аммиакатов и образование гидроксокарбонатного соединения меди и цинка со структурой природного минерала аурихальцита:

 $5CuCO_3 \cdot 2NH_3 + 5ZnCO_3 \cdot NH_3 + 6H_2O \rightarrow$ 

 $\rightarrow (CuZn)_5(CO_3)(OH)_6+15NH_3+8CO_2+2.5O_2$ 

Таким образом, синтез двойных солей гидроксокарбонатов меди и цинка при взаимодействии оксидов металлов с карбонатом аммония реализуется в два этапа. На первом происходит образование аммиакатов меди и цинка, на втором – в ходе процесса МХС углекислые аммиакаты меди и цинка при обработке паром образуют аурихальцит. При этом возможна также гидратация  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и его взаимодействие с гидроксокарбонатом меди и цинка.

Термолиз полученного гидроксокарбонатного соединения приводит к формированию высокодисперсной оксидной композиции с распределением ионов меди в виде двухмерных кластерных образований, находящихся в структуре оксида цинка. Исследование процесса разложения гидроксокарбоната меди и цинка с помощью методов термогравиметрического анализа и ИКспектроскопии показывает, что процесс протекает в две стадии с выделением  $CO_2$  и  $H_2O$  и завершается при 400 °C:

 $(CuZn)_5(CO_3)_2(OH)_6+\gamma-Al_2O_3+Me_2O_3+2.5O_2 \rightarrow 5CuO\cdot5ZnO\cdot \gamma-Al_2O_3\cdot Me_2O_3+2CO_2+3H_2O,$ где Me\_2O\_3 – La\_2O\_3, CeO\_2 или Sm\_2O\_3.

Таблица З

Влияние промотирующих добавок на активность и селективность катализаторов *Table 3.* Effect of promoting additives on the activity and selectivity of catalysts

| There of Enters of Promoting additions on the activity and sciences of catalysis      |                      |  |          |         |  |
|---|----------------------|--|----------|---------|--|
|   | Активность           | Содержание примесей в конденсате, мг/л |          |         |  |
|   | Константа            |  |          |         |  |
| Cociab, 70  | скорости,            | спирты                                 | формиаты | ацетаты |  |
|   | см <sup>3</sup> /г·с |  |          |         |  |
| 1.CuO-52;ZnO-32;Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -16                                    | 53.7                 | 17.2                                   | 1.64     | 1.07    |  |
| 2. CuO-42;ZnO-42;Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15;La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1 | 54.7                 | 3.44                                   | 1.13     | 0.88    |  |
| 3. CuO-42;ZnO-42;Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15;CeO <sub>2</sub> -1               | 55.4                 | 2.51                                   | 1.34     | 0.77    |  |
| 4. CuO-42;ZnO-42;Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -15;Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -1 | 56.25                | 2.02                                   | 1.02     | 0.73    |  |

Результаты испытаний образцов с добавками лантаноидов показали, что их введение практически не влияет на величину каталитической активности, которая оценивалась по величине константы скорости реакции конверсии СО и находится в пределах 53,7-56,5 см<sup>3</sup>/г·с (табл. 3). Анализ экспериментальных данных позволяет также заключить, что введение в состав Al-Zn-Cu систему оксидов лантана, церия и самария позволяет уменьшить содержание нежелательных органических примесей в конденсате в 5-6 раз. Значительное увеличение селективности наблюдается и при введении в состав катализатора оксидов щелочных металлов [73].

## выводы

На основании рассмотренных в обзоре исследований можно утверждать, что увеличение единичной мощности агрегатов синтеза аммиака, снижения их энергоемкости, модернизация технологий потребует разработки новых, более совершенных катализаторов производства аммиака. Показана важная роль и значение стадии низкотемпературной конверсии СО в производстве аммиака. Наиболее перспективными катализаторами для процесса низкотемпературной конверсии СО являются промотированные Cu-Zn-Al катализаторы. Установлено существенное влияние способа приготовления на физико-химические характеристики катализаторов низкотемпературной конверсии оксида углерода. Показана перспективность использования аммиачно-карбонатной технологии в сочетании с механохимической активацией для производства медьсодержащих контактов. Сделан вывод о необходимости повышения селективности катализатора за счет введения промотирующих добавок в виде оксидов щелочных металлов и соединений лантаноидов.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Аналитический бюллетень. Химическое производство: тенденции и прогнозы. М.: РИА Новости. 2010. № 1. С. 1 – 15; Analytical Bulletin. Chemical production: trends and forecasts. M.: RIA Novosti. 2010. N 1. P. 1 – 15 (in Russian).
- Производство аммиака. / Под ред. В.П. Семенова. М.: Химия. 1985. 168 с.; Production of ammonia. / Ed. Semenov V.P. M.: Khimiya.
- 1985. 168 р. (in Russian).
  3. Алейнов Д.П. // Хим. пром. сегодня. 2005. № 9. С. 3 15; Aleiynov D.P. // Khim. Prom. Segodnya. 2005. N 9. P. 3 – 15 (in Russian).
- 4. **Петров Л.А.** // Катализ в промышленности. 2001. № 2. С. 4 8;
- Petrov L.A. // Catalyzis in Industry. 2001. N 6. P. 41–45.
- Путилов А.В. // Химия и рынок. 2001. № 6. С. 41 45;
   Putilov A.V. // Khimiya i rynok. 2001. N 6. P. 41 45 (in Russian).
- Пармон В.Н. // Химия в интересах устойчивого развития. 2000. Т. 8. № 4. С. 555;
   Parmon V.N. // Khimiya v interesakh ustoiychivogo razvitiya. 2000. V. 8. N 4. P. 555 (in Russian).
- Молчанов В.В., Буянов Р.А. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 5. С. 476 – 492;
   Molchanov V.V., Buyanov R.A. // Uspekhi khimii. 2000. V. 69. N 5. P. 476 – 492 (in Russian).
- Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск: Наука. 1983. 263 с.; Dzisko V.A. Fundamentals of catalyst preparation. Novosibirsk.: Nauka. 1983. 263 р. (in Russian).
- 9. Баронская Н.А. Минюкова Т.П., Хасин А.А., Юрьева Т.М., Пармон В.Н. // Успехи химии. 2010. Т. 79. № 11. С. 1112 1133;

Baronskaya N.A. Minyukova T.P., Khasin A.A., Yuryeva T.M., Parmon V.N. // Uspekhi khimii. 2010. V. 79. N 11. P. 1112 – 1133 (in Russian).

- Очистка технологических газов. / Под ред. Т.А. Семеновой, И.Л. Лейтеса. М.: Химия. 1977. 487 с.; Purification of technological gases. / Ed. Semenova T.A., Leiytes. I.L. M.: Khimiya. 1977. 487 p. (in Russian).
- Семенов В.П., Семенова Т.А. Производство аммиака по энерготехнологической схеме. М.: НИИТЭХИМ. 1979. 80 с.;
   Semenov V.P., Semenova T.A. Ammonia production on energy-technological scheme. М.: NIITEKHIM. 1979. 80 р.
- Овсиенко О.Л., Овсиенко П.В., Черепнова А.В. // Катализ в промышленности. 2002. № 6. С. 41–45;
   Ovsienko O.L., Ovsiyenko P.V., Cherepnova A.V. // Kataliz v promyshlennosti. 2002. N 6. P. 41–45 (in Russian).

(in Russian).

- Семенова Т.А., Семенов В.П., Алексеев А.М. Катализаторы аммиачного производства. М.: НИИТЭХИМ. 1979. 88 с.
   Semenova T.A. Semenov V.P., Alekseev A.M. The catalysts of ammonia production. М.: NIITEKHIM. 1979. 88 р.
- (in Russian).
  14. Справочник азотчика. М.: Химия. 1986. 512 с.; Reference book of azotchik. М.: Khimiya. 1986. 512 р. (in Russian).
- Справочное руководство по катализаторам для производства аммиака и водорода. / Под ред. В.П. Семенова. Л.: Химия. 1973. 148 с.; Reference Guide on catalysts for the production of ammonia and hydrogen. / Ed. Semenov V.P. L.: Khimiya. 1973. 148 p. (in Russian).
- Технология катализаторов. / Под ред. И.П. Мухленова. Л.: Химия. 1979. 328 с.; Technology of catalysts. / Ed. Mukhlenov. I.P. L.: Khimiya. 1979. 328 p. (in Russian).
- 17. Алексеев А.М., Михайлова Н.П., Бесков В.С. // Хим. пром. 1995. № 2. С. 99 –103; Alekseev А.М., Mikhaiylova N.P., Beskov V.S. // Khim. Promysh. 1995. № 2. Р. 99 –103 (in Russia).
- Комова З.В. // Катализ в промышленности. 2003. № 2. с. 89–95;
- **Komova Z.V.** // Kataliz v promyshlennosti. 2003. N 2. P. 89–95 (in Russian).
- Справочник азотчика: физико-химические свойства газов и жидкостей. Производство технологических газов. Синтез аммиака. 2-е изд. перераб. М.: Химия. 1986. 512 с.; Handbook of Azotchik: Physical and chemical properties of gases and liquids. Production of technological gases. Ammonia synthesis. M.: Khimiya. 1986. 512 p. (in Russian).
- Калинченко Ф.В., Данилова Л.Г. // Катализ в промышленности. 2005. № 3. С. 41 43;
   Kalinchenko F.V., Danilova L.G. // Kataliz v promyshlennosti. 2005. № 1. Р. 41 43 (in Russian).
- Фурмер Ю.В. Очистка газов от сернистых соединений. М.: НИИТЭХИМ. 1976. 31 с.;
   Furmer Yu.V. Purification of gases from sulfur compounds. M.: NIITEKHIM. 1976. 31 р. (in Russian).
- 22. Uchicla H., Oba M., Ysogal N. // Bull. Chem. Soc. Yap. 168. V. 41. N 2. P. 479 485.
- Volter Y., Berndt H., Lietz G. // Chemischetechnik. 1976.
   V. 28. N 10. P. 606 610.
- Ray N., Nath H., Sorkar D. // Technology. 1972. V. 9. N 4. P. 305 – 309.
- Campbell Y., Ynd. End. // Chem. Proc. Des. Devel. 1979.
   V. 9. N 4. P. 588 595.
- 26. Goodmann D.R. // Chem. End. 1980. V. 87. N 353. P. 91 94.
- 27. Campbell C.T., Daube K.A. Y. // Catal. 1987. V. 104. P. 109.
- 28. Tanaka Y., Utaka T., Kikuchc R. // Appl. Catalysis. A: 1998. № 169. P. 291 298.

- Юрьева Т.М., Боресков Г.К., Грувер В.Ш. // Кинетика и катализ. 1969. № 10. С. 294 – 296;
   Yuryeva T.M., Boreskov G.K., Gruver V.Sh. // Kinetika i Kataliz. 1969. N 10. P. 294 – 296 (in Russian).
- 30. Юрьева Т.М., Боресков Г.К., Полонский В.В. // Кинетика и катализ. 1971. № 12. С. 140 143; Yuryeva Т.М., Boreskov G.K., Polonskiy V.V. // Kinetika i Kataliz. 1971. N 12. P. 140 – 143 (in Russian).
- 31. Максимов Н.Г., Чигрина В.А., Боресков Г.К. // Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. № 2. С. 446 – 453; Maksimov N.G., Chigrina V.A., Boreskov G.K. // Kinetika i Kataliz. 1972. V. 13. N 2. P. 446 – 453 (in Russian).
- Кузнецова Л.И., Кетчик С.В., Минюкова Т.П. // В сб. Материалы III всесоюзной конф. по механизму каталитических реакций. Гетерогенный катализ. Новосибирск. 1982. С 181 – 184;

**Kuznetsova L.I., Ketchik S.V., MinyukovaT.P.** // Proceedings of III All Russia Conf. on the Mechanism of Catalytic Reactions. Novosibirsk. 1982. P. 181–184 (in Russian).

- 33. Бельская О.Ф., Скурко С.А. // Изв. АН БССР. Сер. хим. 1977. № 5. С. 18 – 22; BelskayaO.F. Skurko S.A. // Izv. AN BSSR. Ser. khim. 1977. N 5. P. 18 – 22 (in Russian).
- 34. **Ketchik C.V.** // Kinet. Catall. Lett. 1982. V. 19. N 3-4. P. 345 149.
- 35. Шинкаренко В.Т., Ануфриенко В.Ф., Боресков Г.К. // Докл. АН СССР. 1975. Т. 223. № 2. С. 410 – 413; Shinkarenko V.T., Anufriyenko V.F., Boreskov G.K. // DAN USSR. 1975. V. 223. N 2. Р. 410 –413 (in Russian).
- 36. Шинкаренко В.Т., Ануфриенко В.Ф.// Ж. теор. и эксп. хим. 1976. Т. 12. № 2. С. 270 – 274; Shinkarenko V.T., Anufriyenko V.F. // Zhurn. Teoret. Exp. Khimii. 1976. V. 12. N 2. P. 270 – 274 (in Russian).
- Анохина А.С., Соболевская В.С., Черкасов Г.П. // Сб. Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1984. С. 67 – 72; Anokhina A.S., Sobolevskaya V.S., Cherkasov G.P. // Collection: Problems of Kinetiki i Kataliza.. Ivanovo. 1984. P. 67 - 72 (in Russian).
- 38. Ждан П.А., Боресков Г.К. //Докл. АН СССР. 1975. Т. 224. № 6. С. 1348 – 1352;
  Zhdan P.A., Boreskov G.K. // DAN USSR. 1975. V. 224. N 6. P. 1348 – 1352 (in Russian).
- 39. Лохов Ю.А., Давыдов А.А. Изучение состояния переходных металлов на поверхности оксидных катализаторов методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул тестов окисей углерода и азота. Кинетические превращения углеводородов. Иркутск. 1980. С. 36 – 41;

**Lokhov Yu.A., Davydov A.A.** Study of the state of transition metals on the surface of oxide catalysts by IR spectroscopy adsorbed molecules of tests of carbon oxides and nitrogen. The kinetic conversions of hydrocarbons. Irkutsk. 1980. P. 36 - 41 (in Russian).

 40. Давыдов А.А. // Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. № 1. С. 157 – 167;
 Davydov А.А. // Kinetika i Kataliz. 1985. V. 26. N 1.

P. 157–167 (in Russian).
41. Максимов Н.Г., Ануфриенко В.Ф. // Докл. АН СССР.

- 1976. T. 228. №6. C. 1391 1394;
   Maksimov N.G., Anufriyenko V.F. // DAN USSR. 1976.
   V. 228. N 6. P. 1391 1394 (in Russian).
- Смирнов Н.Н., Новиков Е.Н., Ильин А.П. Сб. Вопросы кинетики и катализа. Иваново. ИХТИ. 1987. С. 17 – 21;
   Smirnov N.N., Novikov E.N., Ilyin A.P. Collection: kinetika i kataliz. Ivanovo. IKhTI. 1984. P. 67 – 72 (in Russian).
- Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Широков Ю.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. Вып. 9. С. 61 – 64;

Smirnov N.N., Ilyin A.P., Shirokov Yu.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.1990. V. 33. N 9. P. 61-64 (in Russian).

- 44. **Connor M.F.** // Z. Narurforsch. 1974. V. 29. N 3-4. P. 202 205.
- 45. Campbell Y.S..Marschall Y.W.// Nitrogen. 1976. N 3. P. 33 39.
- 46. Анохина А.С., Черкасов Г.П., Семенова Т.А. // Хим. пром. 1978. № 4. С. 286 – 288; Anokhina A.S., Cherkasov G.P., Semenova Т.А. // Khim. Promysh. 1978. N 4. P. 286 – 288 (in Russia).
- 47. Голосман Е.З., Нечуговский А.И. // Хим. пром. 1994.
   № 5. С. 39 44;
   Golosman E.Z., Nechugovskiy А.I. // Khim. Promysh..
- 1994. N 5. P. 39–44 (in Russian). **Bridgewater A.** // Applied. Catal. 1986. V. 28. N 1-2. P. 241 253.
- 49. Голосман Е.З. // Хим. пром. 1986. № 7. С. 387 392;
- **Golosman E.Z.** // Khim. Promysh. 1986. N 7. P. 387 392 (in Russian).
- Дзисько В.А. Физико-химические основы синтеза оксидных катализаторов. Новосибирск. Наука. 1978. 384 с.; Dzisko V.A. Physico-chemical bases of the synthesis of oxide catalysts. Novosibirsk. Nauka. 1978. 384 p (in Russian).
- Новиков А.А., Набоких А.В. В сб. Физико-химические основы синтеза метанола «Метанол -3». М.: Наука. 1986. С. 62 – 64; Novikov А.А., Nabokikh A.V. Collection: Physico-chemical

fundamentals of the methanol synthesis «Methanol -3». M: Nauka. 1986. P. 62 - 64 (in Russian).

- 52. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов. Новосибирск. СО РАН. 2011. 262 с; Pakhomov N.A. Scientific fundamentals of preparation of the catalysts. Novosibirsk. Sibirian branch of RAS. 2011. 262 p (in Russian).
- 53. Дубровский А.Р., Кузнецов С.А., Рябов Е.В. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 4. С. 620 – 625; Dubrovskiy A.R., Kuznetsov S.A., Ryabov E.V.// Kinetika i Kataliz. 2008. V. 49. N 4. P. 620 – 625 (in Russian).
- 54. Дубровский А.Р. // Доклады академии наук. 2008. Т. 421. № 6. С. 769 – 772;
   Dubrovskiy A.R. // DAN RAS. 2008. V. 421. N 6. Р. 769 – 772 (in Russian).
- 55. Дзисько В.А. // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. № 1. С. 257 – 263;
  Dzis'koV.A. // Kinetika i Kataliz. 1980. V. 21. N 1. P. 257 – 263 (in Russian).
- 56. Буянов Р.А. // Сиб. хим. журн. 1991. № 1. С. 5 14; Buyanov R.A. // Sib. Khim. Zhurn. 1991. № 1. Р. 5 –14 (in Russian).
- 57. Буянов Р.А., Молчанов Н.Н. // Хим. пром. 1996. № 3. С. 151 – 159; Виуапоv R.A., Molchanov N.N. // Khim. Promyshlennost.

**Buyanov K.A., Molenanov N.N.** // Kinin. Promysmennost. 1996. N 3. P. 151 – 159 (in Russian).

58. Бутягин П.Ю. // Кинетика и катализ. 1987. Т. 28. № 1. С. 5;

**Butyagin P.Yu.** // Kinetika i Kataliz. 1987. V. 28. N 1. P. 5 (in Russian).

- Смирнов Н.Н., Смирнова Л.Б., Хоменкова О.А. Сб. Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1987. С. 62 – 66; Smirnov N.N., Smirnova L.B., Khomenkova O.A. Collection: Problems of Kinetiki i Kataliza. Ivanovo. 1987. P. 62 – 66 (in Russian).
- 60. Смирнов Н.Н., Комаров Ю.М., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Вып. 7. С. 48 52;

Smirnov N.N., Komarov Yu.M., Ilyin A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. N 7. P. 48–52 (in Russian)

- Ильин А.А., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Вып. 5. С. 42 – 45; Ilyin A.A., Smirnov N.N., Ilyin A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. N 5. P. 42–45 (in Russian).
- 62. Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Широков Ю.Г. Сб. Научные основы приготовления катализаторов. Иваново. 2008. С. 44 – 65; Smirnov N.N., Ilyin A.P., Shirokov Yu.G. Collection:

Scientific fundamentals of preparation of the catalysts. Ivanovo. 2008. P. 44 – 65 (in Russian).

63. Комаров Ю.М., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. Механохимический синтез оксидных катализаторов для низкотемпературной конверсии монооксида углерода // Lap Lambert Academic Publishing. 2012. 125 с.;

Komarov Yu.M., Ilyin A.P., Smirnov N.N. Mechanicalchemical synthesis of oxide catalysts for low temperature conversion of carbon monoxide // Lap Lambert Academic Publishing. 2012. 125 p. (in Russian).

- 64. Ильин А.П., Комаров Ю.М., Бабайкин Д.В., Ильин А.А., Смирнов Н.Н. Патент РФ № 2457028. 2012; Ilyin A.P., Komarov Yu.M., Babaiykin D.V. Ilyin A.A., Smirnov N.N. RF Patent N 2457028. 2012 (in Russian).
- 65. Ильин А.П., Ильин А.А., Комаров Ю.М., Смирнов Н.Н. Патент РФ №2358804. 2009; Пуіп А.Р., Пуіп А.А., Komarov Y.M., Smirnov N.N. RF

Patent N 2358804. 2009. (in Russian).
66. Ильин А.П., Комаров Ю.М., Гордина Н.Е. Патент РФ №2306176. 2007;

Ilyin A.P., Komarov Yu.M., Gordina N.E. RF Patent N 2306176. 2007 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра технологии неорганических веществ

- 67. Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Широков Ю.Г., Низов Г.А., Хоменкова О.П. А.С. СССР №1524920. 1989; Ilyin A.P., Smirnov N.N., Shirokov Yu.G., Nizov G.A., Khomenkova O.P. USSR Inventor's certificate N 1524920. 1989. (in Russian).
- Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. Новосибирск. Наука. 1983. 260 с.;
   Dzis'ko V.A. Fundamentals of catalyst preparation. Novosibirsk: Nauka. 1983. 260 p. (in Russian).
- Кочетков С.П., Широков Ю.Г. // ЖПХ. 1978. Т. 51. № 2. С. 97 – 104;
   Косhetkov S.P., Shirokov Yu.G. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1978. V. 51. N 2. P. 97 – 104 (in Russian).
- 70. Сидоренко Л.П., Алексеева Т.Н., Овсиенко О.Л. III Украинская научно-техническая конференция по катализу. Славяногорск. 2002. С. 256;
   Sidorenko L.P., Alexeeva T.N., Ovsiyenko O.L. III Ukrainian Scientific-Technical Conference on Catalysis. Slavyanogorsk. 2002. P. 256 (in Russian).
- 71. Овсиенко О.Л. // Катализ в промышленности. 2011. № 6. С. 60 66; Ovsivenko O.I. // Kataliz v Promyshlennosti 2011. N.6.

**Ovsiyenko O.L.** // Kataliz v Promyshlennosti. 2011. N 6. P. 60 – 66 (in Russian).

- Ильин А.А., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 39 – 42; Ilyin А.А., Smirnov N.N., Ilyin А.Р. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 11. P. 39–42 (in Russian).
- 73. Комаров Ю.М., Ильин А.А., Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Бабайкин Д.В. // ЖПХ. 2013. № 1. С 31 – 35; Котагоv Yu.M., Ilyin А.А., Smirnov N.N., Ilyin А.Р., Babaiykin D.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2013. N 1. P. 31-35 (in Russian).

T 56 (12)

# ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

УДК 547.791.8

# В.С. Васин, Т.Ю. Колдаева, В.П. Перевалов

# ОСОБЕННОСТИ ДИАЗОТИРОВАНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ 6-АМИНО-2-(2-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-7-ХЛОР-2Н-БЕНЗОТРИАЗОЛ-4-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева) e-mail: vasin2258@yandex.ru

Изучены особенности диазотирования производных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2Н-бензотриазол-4-карбоновой кислоты. Путем дальнейших превращений синтезированных диазосоединений получены новые производные 2-(2-гидроксифенил)-2Hбензотриазол-4-карбоновой кислоты.

Ключевые слова: 2-(2-гидроксифенил)-2Н-бензотриазол-4-карбоновая кислота, диазотирование, нитрование, превращения диазосоединений

Замещенные 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2Н-бензотриазол-4-карбоновой кислоты обладают физико-химическими свойствами, обусловливающими возможность их практического применения. В частности, наличие внутримолекулярной водородной связи (ВМВС) между о-гидроксилом фенильного ядра и азольным фрагментом в ряде случаев придает им свойства УФ-абсорберов и светостабилизаторов [1]. Сила ВМВС в значительной степени изменяется при введении различных заместителей, что влияет на длины волн поглощения и испускания [2]. Кроме того, замещенные 2-(2-гидроксифенил)-2Н-бензотриазола обладают свойствами лигандов [3], а наличие карбоксильной группы в положении 4 гетероароматического фрагмента, как показано для аналогичных соединений ряда нафталина, способствует образованию дополнительной связи с металлом, что приводит к существенному изменению их электронных спектров поглощения и увеличивает прочность координационных соединений [4]. Данное свойство обусловливает интерес к подобным соединениям как к потенциальным оптическим сенсорам на катионы металлов [5].

С целью расширения ряда производных 2-(2-гидроксифенил)-2*H*-бензотриазол-4-карбоновой кислоты нами были исследованы особенности диазотирования 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (1), которую получали согласно методике, описанной в [6, 7]. Диазотирование соединения 1 проводили добавлением концентрированного раствора NaNO<sub>2</sub> к его суспензии в AcOH, содержащей необходимое количество концентрированной HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Полученные диазосоединения 2–4 кипятили в EtOH в присутствии NaOH с целью замещения диазогруппы на водород и получения соединений 5–7.



Ранее было показано, что при диазотировании 6-амино-2-фенил-7-хлор-2H-бензотриазол-4-карбоновой кислоты избытком NaNO<sub>2</sub> в присутствии H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> при повышенной температуре происходит также замещение карбоксильной группы на нитрогруппу [8]. Это обусловило использование аналогичных жестких условий при диазотировании соединения **1** с целью изучения их влияния на строение конечных продуктов.

Было установлено, что на строение продуктов реакции влияют не только количество NaNO<sub>2</sub> и температура, но и используемая минеральная кислота. Так, при добавлении 20 экв. NaNO<sub>2</sub> и проведении процесса при повышенной температуре, помимо диазотирования происходит нитрование 2-гидроксифенильного фрагмента молекулы. При этом использование HCl приводит к получению мононитросоединения 3, в то время как в присутствии  $H_2SO_4$  происходит введение в молекулу сразу двух нитрогрупп (соединение 4).

В связи с подвижностью атома хлора, обусловленной влиянием диазониевой группы и триазольного фрагмента в первоначально образующейся соли диазония **1а**, нам не удалось получить диазосоединение в виде внутренней соли. Во всех случаях хлор замещается на гидроксигруппу с последующим таутомерным превращением продукта замещения в хинондиазид.



Отдельное внимание было уделено особенностям диазотирования 6-амино-2-(5-амино-2гидроксифенил)-7-хлор-2Н-бензотриазол-4-карбоновой кислоты (8) [6], содержащей аминогруппы в бензотриазольном и фенильном фрагментах. Благодаря различию в основности этих аминогрупп удалось провести селективное диазотирование и последующее азосочетание образовавшегося диазосоединения с резорцином, получив при этом моноазосоединение 10.

Диазотирование соединения **8** проводили при 5°C в ацетоне, в то время как азосочетание вели при кипении реакционной массы. Данные ИК, LC/MS и спектров ЯМР <sup>1</sup>Н показали, что в данных условиях диазотированию подвергается только аминогруппа, расположенная в фенильном фрагменте, а заместители бензотриазольного цикла не претерпевают никаких изменений. Полученные соединения были охарактеризованы температурами плавления, данными элементного анализа, а также LC/MS, ИК, ЯМР <sup>1</sup>Н и электронных спектров.



#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль за ходом реакции и индивидуальностью получаемых соединений осуществляли с помощью TCX на пластинах Sorbfil (силикагель СТХ-1А, УФ-254). Инфракрасные спектры поглощения твердых соединений регистрировали на спектрометре «Specord M80» в вазелиновом масле. Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре «Specord M400» в этаноле. Измерения температуры плавления полученных веществ проводили на приборе для определения температуры плавления ПТП-М. Спектры ЯМР зарегистрированы на приборе «Bruker AM-300», с рабочей частотой 300 МГц, в ДМСО-d<sub>6</sub>, внутренний стандарт ТМС. Спектры LC/MS получены на спектрометре Surveyor MSO, жидкостную хроматографию проводили на колонке «Phenomenex Onyx Monolithic C18» 25×4.6 мм, в качестве подвижной фазы применяли элюент (0.1% раствор муравьиной кислоты – ацетонитрил), скорость выхода из колонки – 1.5 мл/мин, метод ионизации -АРСІ. Элементный анализ выполнен на приборе Vario Micro Cube Elementar CHNS, Тсожж = 1150 °C, Твосст = 850 °C, режим Graphite 120 sec.

**2-(2-Гидроксифенил)-6-диазо-7-оксо-6,7дигидро-2***H***-бензотриазол-4-карбоновая кислота (2). К суспензии 1.88 г (6.17 ммоль) бензотриазола 1 в 30 мл АсОН и 10 мл конц. HCl прибавляли по каплям раствор 0.50 г (7.25 ммоль) NaNO<sub>2</sub> в 3 мл воды. Реакционную массу перемешивали 1 ч, затем нагрели до 50°С и выдерживали еще 1.5 ч. Образовавшуюся суспензию охлаждали до комнатной температуры, осадок отфильтровывали и**  сушили под вакуумом. Получали диазосоединение в виде твердого вещества бежевого цвета с выходом 82%. Т. пл. 252-254 °C (разл.). ИК спектр: v, см<sup>-1</sup>: 2145 (C=N<sup>+</sup>=N<sup>-</sup>); 1685, 1640 (C=O). ЭСП:  $\lambda_{\text{max}}$ , нм (є): 328 (20510). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н:  $\delta$ , м. д., (J, Гц): 7.03 (1H, д.т, <sup>3</sup>J = 7.7, <sup>4</sup>J = 1.3, H-5'); 7.14 (1H, д.д., <sup>3</sup>J = 7.7, <sup>4</sup>J = 1.3, H-3'); 7.43 (1H, д.т, <sup>3</sup>J = 7.7, <sup>4</sup>J = 1.3, H-4'); 7.71 (1H, д.д., <sup>3</sup>J = 7.7, <sup>4</sup>J = 1.3, H-6'); 8.44 (1H, с, H-5); 10.52 (1H, уш.с, OH); 12.80 (1H, уш.с, СООН). Элементный анализ: C<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub>. Найдено, %: C 52.32; H 2.40; N 23.49. Вычислено, %: C 52.53; H 2.37; N 23.56.

7-Гидрокси-2-(2-гидроксифенил)-2Н-бензотриазол-4-карбоновая кислота (5). К нагретой до кипения суспензии 1.23 г (4.14 ммоль) диазосоединения 2 в 35 мл ЕtOH прибавили раствор 4.00 г (0.1 моль) NaOH в 10 мл воды. Реакционную массу перемешивали 2 ч, затем охлаждали и подкисляли 5% HCl до pH 6. Выпавший осадок отфильтровывали. После экстракции EtOH в аппарате Сокслета растворитель упаривали и получали твердое вещество бежевого цвета с выходом 52%. Т. пл. 216-218 °С. ИК спектр: v, см<sup>-1</sup>: 3175 (ОН), 1685 (С=О). ЭСП: λ<sub>тах</sub>, нм (ε): 332 (16200). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н: б, м. д., (Ј, Гц): 6.79 (1Н, д, Ј = =8.0, H-6); 7.07 (1H,  $\exists$ .T, <sup>3</sup>J = 8.0, <sup>4</sup>J = 1.5, H-5');  ${}^{3}J = 8.0, {}^{4}J = 1.5, H-4^{2}$ ; 7.94 (1H, д.д.,  ${}^{3}J = 8.0, {}^{4}J =$ =1.5, Н-6'); 8.04 (1Н, д, Ј = 8.0, Н-5); 10.30–12.30 (3Н, м, 2ОН, СООН). Элементный анализ: С<sub>13</sub>Н<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Найдено, %: С 57.45; Н 3.31; N 15.61. Вычислено, %: С 57.57; Н 3.34; N 15.49. Спектр LC/MS, мин, m/z: 1.48, 272 [M + H]<sup>+</sup>.

2-(2-Гидрокси-5-нитрофенил)-6-диазо-7оксо-6,7-дигидро-2Н-бензотриазол-4-карбоновая кислота (3). К нагретой до кипения суспензии 0.93 г (3.00 ммоль) бензотриазола 1 в 50 мл AcOH и 10 мл конц. HCl прибавляли по каплям раствор 4.14 г (60.0 ммоль) NaNO<sub>2</sub> в 8 мл воды. Реакционную массу перемешивали 1.5 ч. Образовавшуюся суспензию охлаждали до комнатной температуры и разбавляли водой, осадок отфильтровывали и сушили под вакуумом. Получали диазосоединение в виде твердого вещества желтого цвета с выходом 75%. Т. пл. 202-204 °С (разл.). ИК спектр: v, см<sup>-1</sup>: 2160 (С=N<sup>+</sup>=N<sup>-</sup>); 1685, 1635 (C=O); 1530, 1345 (NO<sub>2</sub>). ЭСП:  $\lambda_{max}$ , нм (ε): 335 (20050). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н: б, м. д., (Ј, Гц): 7.37 (1Н, д, J = 8.7, H-3'); 8.34 (1H, д.д.,  ${}^{3}J = 8.7$ ,  ${}^{4}J = 2.7$ , H-4′); 8.47 (1Н, с, Н-5); 8.54 (1Н, д, Ј = 2.7, Н-6′); 10.53 (1Н, уш.с, ОН); 12.10 (1Н, уш.с, СООН). Элементный анализ: С<sub>13</sub>Н<sub>6</sub>N<sub>6</sub>O<sub>6</sub>. Найдено, %: С 45.69; Н 1.75; N 24.48. Вычислено, %: С 45.62; Н 1.77; N 24.56.

7-Гидрокси-2-(2-гидрокси-5-нитрофенил)-2Н-бензотриазол-4-карбоновая кислота (6). Синтезировали аналогично соединению 5 из 0.55 г (1.60 ммоль) диазосоединения 3. Получали твердое вещество бежевого цвета с выходом 48%. Т. пл. 220-222 °С. ИК спектр: v, см<sup>-1</sup>: 1685 (С=О); 1520, 1345 (NO<sub>2</sub>). ЭСП: λ<sub>тах</sub>, нм (ε): 334 (16590). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н: б, м. д., (Ј, Гц): 6.83 (1Н, д, Ј = =8.1, Н-6); 7.31 (1Н, д, Ј = 8.1, Н-3'); 8.07 (1Н, д, J = 8.1, H-5; 8.33 (1H, д.д., <sup>3</sup> $J = 8.1, ^{4}J = 2.5, H-4'$ ); 8.68 (1Н, д, J = 2.5, Н-6'); 10.70–12.85 (3Н, м, 2ОН, СООН). Элементный анализ: C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Найдено, %: С 49.29; Н 2.53; N 17.78. Вычислено, %: С 49.38; Н 2.55; N 17.72. Спектр LC/MS, мин, m/z: 2.22, 317  $[M + H]^+$ .

2-(2-Гидрокси-3,5-динитрофенил)-6-диазо-7-оксо-6,7-дигидро-2Н-бензотриазол-4-карбоновая кислота (4). К нагретой до кипения суспензии 1.00 г (3.28 ммоль) бензотриазола 1 в 50 мл AcOH и 8 мл конц. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> прибавляли по каплям раствор 4.50 г (65.2 ммоль) NaNO<sub>2</sub> в 8 мл воды. Реакционную массу перемешивали 1.5 ч. Образовавшуюся суспензию охлаждали до комнатной температуры и разбавляли водой, осадок отфильтровывали и сушили под вакуумом. Поучали диазосоединение в виде твердого вещества желтого цвета с выходом 78%. Т. пл. 166-168 °С (разл.). ИК спектр: v, см<sup>-1</sup>: 3485 (ОН), 2170 (С=N<sup>+</sup>=N<sup>-</sup>); 1720, 1610 (С=О); 1530, 1365, 1340 (NO<sub>2</sub>). ЭСП:  $\lambda_{max}$ , нм (є): 362 (10830). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н: б, м. д., (Ј, Гц): 8.28 (1Н, д, Ј = 2.7, Н-4′); 8.41 (1Н, с, Н-5); 8.73 (1H, д, J = 2.7, H-6'). Элементный анализ: С<sub>13</sub>Н<sub>5</sub>N<sub>7</sub>O<sub>8</sub>. Найдено, %: С 40.46; Н 1.34; N 25.24. Вычислено, %: С 40.32; Н 1.30; N 25.32.

**7-Гидрокси-2-(2-гидрокси-3,5-динитрофенил)-2H-бензотриазол-4-карбоновая кислота** (7). Синтезировали аналогично соединению 5 из 0.80 г (2.07 ммоль) диазосоединения 4. Получали твердое вещество бежевого цвета с выходом 41%. Т. пл. 200-202 °С. ИК спектр: v, см<sup>-1</sup>: 3095 (ОН); 1700 (С=О); 1540, 1345 (NO<sub>2</sub>). ЭСП:  $\lambda_{max}$ , нм ( $\epsilon$ ): 346 (13370). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н:  $\delta$ , м. д., (J, Гц): 6.79 (1H, д, J = 8.0, H-6); 8.03 (1H, д, J = 8.0, H-5); 8.47 (1H, д, J = 2.5, H-4'); 8.78 (1H, д, J = 2.5, H-6'); 10.00–12.90 (3H, м, 2OH, СООН). Элементный анализ: С<sub>13</sub>H<sub>7</sub>N<sub>5</sub>O<sub>8</sub>. Найдено, %: С 43.28; H 1.97; N 19.31. Вычислено, %: С 43.23; H 1.95; N 19.39. Спектр LC/MS, мин, m/z: 2.85, 360 [M - H]<sup>-</sup>.

**6-Амино-2-[2-гидрокси-5-(2,4-дигидроксифенилазо)фенил]-7-хлор-2Н-бензотриазол-4карбоновая кислота (10).** К суспензии 0.214 г (0.67 ммоль) соединения **8** в 30 мл ацетона, охлажденной до 5°С, прибавляли по каплям раствор

0.047 г (0.68 ммоль) NaNO<sub>2</sub> в 5 мл воды и 0.24 мл конц. HCl. Реакционную массу перемешивали 3 ч. после чего прибавляли раствор 0.110 г (1.00 ммоль) резорцина в 10 мл ацетона, нагревали до кипения и перемешивали 4 ч. По окончании выдержки растворитель упаривали, сухой остаток суспендировали в воде, нагревали до кипения и перемешивали 1 ч. Осадок отфильтровывали и сушили под вакуумом. После экстракции EtOAc в аппарате Сокслета растворитель упаривали и получали твердое вещество красного цвета с выходом 63%. Т. пл. 216-218 °С (разл.). ИК спектр: v, см<sup>-1</sup>: 3420, 3345 (NH<sub>2</sub>); 1715 (С=О). ЭСП:  $\lambda_{max}$ , нм (ε): 405 (22370). Спектр ЯМР <sup>1</sup>Н: б, м. д., (Ј, Гц): 6.19 (2Н, с, NH<sub>2</sub>); 6.35 (1H, д, J = 1.7, H-3"); 6.46 (1H, д.д, <sup>3</sup>J = 8.7, <sup>4</sup>J = 1.7, H-5"); 7.29 (1Н, д, J = 8.7, H-3'); 7.66 (1Н, д, Ј = 8.7, Н-6"); 7.90 (1Н, с, Н-5); 7.99 (1Н, д.д.  ${}^{3}J = 8.7$ ,  ${}^{4}J = 1.7$ , H-4'); 8.33 (1H, д, J = 1.7, H-6'); 10.44 (1H, c, 4"-OH); 11.28 (1H, c, 2"-OH); 11.88 (1Н, с, 2'-ОН); 13.20 (1Н, уш.с, СООН). Элементный анализ: C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>ClN<sub>6</sub>O<sub>5</sub>. Найдено, %: С 51.95; H 2.93; N 19.15. Вычислено, %: С 51.77; H 2.97; N 19.07. Спектр LC/MS, мин, m/z: 2.62,  $441/443 [M + H]^+$ .

#### ЛИТЕРАТУРА

- Woessner G., Goeller G., Rieker J., Hoier H., Stezowski J.J., Daltrozzo E., Neurieter M., Kramer H.E.A. // J. Phys. Chem. B. 1985. V. 89. N 17. P. 3629–3636.
- Красовицкий Б.М., Болотин Б.М. Органические люминофоры. М.: Химия. 1984. 336 с.; Krasovitskiy B.M., Bolotin B.M. Organic Luminophores. M.: Khimiya. 1984. 336 p. (in Russian).
- 3. Carofiglio T., Solari E., Floriani C., Chiesi-Villa A., Rizzoli C. // Polyhedron. 1996. V. 15. N 24. P. 4435–4440.
- Steiner E., Schetty G. // Helv. Chim. Acta. 1969. V. 52. Fasc. 2. P. 380–387.
- Скопенко В.В., Цивадзе А.Ю., Савранский Л.И., Гарновский А.Д. Координационная химия. М.: ИКЦ «Академкнига». 2007. 487 с.;
   Skopenko V.V., Tsivadze A.J., Savranskiy L.I., Garnovskiy A.D. Coordination chemistry. М.: IKC «Akademkniga». 2007. 487 p. (in Russian).
- Васин В.С., Колдаева Т.Ю., Перевалов В.П. // ХГС. 2012. № 10. С. 1620–1628;
   Vasin V.S., Koldaeva T.Yu., Perevalov V.P. // HGS. 2012. N 10. P. 1620–1628 (in Russian).
- Васин В.С., Колдаева Т.Ю., Перевалов В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 19–22;
   Vasin V.S., Koldaeva T.Yu., Perevalov V.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 10. P. 19–22 (in Russian).
- 8. Артамонов Г.Л., Перевалов В.П. // ХГС. 2004. № 4. С. 631-633;
  - **Artamonov G.L., Perevalov V.P.** // HGS. 2004. N 4. P. 631–633 (in Russian).

Кафедра технологии тонкого органического синтеза и химии красителей

## УДК 54.061+543.51+547.562.4

# Н.М. Репкин, Т.Н. Нестерова, Е.В. Головин, С.В. Леванова, Ю.А. Дружинина

# ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПРОДУКТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АЛКИЛФЕНОЛОВ

(Самарский государственный технический университет) e-mail: kinterm@samgtu.ru

С использованием химических методов и хромато-масс-спектрометрии выполнена идентификация продуктов термического разложения 4-трет-бутилфенола, 2,6-дитрет-бутил-4-метилфенола.

Ключевые слова: алкилфенолы, хромато-масс-спектрометрия, идентификация

#### ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] приведены сведения о веществах, образующихся при термическом разложении алкилбифенилов. В данной работе внимание уделено идентификации продуктов термического разложения не менее значимого класса соединений в нефтехимии – алкилфенолов (АФ).

АФ имеют широкую область применения. Они используются в производстве поверхностноактивных веществ [2], компонентов для получения эмульгаторов жидких углеводородных топлив [3]. Наиболее значимая область применения AФ – использование их в качестве промежуточного продукта в производстве антиокислительных и депрессорных присадок к маслам и топливам [4], стабилизаторов термической и термоокислительной деструкции полимерных материалов [5].

Целью данной работы является идентификация продуктов термического разложения 4-*трет*бутилфенола и 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики проведения эксперимента и анализа реакционных масс приведены в [1].

Чистота исходных препаратов по результатам ГЖХ составила: 4-*трет*-бутилфенол 99,9 % масс., 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенол – 99,7 % масс.

Хроматограммы продуктов термического разложения АФ приведены на рис. 1.





Fig. 1. Chromatograms of products of thermal decomposition of APh: a) 2,4-di-*tert*-butyl-4-methylphenol: 1 – 2-*tert*-butyl-4-methylphenol, 2 – 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol, 3 – 1,6-di-methyl-4-tert-butylindane, 4 – 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenol, 5 – 2-*tert*-butyl-6-*sec*-butyl-4-methylphenol, 6 – 2,6-di-*n*-butyl-4-methylphenol; 6) 4-*tert*-butylphenol: 1 – phenol, 2 – 4-methylphenol, 3 – 4-*tert*-butylphenol, 4 – 4-*sec*-butylphenol

Из рис. 1а видно, что реакционная масса термического разложения 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола представлена шестью компонентами, включая исходное вещество.

Идентификация веществ выполнена методом хромато-масс-спектрометрии с привлечением ресурсов Национального института передовой науки и технологии (AIST) [6] и Национального института стандарта и технологии (NIST) [7].

По сведениям спектральных баз данных [6-7] и полученных нами спектров в продуктах термического разложения 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола идентифицированы 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метил- (m/z 145, 177, 205, 220) и 2-*трет*-бутил-4-метилфенолы (m/z 121, 149, 164), струк-туры которых также подтверждены по временам

выхода индивидуальных веществ (чистота не менее 99,5% масс.) в условиях ГЖХ.

Для установления структур четырех продуктов проведен анализ их масс-спектров. Образование 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилен-2,5-циклогексадиен-1-она можно объяснить протеканием реакции деструкции исходного АФ с образованием феноксильных радикалов. В дальнейшем, при диспропорционировании радикалов происходит регенерация исходного АФ и образование диалкилметиленхинона. Структура заместителей в молекуле ди-алкилметиленхинона установлена, опираясь на основу фрагментации молекулярного иона от электронного удара [8]. Как видно из рис. 2, вслед за бензильным распадом протекает элиминирование молекулы этилена. При этом максимальные интенсивности пиков возникают в результате бензильного распада, что характерно для *трет*-бутильных заместителей в молекуле [9].



Рис. 2. Масс-спектр и предполагаемая последовательность расщепления 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилен-2,5-цикло-гексадиен-1-она

Fig. 2. Mass spectrum and supposed sequence of decomposition of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylene-2,5-cyclohexadiene-1-one

Структуры 2-трет-бутил-6-втор-бутил-4метил- и 2,6-ди-н-бутил-4-метилфенолов (рис. 3) установлены, опираясь на правило выброса максимального алкильного радикала, а также на тот факт, что бензильный распад и элиминирование алкена для алкилфенолов преобладают над декарбонилированием и потерей радикала СНО с последующим элиминированием ацетилена [9]. Согласно этому правилу, в молекуле 2-втор-бутил-6трет-бутил-4-метилфенола наиболее интенсивный пик должен принадлежать иону  $[M-C_2H_5]^+$ , менее интенсивный – иону [М-СН<sub>3</sub>]<sup>+</sup>. Однако вероятность выброса метильного радикала увеличивается, поскольку в трет-бутильном заместителе имеются три метильные группы. В нашем случае это приводит к увеличению интенсивности пика иона с m/z 205.

Для подтверждения выдвинутых гипотез интерпретации масс-спектров выполнен эксперимент по жидкофазному алкилированию 2-*трет*-



Рис. 3. Масс-спектры и предполагаемые последовательности расщепления АФ: а) 2-*трет*-бутил-6-*втор*-бутил-4метилфенол; б) 2,6-ди-*н*-бутилфенол

Fig. 3. Mass spectra and supposed sequence of decomposition of APh: a) 2-*tert*-butyl-6-*sec*-butyl-4-methylphenol; b) 2,6-di-*n*-butylphenol

бутил-4-метилфенола и 4-метилфенола 2-бромбутаном и 1-бромбутаном на катализаторе КУ-23 в кинетическом режиме. Для исключения образования поли-АФ субстрат взят в пятикратном мольном избытке по отношению к алкилирующему агенту. Опираясь на сведения о последовательности выхода алкилфенолов на слабополярной фазе в условиях ГЖХ [10], наличие 2-*трет*-бутил-6-втор*бутил*-4-метил- и 2,6-ди-*н*-бутил-4-метилфенола в реакционной массе термического разложения 2,6ди-*трет*-бутил-4-метилфенола подтверждено по временам выхода соответствующих соединений в реакционных массах алкилирования.

Идентификация 1,6-ди-метил-4-*трет*-бутилиндана выполнена с предположением возможности отщепления молекулы воды от 2-*втор*бутил-6-*трет*-бутил-4-метилфенола с последующим замыканием цикла и образованием полициклической структуры. Кроме того, в базе данных NIST [7] имеются сведения о спектре 1,6-ди-метилиндана. При этом набор характеристических пиков масс-спектра 1,6-ди-метилиндана (m/z 117, 131, 145) совпадает с характеристическими пиками масс-спектра 1,6-ди-метил-4-*трет*-бутилиндана, полученного нами.

Как было отмечено ранее, максимальные интенсивности пиков возникают в результате бензильного распада алкильных заместителей (в нашем случае *трет*-бутильного). Для полициклических углеводородов первичный распад молекулярного иона происходит у атомов углерода с сильным разветвлением при дальнейшей миграции водорода и сложной фрагментации [9]. На основании сказанного нами, предложена последовательность расщепления 1,6-ди-метил-4-*трет*бутилиндана при электронном ударе, приведенная на рис. 4.

В случае термического разложения 4-*трет*бутилфенола реакционная масса представлена четырьмя компонентами (рис. 1б), идентификация которых не вызвала проблем. Так, по временам выхода индивидуальных веществ (чистота не менее 99,5% масс.) в условиях ГЖХ идентифицированы фенол, 4-метилфенол и 4-*трет*-бутилфенол.

По аналогии с типом превращений (изомеризация, деструкция), протекающих в системе 2,6ди-*трет*-бутил-4-метилфенола, мы предположили, что последним неидентифицированным компонентом является либо 4-*втор*-бутилфенол, либо 4-*н*-бутилфенол. Для однозначного ответа потребовалось провести жидкофазное алкилирование фенола 2-бромбутаном и 1-бромбутаном на катализаторе КУ-23 в условиях, описанных выше. В результате установлено, что время выхода неидентифицированного компонента в смеси продуктов термического разложения 4-*трет*-бутилфенола совпадает со временем выхода 4-*втор*бутилфенола.



Рис. 4. Масс-спектр и предполагаемая последовательность расщепления 1,6-ди-метил-4-*трет*-бутилиндана Fig. 4. Mass spectrum and supposed sequence of decomposition of 1,6-di-methyl-4-*tert*-butylindane

Таким образом, установлено, что при температурном воздействии на АФ протекают процессы структурной изомеризации алкильных заместителей и их деструкция, как в молекулах исходных веществ, так и продуктах их термических превращений.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Идентифицированы продукты термического разложения 2,6-ди-*трет*-бутил-4-метилфенола и 4-*трет*-бутилфенола. В реакционной массе термического разложения для 4-*трет*-бутилбифенила обнаружены четыре продукта, включая исходный препарат, для 2,6-ди-*трет*-бутил-4метилфенола – шесть продуктов, включая исходный АФ. Комплекс возможных превращений при температурном воздействии на исследуемые АФ можно изобразить следующими схемами:



4-трет-бутилфенол 4-втор-бутилфенол

## ЛИТЕРАТУРА

1. Репкин Н.М., Нестерова Т.Н., Дружинина Ю.А., Леванова С.В., Саркисова В.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 21-25;

Кафедра технологии органического и нефтехимического синтеза

**Repkin N.M., Nesterova T.N., Druzhinina Yu.A., Levanova S.V., Sarkisova V.S.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 11. P. 21-25 (in Russian).

 Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2007. 528 с.

Holmberg K., Iensson B., Kronberg B., Lindman B. Surface-active substances and polymers in water solutions. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy. 2007. 528 p. (in Russian).

- 3. United States Patent 20020020106. Amino alkylphenol emulsifiers for an aqueous hydrocarbon fuel. 21.02.2002.
- Кулиев М.А. Химия и технология присадок к маслам и топливам. 2-е изд., перераб. Л.: Химия. 1985. 312 с.; Kuliev М.А. Chemistry and technology of oil and fuel additives. 2 ed. L.: Khimiya. 1985. 312 p. (in Russian).
- Горбунов Б.Н., Гурвич Я.А., Маслова И.П. Химия и технология стабилизаторов полимерных материалов. М.: Химия. 1981. 368 с.;
   Gorbunov B.N., Gurvich Ya.A., Maslova I.P. Chemistry and technology of antiaging agent of polymer materials.

and technology of antiaging agent of polymer materials. M.:Khimiya. 1981. 368 p. (in Russian).

- 6. http:///www.aist.go.jp
- 7. http:///www.webbook.nist.gov
- Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2003. 493 с.; Lebedev A.T. Mass spectrometry in organic chemistry. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy. 2003. 493 p. (in Russian).
- Преч Э., Бюльманн Ф., Аффольтер К. Определение строения органических соединений. Таблицы спектральных данных. Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2006. 483 с.;

**Prech E., Bulmann F., Affolter K.** Identification of organic compounds structure. Spectral data tables. Trans. Eng. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy. 2006. 483 p. (in Russian).

 Медведовская И.И., Тихомирова С.В., Красавина Т.Д., Губкина Л.Н. // Вестник Омского университета. 1997. Вып. 4. С. 34-36;

Medvedovskaya I.I., Tikhomirova S.V., Krasavina T.D., Gubkina L.N. // Vestnik Omskogo universiteta. 1997. N 4. P. 34-36 (in Russian).

## Л.А. Кочергина, Е.А. Хохлова, О.М. Дробилова

## ТЕРМОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНА КОБАЛЬТА (II) С L-СЕРИНОМ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

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

Калориметрическим методом определены теплоты реакций образования комплексов L-серина с двухзарядным ионом кобальта. Тепловые эффекты взаимодействия раствора аминокислоты с раствором кобальта (II) и соответствующие теплоты разведения раствора нитрата кобальта измерялись при температурах 288,15К; 298,15К; 308,15 К и значениях ионной силы 0,25; 0,50 и 0,75 на фоне KNO<sub>3</sub>. Рассчитаны стандартные термодинамические характеристики процессов комплексообразования. Определены стандартные энтальпии образования моно-, бис- и трис-координированных комплексов кобальта (II) в водном растворе.

Ключевые слова: термодинамика, аминокислота, растворы, L-серин, комплексные соединения, калориметр

Физико-химическое изучение растворов аминокислот весьма актуально, однако термохимические исследования растворов аминокислот и их комплексов с "металлами жизни" немногочисленны.

В настоящей работе исследовались комплексные соединения ионов кобальта (II) с L-серином. Кобальт – один из микроэлементов, жизненно важных для организма; он входит в состав витамина В<sub>12</sub> (кобаламин). L-серин участвует в построении почти всех природных белков; необходим для поддержания нормального состояния иммунной системы; участвует в образовании активных центров ряда ферментов, обеспечивая их функцию.

В литературе имеются надежные данные о константах устойчивости комплексов кобальта (II) с L-серином [1-12]. Для интерпретации результатов калориметрических измерений выбранные наиболее вероятные значения констант устойчивости комплексов аминокислоты с ионом кобальта (II) были пересчитаны на фиксированные значения ионной силы по уравнению, предложенному в [13]:

$$lg\beta^{c} = lg\beta^{0} - \Delta z^{2}A\left(\frac{\sqrt{I}}{1+1.6\sqrt{I}}\right) + bI, \quad (1)$$

где  $\beta^{c}$  и  $\beta^{0}$  – концентрационная и термодинамическая константы устойчивости;  $\Delta Z^{2}$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ; A – постоянная предельного закона Дебая, равная 0,5107 при 25 °C; b – эмпирический коэффициент; I – ионная сила раствора.

На рис. 1 приведены результаты графической обработки констант устойчивости комплексов кобальта (II) с L-серином по уравнению (1). С помощью метода наименьших квадратов нами были получены наиболее вероятные значения термодинамических констант устойчивости комплексов, образующихся в системе  $\text{Co}^{2+}$  – L-серин, по величине отрезков, отсекаемых на оси ординат:  $\lg\beta^0_1=4,88\pm0,27$  и  $\lg\beta^0_2=8,51\pm0,56$  и  $\lg\beta^0_3=11,12\pm0,75$ .



Рис. 1. Графическое определение наиболее вероятных значений термодинамических констант устойчивости комплексов CoSer<sup>+</sup>, CoSer<sub>2</sub> и CoSer<sub>3</sub><sup>-</sup>

Данные по теплотам комплексообразования в изучаемой системе ограничиваются двумя работами.

В работе [12] рассчитано изменение энтальпии в процессе образования комплексной частицы CoSer<sub>2</sub> по температурному коэффициенту константы устойчивости, которое составило -16,7 кДж/моль.

Fig. 1. Graphical determination of the most probable values of thermodynamic stability constants of CoSer<sup>+</sup>, CoSer<sub>2</sub> and CoSer<sub>3</sub><sup>-</sup> complexes

Джерджели, Мойзес и Касия – Базса [10] с помощью калориметрических измерений определили энтальпии реакций комплексообразования моно- и бис-координированных комплексов в системе L-серин – кобальт(II). Опыты проводились при ионной силе раствора 0,05 на фоне нитрата калия и температуре 298,15 К. В результате были получены следующие тепловые эффекты:  $\Delta H_{\beta I}$ = -11,30 кДж/моль и  $\Delta H_{\beta 2}$ = -20,50 кДж/моль. Как можно видеть, результаты разных авторов [10, 12] существенно различаются между собой. Значение теплового эффекта реакции образования трискоординированного комплекса в системе L-серин – кобальт(II) в литературе не представлено.

В связи с этим, целью настоящей работы является прямое калориметрическое определение тепловых эффектов комплексообразования L-серина с ионом кобальта (II) при температурах 288,15 К; 298,15 К; 308,15 К и значениях ионной силы 0,25, 0,50 и 0.75 (фоновый электролит KNO<sub>3</sub>); расчет стандартных термодинамических характеристик изучаемых реакций. Несомненный интерес представляет также расчет стандартных энтальпий образования комплексов кобальта (II) с L-серином в водном растворе.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали препарат L-серина производства Япония, хроматографически гомогенный без дальнейшей очистки; содержание основного вещества 99,5%. Перед приготовлением растворов кристаллическая аминокислота высушивалась при 110°С до постоянной массы. Раствор L-серина заданной концентрации готовили растворением точной навески аминокислоты в бидистиллированной воде непосредственно перед проведением калориметрического эксперимента. Исходное значение рН создавали добавлением к раствору аминокислоты рассчитанного количества раствора КОН. Титрованный раствор КОН был приготовлен из реактива марки «х.ч.» по стандартной методике [14]. Для создания ионной силы использовали нитрат калия, перекристаллизованный из бидистиллята. Раствор нитрата кобальта (II) готовили, используя перекристаллизованный реактив марки «х.ч.»: концентрация раствора Co<sup>2+</sup> устанавливалась комплексонометрически [15]. Погрешность полученных в настоящей работе тепловых эффектов определена как среднеквадратичное отклонение от среднеарифметической величины.

Калориметрические измерения проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры КМТ-14 и автоматической записью изменения температуры во времени [17]. Работа калориметрической установки была проверена по общепринятому калориметрическому стандарту – энтальпии растворения кристаллического хлорида калия в воде. Препарат КСІ очищали двукратной перекристаллизацией реактива марки "х.ч." из бидистиллята. Перед взятием навесок хлорид калия высушивали в сушильном шкафу при 120°С до постоянной массы. Согласование экспериментально полученных теплот растворения  $KCl_{(\kappa)}$  в воде  $\Delta_{sol}H(\infty H_2O)$ = -17.25±0.06 кДж/моль с наиболее надежными литературными данными:  $\Delta_{sol}H(\infty H_2O)$ = -17.217±0.04 кДж/моль свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки.

С помощью программы RRSU [16] нами были построены диаграммы долевого распределения частиц в зависимости от pH среды с учетом всех процессов, протекающих в системе:

$$Co^{2+} + Ser^{-} = CoSer^{+}$$
(2)

$$Co^{2+} + 2Ser^{-} = CoSer_{2}$$
 (3)

$$U^{+} + Ser^{-} = USer^{+}$$
(4)

$$H + Ser = HSer$$
 (5)  
 $Co^{2+} + H_2O = CoOH^+ + H^+$  (6)

$$H_2O = OH^- + H^+$$
 (7)

На рис. 2 в качестве примера изображена диаграмма равновесий в системе ион кобальта(II) – L-серин – вода для соотношения металл:лиганд, равного 1:5 (I=0.25 KNO<sub>3</sub>).



Рис. 2. Диаграмма равновесий в системе ион кобальта(II) – Lсерин в водном растворе при соотношении [металл]:[лиганд], равном 1:4 (I=0,25)

Fig. 2. Diagram of equilibria for the cobalt ion (II) - L-serine in an aqueous solution at the ratio of [metal]: [ligand] equals to 1:4 (I = 0.25)

Это дало возможность подобрать оптимальные условия проведения термохимических опытов, то есть выбрать такие значение pH и такие соотношения металл:лиганд, при которых выход изучаемого соединения был бы максимален, а доли побочных продуктов – минимальны. При определении теплот смешения  $\Delta_{mix}$ Н раствор аминокислоты готовили следующим образом: точную навеску L-серина количественно переносили в мерную колбу вместимостью 200 мл, калиброванной пипеткой прибавляли рассчитанное количество раствора КОН для создания заданного значения рН и необходимое количество «фонового» электролита для поддержания соответствующего значения ионной силы. Затем раствор доводили до метки. Калориметрической жидкостью служили растворы аминокислоты с исходным значением рН 9,0; 9,5 и 10,0.

Точная навеска раствора нитрата кобальта (II) помещалась в стеклянную ампулу, а приготовленный раствор L-серина – в калориметрический стаканчик.

#### Таблица 1

Тепловые эффекты взаимодействия раствора Lсерина с раствором нитрата кобальта(II) при различных значениях ионной силы и температурах 288,15; 298,15 и 308,15 К

*Table 1.* Heat effects of the interaction of L-serine solution with the solution of cobalt (II) nitrate at different ionic strengths and temperatures of 288.15, 298.15 and 308.15 K

| Ι    | m<br>Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> . | $c^{0}_{Co} \cdot 10^{3}$ | $c^{0}_{L} \cdot 10^{3}$ | $c^{0}_{\ H} \cdot 10^{3}$ | - $\Delta_{mix}H$ | - $\Delta_{\rm dil} H$ | - ΔH   |
|------|--|---------------------------|--------------------------|----------------------------|-------------------|------------------------|--------|
|      | Г  |                           | моль/л                   |                            | K                 | Дж/мол                 | ΙЬ     |
|      |  |                           | 288,1                    | 5 К                        |                   |                        |        |
|      | 0,1186                                   | 2,425                     | 9,863                    | 6,083                      | 15,483            |                        | 12,700 |
| 0,25 | 0,1187                                   | 2,427                     | 9,968                    | 4,443                      | 18,607            | 2,783                  | 15,824 |
|      | 0,1194                                   | 2,442                     | 9,982                    | 2,422                      | 19,881            |                        | 17,098 |
|      | 0,1189                                   | 2,432                     | 10,000                   | 6,221                      | 17,082            |                        | 13,718 |
| 0,50 | 0,1179                                   | 2,411                     | 9,949                    | 4,424                      | 20,041            | 3,364                  | 16,677 |
|      | 0,1202                                   | 2,458                     | 9,849                    | 2,289                      | 20,775            |                        | 17,411 |
|      | 0,1203                                   | 2,424                     | 9,949                    | 5,878                      | 18,936            |                        | 14,907 |
| 0,75 | 0,1211                                   | 2,412                     | 10,010                   | 4,193                      | 22,448            | 4,029                  | 18,419 |
|      | 0,1209                                   | 2,444                     | 9,978                    | 1,846                      | 23,102            |                        | 19,073 |
|      |  |                           | 298,1                    | 5 K                        |                   |                        |        |
|      | 0,1176                                   | 2,404                     | 10,850                   | 6,528                      | 21,334            |                        | 18,728 |
| 0,25 | 0,1191                                   | 2,436                     | 9,152                    | 3,104                      | 22,303            | 2,606                  | 19,697 |
|      | 0,1144                                   | 2,338                     | 10,150                   | 1,849                      | 23,400            | 0                      | 20,794 |
|      | 0,1232                                   | 2,521                     | 10,070                   | 5,750                      | 25,408            | 3,125                  | 22,283 |
| 0,50 | 0,1197                                   | 2,448                     | 10,130                   | 4,086                      | 24,022            |                        | 20,897 |
|      | 0,1210                                   | 2,475                     | 10,150                   | 1,887                      | 21,478            |                        | 18,353 |
|      | 0,1167                                   | 2,387                     | 9,949                    | 5,629                      | 25,976            |                        | 21,995 |
| 0,75 | 0,1155                                   | 2,364                     | 1,070                    | 4,020                      | 25,518            | 3,981                  | 21,537 |
|      | 0,1179                                   | 2,411                     | 10,560                   | 2,268                      | 25,034            |                        | 21,053 |
|      |  |                           | 308,1                    | 5 К                        |                   |                        |        |
|      | 0,1154                                   | 2,359                     | 9,925                    | 5,854                      | 14,965            |                        | 12,540 |
| 0,25 | 0,1161                                   | 2,373                     | 9,958                    | 4,143                      | 17,209            | 2,425                  | 14,784 |
|      | 0,1179                                   | 2,412                     | 9,899                    | 1,758                      | 17,837            |                        | 15,412 |
|      | 0,1164                                   | 2,380                     | 10,020                   | 5,945                      | 16,467            |                        | 13,520 |
| 0,50 | 0,1149                                   | 2,350                     | 9,982                    | 4,167                      | 18,734            | 2,947                  | 15,787 |
|      | 0,1171                                   | 2,395                     | 9,892                    | 1,751                      | 16,326            |                        | 16,379 |
|      | 0,1186                                   | 2,460                     | 9,930                    | 6,150                      | 17,584            |                        | 14,317 |
| 0,75 | 0,1180                                   | 2,412                     | 9,944                    | 4,020                      | 19,468            | 3,267                  | 16,201 |
|      | 0,1195                                   | 2,444                     | 9,925                    | 2,365                      | 20,156            |                        | 16,889 |
|      |  |                           |                          |                            |                   |                        |        |

При определении тепловых эффектов разведения  $\Delta_{dil}$ Н раствора нитрата кобальта (II) калориметрической жидкостью был раствор нитрата калия с соответствующим значением ионной силы.

Измерения тепловых эффектов смешения и разведения раствора нитрата кобальта(II) проводились при температуре 298,15 К, при значениях ионной силы 0,25, 0,50 и 0,75 (табл. 1). В ходе работы также контролировали величину рН в начале и в конце калориметрического опыта рН-метром 340. Близкое совпадение экспериментальной и рассчитанной величины рН (±0,10-0,15 ед. рН) свидетельствовало о корректности интерпретации результатов калориметрических измерений [17].

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные нами тепловые эффекты смешения и разведения с учетом тепловых эффектов побочных процессов (в частности, теплоты протонирования лиганда и теплоты реакции (7)) позволяют рассчитать энтальпии реакций образования комплексов состава CoSer<sup>+</sup>, CoSer<sub>2</sub> и CoSer<sub>3</sub><sup>-</sup> С этой целью решались системы трех уравнений с тремя неизвестными (8-10):

| $\Delta_{\rm mix}H_1 - \Delta_{\rm diI}H_1 = \alpha_1[{\rm CoSer}^+]\Delta_{\rm comp}H({\rm CoSer}^+) +$                             |    |
|--|----|
| + $\alpha_1[\text{CoSer}_2]\Delta_{\text{comp}}H(\text{CoSer}_2) + \alpha_1[\text{CoSer}_3]$   |    |
| $\Delta_{\rm comp} H({\rm CoSer}_{3}) + \alpha_1 [{\rm HSer}^{\pm}] \Delta_{\rm dis} H + \alpha_1 [{\rm OH}^{-}] \Delta H_{\rm w} +$ | -  |
| $+ \alpha_1 [\text{CoOH}^+] \Delta H (\text{CoOH}^+) $ (3)   | 8) |
| $\Delta_{\rm mix}H_2 - \Delta_{\rm diI}H_2 = \alpha_2[{\rm CoSer}^+]\Delta_{\rm comp}H({\rm CoSer}^+) +$                             |    |
| + $\alpha_2[\text{CoSer}_2]\Delta_{\text{comp}}H(\text{CoSer}_2) + \alpha_2[\text{CoSer}_3]$   |    |
| $\Delta_{\rm comp} H({\rm CoSer}_{3}) + \alpha_2 [{\rm HSer}^{\pm}] \Delta_{\rm dis} H + \alpha_2 [{\rm OH}] \Delta H_{\rm w} +$     |    |
| $+ \alpha_2 [\text{CoOH}^+] \Delta H (\text{CoOH}^+) $   | 9) |
| $\Delta_{\rm mix}H_3 - \Delta_{\rm diI}H_3 = \alpha_3[{\rm CoSer}^+]\Delta_{\rm comp}H({\rm CoSer}^+) +$                             |    |
| + $\alpha_3[\text{CoSer}_2]\Delta_{\text{comp}}H(\text{CoSer}_2) + \alpha_3[\text{CoSer}_3]$   |    |
| $\Delta_{\rm comp} H({\rm CoSer}_3) + \alpha_3 [{\rm HSer}^{\pm}] \Delta_{\rm dis} H + \alpha_3 [{\rm OH}^{-}] \Delta H_{\rm w} +$   |    |
| $+ \alpha_3 [\text{CoOH}^+] \Delta H (\text{CoOH}^+), \qquad (10)$   | 0) |
|  |    |

соответствующих трем различным величинам pH. (Экспериментально найденные тепловые эффекты смешения и разведения обозначены разными нижними индексами для соответствующего соотношения M:L).

Здесь  $\Delta_{mix}H$  – тепловой эффект (кДж/моль) смешения раствора L-серина с нитратом кобальта (II) при различных соотношениях металл:лиганд;  $\Delta_{dil}H$  – тепловой эффект (кДж/моль) разведения раствора нитрата кобальта (II) в растворе фонового электролита (KNO<sub>3</sub>);  $\Delta_{comp}H(CoSer^+)$ ,  $\Delta_{comp}H(CoSer_2)$  и  $\Delta_{comp}H(CoSer_3)$  – тепловые эффекты реакций образования комплексов CoSer<sup>+</sup>, CoSer<sub>2</sub> и CoSer<sub>3</sub><sup>-</sup> соответственно.  $\Delta_{ass}H$  – тепловой эффект присоединения протона к L<sup>-</sup> аниону аминокислоты [18];  $\Delta_r H_w$  – тепловой эффект образования воды из ионов H<sup>+</sup> и OH<sup>-</sup> [19]. Вклады пятого и шестого слагаемых в уравнениях (8) – (10) пренебрежимо малы.

$$\Delta H - \Delta Z^{2} \Psi(I) = \Delta H^{0} + bI , \qquad (11)$$

Рассчитанные значения тепловых эффектов процессов образования комплексов L-серина в водном растворе при значениях ионной силы 0,25, 0,50 и 0.75 (KNO<sub>3</sub>) и температуре 298,15 К сведены в табл. 2. В табл. 2 приведены также стандартные тепловые эффекты реакций образования Lсериновых комплексов кобальта(II), найденные графической экстраполяцией полученных величин  $\Delta$ H при фиксированных значениях ионной силы к нулевой ионной силе раствора по уравнению [20]:

где  $\Delta H$  — тепловой эффект реакции образования комплекса (кДж/моль) при фиксированном значении ионной силы;  $\Delta H^0$  — стандартное изменение энтальпии в соответствующем процессе (кДж/моль);  $\Delta Z^2$  разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ;  $\Psi(I)$  — функция ионной силы, рассчитываемая теоретически; b - эмпирический коэффициент; I — значение ионной силы раствора.

Таблица 2

Термодинамические характеристики реакций комплексообразования иона кобальта (II) с L-серином при различных значениях ионной силы

| 1 u u u 2. The mouy name characteristics of the reactions of complexation of 100 $Co(11)$ with $L = series at 1-270$ . |
|--|
|--|

| Процесс                                    | Ι 1σβ |                     | - $\Delta_{comp}G$ , | - $\Delta_{\text{comp}}$ H, | $\Delta_{\rm comp} S$ , |
|--|-------|---------------------|----------------------|-----------------------------|-------------------------|
| процесс                                    | 1     | rgpn                | кДж/моль             | кДж/моль                    | Дж/(моль•К)             |
|  |       | Кобальт(II)         |                      |                             |                         |
|  | 0,00  | $4,88 \pm 0,27$     | $27,86 \pm 0,31$     | 6,37±0,25                   | $72,1 \pm 1,7$          |
| $C_{2}^{2+}$ $S_{2}^{-}$ $C_{2}S_{2}^{-+}$ | 0,25  | $4,31 \pm 0,27$     | $24,60 \pm 0,31$     | 8,29±0,25                   | $54,7 \pm 1,7$          |
| $CO + Ser \leftrightarrow COSer$           | 0,50  | $4,24 \pm 0,27$     | $24,20 \pm 0,31$     | 9,01±0,25                   | $51,0 \pm 1,7$          |
|  | 0,75  | $4,18 \pm 0,27$     | $23,86 \pm 0,31$     | 9,89±0,25                   | $46,9 \pm 1,7$          |
|  | 0,00  | 8,51±0,56           | $48,\!58 \pm 0,\!52$ | $13,96 \pm 0,13$            | $116,1 \pm 1,8$         |
| $Co^{2+}$ , $2Sor^-$ , $CoSor$             | 0,25  | $7,65 \pm 0,56$     | $43,\!67\pm 0,\!52$  | $15,78 \pm 0,13$            | $93,5 \pm 1,8$          |
| $C0 + 2SeI \leftrightarrow C0SeI_2$        | 0,50  | $7,55 \pm 0,56$     | 43,10±0,52           | $16,54 \pm 0,13$            | $89,1 \pm 1,8$          |
|  | 0,75  | $7,\!48 \pm 0,\!56$ | $42,70 \pm 0,52$     | $17,32 \pm 0,13$            | $85,1 \pm 1,8$          |
|  | 0,00  | $11,12 \pm 0,75$    | $63,\!48 \pm 0,\!74$ | $22,01 \pm 0,36$            | $139,1 \pm 1,8$         |
| $Co^{2+}$ , $2Sor^{-}$ , $CoSor^{-}$       | 0,25  | $10,26 \pm 0,75$    | $58,57 \pm 0,74$     | $24,01 \pm 0,36$            | $115,9 \pm 1,8$         |
| $CO + SSEI \leftrightarrow COSEI_3$        | 0,50  | $10,16 \pm 0,75$    | $58,00 \pm 0,74$     | $24,98 \pm 0,36$            | $110,7 \pm 1,8$         |
|  | 0,75  | $10,09 \pm 0,75$    | $57,60 \pm 0,74$     | $25,31 \pm 0,36$            | $108,3 \pm 1,8$         |

На рис. 3 представлена графическая экстраполяция тепловых эффектов процессов образования комплексов кобальта (II) с L-серином состава  $CoSer^+$ ,  $CoSer_2$  и  $CoSer_3^-$  по уравнению (11) на нулевую ионную силу. Как можно видеть, точки удовлетворительно укладываются на прямые и отрезки, отсекаемые на оси ординат, соответствуют стандартным энтальпиям реакций образования комплексов. Оптимальное положение прямых найдено по методу наименьших квадратов. Рассчитанные значения тепловых эффектов образования моно-, бис- и трис-координированных комплексов кадмия (II) с серином при фиксированных значениях ионной силы и в стандартных условиях при температуре 298,15 К приведены в табл. 2. Таким образом, в настоящей работе на основании прямых калориметрических измерений впервые приводятся величины  $\Delta H_{\beta_1}$ ,  $\Delta H_{\beta_2}$  и  $\Delta H_{\beta_3}$  в системе ион кобальта(II)- L-серин.

Как можно видеть на рис. 3, с ростом температуры тепловые эффекты реакций комплексообразования уменьшаются по абсолютной величине. Следует отметить, что для реакций образования комплексных частиц CoSer<sup>+</sup>, CoSer<sub>2</sub> и CoSer<sub>3</sub><sup>-</sup> величины энтропий образования комплек-







сов обычно больше нуля, что характерно для многих реакций комплексообразования с участием аминокислот. Подобные закономерности в изменении термодинамических характеристик процессов комплексообразования под влиянием ионной силы раствора и температуры отмечались ранее при исследовании реакций образования координационных соединений «металлов жизни» с биолигандами [21-23].

Определенные в настоящей работе тепловые эффекты реакций комплексообразования иона кобальта(II) с анионом серина, **Величина** стандартной энтальпии образования иона кобальта  $\Delta_f H^0$  (Co<sup>2+</sup>, p-p, H<sub>2</sub>O, 298.15K)= -75.23±0.84 кДж/моль, взятая из работы [24], и стандартная энтальпия образования депротонированного аниона серина [25] позволяют рассчитать стандартные энтальпии образования комплексов изучаемой аминокислоты с ионами кобальта. Вычисления производились по уравнению вида:

 $\Delta_{\rm f} {\rm H}^0$  (CoSer<sub>n</sub><sup>+2-n</sup>, p-p, H<sub>2</sub>O, станд. с., гип. недисс., 298.15 K) =  $\Delta_{\rm f} {\rm H}^0$  (Cd<sup>2+</sup>, p-p, H<sub>2</sub>O, 298.15 K) + (12) + n  $\Delta_{\rm f} {\rm H}^0$  (Ser<sup>-</sup>, p-p, H<sub>2</sub>O, 298.15 K) +  $\Delta_{\rm r} {\rm H}^0 \beta_n$  (298.15 K), где  $\Delta_{\rm r} {\rm H}^0 \beta_n$  (298.15 K) – стандартные тепловые эффекты процессов комплексообразования ионов кадмия (II) с серином.

Подставляя численные значения в уравнение (12), получим  $\Delta_f H^0(\text{CoSer}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, \text{гип. недисс.}, 298.15\text{K}) = -749,5 \pm 2,7 \text{ кДж/моль}; \Delta_f H^0(\text{CoSer}_2, \text{ p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, \text{гип. недисс.}, 298.15\text{K}) = -1443,6 \pm 3.5 \text{ кДж/моль}; \Delta_f H^0(\text{CoSer}_3^-, \text{р-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд.с.}, \text{гип. недисс.}, 298.15\text{K}) = -2138,1 \pm 3.5 \text{ кДж/моль}.$ 

Стандартная энтальпия образования депротонированного аниона серина определена нами ранее [25] на основании данных двух калориметрических методик: по теплотам растворения кристаллического биолиганда в воде и в водных растворах щелочи (КОН).

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Anwar Z., Azab H. // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. P. 1151.
- 2. Ahmed I., El-Roudi O., Boraei A. // J. Chem. Eng. Data. 1996. V. 41. P. 386.
- Ожерельев И.Д., Паладе Д.М., Сполитак Т.С. // Журн. неорган. химии. 1991. Т. 36. С. 1226;
   Ozherelyev I.D., Palade D.M., Spolitak T.S. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1991. V. 36. P. 1226 (in Russian).
- Rey F., Antelo J., Arce F., Penedo F. // Polyhedron. 1990. V. 9. P. 665.
- 5. **Rao A., Venkataiah P., Mohan M.** // Proc. Indian Acad. S. ci Chem. Soc. 1989. V. 101. N 1. P. 1.
- Bottari E., Festa M., Jasionowska., R. // J. Coord. Chem. 1988. V. 17. P. 245.
- 7. Fan Chunmei, Zhang Jia. // Chem. J. of Chin. Univ. 1987. P. 1.
- 8. Bottari E., Porto R. // Ann. Chim. 1985. V. 75. P. 393.
- 9. Williams D. // J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973. P. 1064.
- Gergely A., Mojzes J., Kassai Bazsa Z. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1972. V. 34. P. 1277.
- Perrin D., Sayce I., Sharma V. // J. Chem. Soc. (A). 1967. P. 1755.

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра аналитической химии

- 12. Raju E., Mathur M. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1968. V. 30. P. 2181.
- Васильев В.П., Ясинский Ф.Н. // Журн. неорган. химии. 1978. Т. 23 № 3. С. 579;
   Vasil'ev V.P., Yasinskiy F.N. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1978. V. 23. N 3. P. 1226 (in Russian).
- Коростелев П.П. Приготовление растворов для химикоаналитических работ. М.: Изд-во АН СССР. 1962. С. 398; Korostelev P.P. Preparation of Solutions for Chemical Analysis. M.: Akad. Nauk SSSR. 1962. P. 398 (in Russian).
- Васильев В.П., Кочергина Л.А., Морозова Р.П. Аналитическая химия. Лабораторный практикум: Пособие для вузов 2-е изд. Перераб. и доп. М.: Дрофа. 2004. С. 416; Vasil'ev V.P., Kochergina L.A., Morozova R.P. Analytical chemistry. Laboratory practice: A guide for high school. M.: Drofa. 2004. P. 416 (in Russian).
- Васильев В.П., Бородин В.А., Козловский Е.В. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Наука. 1964. С. 235;
   Vasil'ev V.P., Borodin V.A., Kozlowski E.V. The use of computers in chemical-analytical calculations. М.: Nauka. 1964. P. 235 (in Russian).
- Кочергина Л.А., Дробилова О.М., Дробилов С.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 1. С. 35; Kochergina L.A., Drobilova O.M., Drobilov S.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 4. P. 7-10 (in Russian).
- Васильев В.П., Кочергина Л.А., Ивенькова С.Г., Анферова О.Ю. Межвуз. сб. научн. тр. «Сольватационные процессы в растворах». ИХТИ. Иваново. 1980. С. 55;
   Vasil'ev V.P., Kochergina L.A., Ivenkova S.G., Anferova O.Yu. // Intercollege Collection. "Solvation processes in solutions." IKhTI. Ivanovo. 1980. P. 55 (in Russian).
- Васильев В.П., Шеханова Л.Д. // Журн. неорг. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969;
   Vasil'ev V.P., Shekhanova L.D. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1974. Т. 19. N 11. Р. 2969 (in Russian).
- Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа. 1982. С. 200, 313;
   Vasil'ev V.P. Thermodynamic properties of electrolyte solutions. M.: Vyssh. Shkola. 1982. P. 200, 313 (in Russian).
- Кочергина Л.А., Дробилова О.М. // Журн. физич. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 481;
   Kochergina L.A., O.M. Drobilova // Zhurn. Phyz. Khimii. 2009. Т. 83. № 3. Р. 481 (in Russian).
- Кочергина Л.А., Дробилова О.М. // Журн. неорган. химии. 2010. Т. 55. № 5. С. 819;
   Kochergina L.A., Drobilova O.M. // Zhurn. Phyz. Khimii. 2010. Т. 55. № 5. Р. 819 (in Russian).
- Кочергина Л.А., Дробилова О.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 26; Kochergina L.A., О.М. Drobilova // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 26 (in Russian).
- Термические константы веществ. Справочник. / Под. ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ. 1965-1981; Thermal Constants of Substances: A Handbook. / Ed. V.P. Glushko. M.: VINITI. 1965-1981 (in Russian).
- Кочергина Л.А., Волков А.В., Хохлова Е.А., Крутова О.Н. // Журн. физич. химии. 2011. Т. 85. № 5. С. 970; Kochergina L.A., Volkov A.V., Khokhlova E.A., Krutova O.N. // Zhum. Phyz. Khimii. 2011. V. 85. N 5. P. 970 (in Russian).
- Parcker W.B. Thermal Properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes. Washington: NSRDS-NBS. 1965. B. 2. P. 342.

#### А.Л. Таран, Т.И. Пынкова, Ю.А. Таран

## ПОДХОД К ОЦЕНКЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА САМОДИСПЕРГИРОВАНИЯ

(Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова) e-mail: pynkova\_@mail.ru, capsula2@mail.ru

В работе показана возможность применения теории формальной аналогии процессов со структурной перестройкой для определения параметров самодиспергирования: критического радиуса и критического поверхностного натяжения, а также для изучения динамики образования эмульсии.

Ключевые слова: эмульсия, диспергирование, поверхностное натяжение, критический радиус, формальная аналогия, скорость зарождения, скорость роста

Изучение дисперсионных (в частности, эмульсионных) систем имеет важное практическое значение для процессов экстракции [1, 2], эмульсионной полимеризации [3, 4], получения эмульсий различного назначения (средств защиты растений, экологически безопасных и эффективных растворителей, лакокрасочных материалов и др. [5-9]), а также для придания выпускаемой продукции новых потребительских свойств (капсулирование фарм-, ветпрепаратов, гранулированных минеральных удобрений, средств защиты растений и др. [10]).

При изучении процесса самодиспергирования использовали предложенную на кафедре ПАХТ МИТХТ теорию формальной аналогии процессов со структурной перестройкой исходной системы [10,11]. При этом, с формальной точки зрения, образование эмульсии из исходной двухфазной системы можно рассматривать как процесс, аналогичный классическим фазовым превращениям: образование и рост центров «новой» фазы происходит за счет последовательного присоединения и отрыва структурных элементов «старой» фазы к центру «новой» фазы с определенной вероятностью. Учитывая это, также с формальной точки зрения, метастабильную («старую») фазу можно рассматривать, как систему, способную под действием «термодинамического стимула» перейти в гетерофазное состояние с «проигрышем» соответствующей энергии за счет образования поверхности стабильной («новой») фазы. В соответствии с этим, общее изменение свободной энергии при образовании зародыша «новой» фазы (в случае образования эмульсии капли дисперсной фазы), можно описать следующим соотношением [12]:

$$\Delta G = \frac{V\rho}{M} \left( \mu_{cm} - \mu_{M} \right) + S\sigma , \qquad (1)$$

или для сферического зародыша радиусом r:

$$\Delta G = \frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho}{M} (\mu_{cm} - \mu_{M}) + 4\pi r^2 \sigma, \qquad (2)$$

где  $\Delta G$  – изменение энергии Гиббса, *V*,  $\rho$ , *M* – объем, плотность и молекулярная масса образующейся дисперсной фазы,  $\mu_{cm}$  и  $\mu_{M}$  – химический потенциал (работа образования одного моля фазы) в стабильном и метастабильном состояниях системы, *S* – площадь межфазной поверхности,  $\sigma$  – поверхностное натяжение.

Первый член уравнения (1) описывает выигрыш энергии Гиббса за счет образования новой фазы с соответствующим термодинамическим стимулом «фазового» перехода ( $\mu_{cm} - \mu_{M}$ ); второй член отражает проигрыш энергии Гиббса за счет образования новой межфазной поверхности. При некотором критическом значении радиуса зародыша  $r_{\kappa p}$  величина изменения энергии Гиббса проходит через максимум; зародыш с  $r < r_{\kappa p}$  неустойчив, т.к. при его росте увеличивается суммарная энергия Гиббса. При  $r > r_{\kappa p}$  зародыш является центром образования капли и способен к росту, т.к. при этом уменьшается свободная энергия системы.

Изменение свободной энергии системы при диспергировании с учетом энтропии смешения, не принимая во внимание поверхностную энергию исходного состояния, равно [13]:

$$\Delta F_{\Sigma} = 4\pi r^2 v \sigma - T \Delta S_{cm}, \qquad (3)$$

где  $\Delta F_{\Sigma}$  – изменение свободной поверхностной энергии при диспергировании; r – радиус сферической капли;  $\Delta S_{cm}$  – изменение энтропии при смешении; v – число образовавшихся сферических капель (кратность дробления). Выражая кратность дробления через радиус частиц дисперсной (например, масляной, для системы «масло в воде») фазы, получим:

$$\nu = \frac{3}{4} \frac{V_0^M \varphi}{\pi r^3},\tag{4}$$

где  $V_0^M$  – исходный объем масляной фазы;  $\varphi$  – объемная доля масляной фазы.

Учитывая (4), можно сопоставить выражения (1) и (3):

$$\Delta F_{\Sigma} = v \cdot \Delta G = 4\pi r^2 v \sigma - T \Delta S_{cM} = v 4\pi r^2 \sigma - -v \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho}{M} (\mu_{M} - \mu_{cm}) = 4\pi r^2 \sigma v - \frac{V_0^M \varphi \rho}{M} (\mu_{M} - \mu_{cm}),$$
, после преобразований получим:

$$T\Delta S_{cM} = \frac{V_0^{-m}\varphi\rho}{M} (\mu_{M} - \mu_{cm}),$$
  
$$\mu_{M} - \mu_{cm} = \Delta \mu = \frac{M}{V_0^{-M}\varphi\rho} T\Delta S_{cM}.$$
 (5)

В свою очередь, изменение энтропии смешения  $\Delta S_{cM}$  в теории совершенных растворов определяется числом независимых перестановок v – числа частиц дисперсной фазы и N – числа молекул среды и выражается, приблизительно [13], как

$$\Delta S_{_{CM}} = \frac{R \nu}{N} \ln(\frac{N}{\nu}) \,. \tag{6}$$

Подставляя в выражение (5) значение  $\Delta S_{cm}$  (6) с учетом (4), получаем:

$$\mu_{M} - \mu_{cm} = \Delta \mu = \frac{3}{4} \frac{M}{\rho \pi r^{3}} \frac{TR}{N} \ln \left( N / \frac{3V_{0}^{M} \varphi}{4 \pi r^{3}} \right).$$
(7)

Таким образом, в данном случае необходимо рассматривать изменение химического потенциала системы  $\Delta \mu$  при диспергировании как функцию радиуса образующихся частиц дисперсной фазы. Выражение (2), с учетом приведенных преобразований, принимает вид:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho}{M} \Delta \mu + 4\pi r^2 \sigma = -\frac{TR}{N} \ln\left(\frac{N}{\nu}\right) + 4\pi r^2 \sigma,$$

или, с учетом того, что универсальная газовая постоянная  $R = k \cdot N_a$ , получим

$$\Delta G = -\frac{TkN_a}{N} \ln\left(\frac{N}{\nu}\right) + 4\pi r^2 \sigma \qquad (8)$$

Продифференцируем уравнение (8) по г:

$$\frac{d\Delta G}{dr} = -\frac{3IkN_a}{Nr} + 8\pi r\sigma \tag{9}$$

и приравняем (9) к нулю:

$$\frac{d\Delta G}{dr} = -\frac{3TkN_a}{Nr} + 8\pi r\sigma = 0.$$
(10)

При достижении  $\Delta G$  нулевого значения в системе происходит самодиспергирование. Критическим барьером диспергирования при этом является межфазное натяжение на границе масловода. Применяя условие самодиспергирования  $\Delta G=0$  и выражая из (8)  $\sigma$ , получаем значение критического поверхностного натяжения  $\sigma_{\kappa p}$  для эмульсии с радиусом капель *r*:

$$\sigma_{_{\kappa p}} = \frac{TkN_a \ln(N/\nu)}{N4\pi r^2},$$
(11)

а по выражению (10) определяем значение критического радиуса капель эмульсии:

$$r_{\kappa p} = \sqrt{\frac{3TkN_a}{N8\pi\sigma}} \,. \tag{12}$$

Следует отметить, что условие  $\Delta G=0$  выполняется только при очень малых значениях  $\sigma_{\kappa p} \approx 10^{-8} - 10^{-10}$  Дж/м<sup>2</sup>, а также малых размерах капель  $r \approx 10^{-6} - 10^{-9}$  м [14].

Также представляет интерес и изучение динамики образования эмульсий, а именно, получение зависимости изменения степени превращения (доли дисперсной фазы в эмульсии) от времени. Для этого необходимо иметь данные по скоростям зарождения и роста центров образования дисперсной фазы (капель в эмульсии) от пересыщения относительно равновесной концентрации.

Рассматривали процесс образования эмульсии из «гомогенного» раствора за счет пересыщения относительно равновесных концентраций, лежащих на бинодальной кривой, трехкомпонентного раствора при переходе их в гетерогенную область. В качестве примера приведены результаты работы с системой вода – ацетон – ксилол. Для математического описания процесса воспользовались формальной аналогией процессов со структурной перестройкой исходной системы. При этом формальная аналогия не затрагивает физико-химических механизмов построения фаз, явлений переноса и оканчивается на уровне коэффициентов кинетических моделей (объемного, последовательного и объемно-последовательного превращений [10, 15-18]), которые количественно могут быть определены в настоящее время, в основном, экспериментально.

Для определения линейной скорости роста радиуса капель эмульсии  $v_{\Lambda}$  использовали метод непосредственного наблюдения за ростом капель на установке, разработанной на кафедре ПАХТ МИТХТ [19] (рис. 1).

Данная установка позволяет получать видеоряд в качестве инструментальной записи с оптического микроскопа с увеличением ( $\times 10^3$ ) двухмерного изображения зарождения и роста центров зародышеобразования в тонком ( $\delta$ =0,5мм) слое раствора. После цифровой обработки каждый кадр видеоряда содержал численные значения соответствующего момента времени с начала процесса, выводимые на ПЭВМ и обрабатываемые с помощью соответствующего программного обеспечения. Для каждого раствора и при каждом пересыщении эксперимент повторяли 20 раз. При этом удавалось непосредственно измерить скорости зарождения и роста одиночных капель размером ~ 0,1 мкм, т.е. в условиях максимально приближенных (при использовании обычной оптики ×10<sup>3</sup>) к образованию центров превращения критических размеров.



Рис. 1. Блок-схема измерительной установки исследования процесса зародышеобразования; 1 - центробежный вентилятор, 2 – воздуховод с нагревателем, 3 – регулируемый источник питания, 4 – измерительная ячейка, 5 – вытяжка, 6 – объектив микроскопа, 7 - матрица видеокамеры, 8 - АЦП (аналого-цифровой преобразователь), 9 – ПК (персональный компьютер), 10 - карта видеозахвата, 11 - программное обеспечение видеозаписи, 12 - порт для подключения АЦП, 13 программное обеспечение записи температуры, 14 – диск для записи данных, Rt –термистор (датчик температуры)

Fig. 1. Block diagram of the measuring system for investigation of the process of nucleation, 1 - centrifugal fan, 2 - ductwork with a heater, 3 - adjustable power supply, 4 - measuring cell, 5 extract, 6 - lens microscope, 7 - matrix camera, 8 - ADC (analog-to-digital converter), 9 - PC (personal computer), 10 - video capture card, 11 - video software, 12 - ADC connecting port, 13 temperature recording software, 14 - data hard drive, Rt - thermistor (temperature sensor)

Полученные на установке данные сопоставляли со скоростью υ<sub>Λ</sub>, определенной по зависимости, характерной для гомогенного изопотенциального объемного превращения, записанной в дифференциальной и разностной форме (13, 14) соответственно [10]. Это допустимо, ибо при гетерогенном превращении отсутствует тинд, а в опытах тинд было зафиксировано:

$$\eta(\tau_{\kappa}) = \int_{\tau_{um0}}^{\tau_{\kappa}} \beta \left[ \int_{\tau}^{\tau_{\kappa}} \upsilon_{\Lambda}(\tau') d\tau' \right]^{n} \omega_{3}(\tau) [\eta_{\max} - \eta(\tau)] d\tau + \frac{\beta}{V} \left[ \int_{\tau_{m0}}^{\tau_{\kappa}} \upsilon_{\Lambda}(\tau') d\tau' \right]^{n}, \qquad (13)$$

где  $\beta$  – фактор формы;  $\beta = 4/3\pi$  для сферических частиц; n – размерность роста; n=3 для объемного роста; η<sub>max</sub> – максимально возможная степень превращения, в данном случае соответствующая «плотной упаковке» η<sub>max</sub>=0,6; V – объем исходной фазы; индексы инд – индукционный период, к – конечный.

$$\eta(\tau_{\kappa}) = \frac{4}{3} \pi \Biggl[ \sum_{i=1}^{N_{1}} \Biggl[ \sum_{j=1}^{N_{2}} \upsilon_{\Lambda j} \Delta \tau_{j} \Biggr]^{3} \omega_{3} \Biggl[ \eta_{\max} - \eta(\sum_{i=1}^{N_{1}} \Delta \tau_{i}) \Biggr] \Delta \tau_{i} + \frac{1}{V} \Biggl[ \sum_{i=1}^{N_{1}} \upsilon_{\Lambda i} \Delta \tau_{i} \Biggr]^{3} \Biggr],$$
(14)  
Equation (14)

где

$$N_{2} = (\tau_{\kappa} - i\tau_{i} - \tau_{und}) / \Delta \tau_{i};$$
$$\Delta \tau_{j} = \begin{cases} 0.5\Delta \tau_{i}, npu - j = 1\\ \Delta \tau_{i}, npu - j > 1 \end{cases}.$$

Но для того, чтобы использовать выражение (14) для определения  $v_{\Lambda}$ , необходимо знать скорость зарождения центров дисперсной фазы ω<sub>3</sub>. Для ее экспериментального определения использовали обобщенную методику, предложенную в [10]. Она основана на положении о вероятностном характере этого процесса. Скорость зарождения новообразований  $\omega_3$  в данном случае трактуют, как и для других формально аналогичных процессов [10, 15-17], в виде наиболее вероятного числа зародышей М(т), образующихся в единице объема «старой» фазы V в единицу времени т:

$$\omega_3 = \frac{1}{V} \frac{dM(\tau)}{d\tau} \,. \tag{15}$$

Поскольку, исходя из физической картины явления [5,3] число положительных событий в этом случае много меньше числа элементарных актов, вероятность Р(к,т) образования К центров превращения за время т хорошо описывается распределением Пуассона [20]:

$$P(\kappa,\tau) = \frac{M(\tau)^{\kappa}}{K!} \exp\left[-M(\tau)\right].$$
(16)

Вероятность образования одного и более центров превращения определяется выражением:

$$\mathbf{P}(\kappa,\tau) = 1 - \exp\left[-\mathbf{M}(\tau)\right], \ \kappa \ge 1.$$

(17)

Последнюю определяли экспериментально через эмпирическую функцию ожидания начала превращения (появления первого центра)  $F(\tau)$ :

$$\mathbf{P}(\kappa,\tau) \cong F(\tau) = \frac{n(\tau)}{n_{\Sigma} + 1} = 1 - \exp\left[-\mathbf{M}(\tau)\right], \, \kappa \ge 1, \, (18)$$

где  $n(\tau)$  – число опытов, в которых превращение началось ко времени т,  $n_{\Sigma}$  – общее число опытов.

Скорость зарождения центров превращения определяли по экспериментальным данным, фиксирующим момент начала превращения, с использованием зависимостей в бесконечно малых и конечных приращениях соответственно:

$$\omega_{3} = -\frac{1}{V} \frac{d\{\ln[1 - F(\tau)]\}}{d\tau} \cong -\frac{1}{V} \frac{\Delta \ln[1 - F(\tau)]}{\Delta \tau}.$$
 (19)

Поскольку при определении скорости зародышеобразования использовали конечные приращения  $\Delta \ln[1-F(\tau)]$  и  $\Delta \tau$ , то точная фиксация времени появления первого центра превращения критических размеров [14] (микрокапли субмикронных размеров) не играет решающей роли (важно лишь, чтобы погрешность определения этого параметра была систематической). Таким образом, можно фиксировать момент, когда капля достигает размеров, регистрируемых визуально (по появлению опалесценции) или инструментально на установке, разработанной нами (рис. 1).



Рис. 2 *а*, *б*. Зависимость эмпирической функции ожидания начала превращения F(τ) от времени τ (2 *a*) и скорости зарождения центров превращения ω<sub>3</sub> от пересыщения ΔС по целевому компоненту B (ацетон) (2 *б*). *1* – пересыщение 15%; 2 – пересыщение 25%; 3 – пересыщение 30%.

Fig. 2 *a*,  $\delta$ . The dependence of the empirical function of waiting for the start of conversion F ( $\tau$ ) on time  $\tau$ , and the formation rate

of nucleation sites of transformation ( $\omega_3$ ) on the supersaturation ( $\Delta C$ ) on the target component B (acetone): 1-15% supersatura-



 Рис. 2 в. Зависимость линейной скорости роста микрокапель эмульсии вода – ацетон – ксилол от пересыщения ΔС по целевому компоненту В (ацетон): 1 – данные, полученные путем непосредственного эксперимента на установке (рис. 1); 2
 – данные, полученные путем опосредованного эксперимента и расчета по зависимости η(τ) – уравнение (14)

Fig. 2 *e*. The dependence of the linear growth rate of microdrops of emulsion, water - acetone - xylene on supersaturation ( $\Delta$ C) for the target component B (acetone): *I* - the data obtained by direct experiment on the measuring system (Fig. 1), *2* - data obtained by indirect experiment and calculations b on  $\eta$  ( $\tau$ ) dependence - equation (14)

Полученные экспериментально данные, обработанные на основе описанных теоретических представлений, позволили получить зависимость скорости зарождения центров эмульгирования от пересыщения по целевому компоненту в гетерофазной области (рис. 2 б). Экспериментально получив зависимость изменения степени превращения во времени  $\eta(\tau)$ , зная  $\omega_3$  и  $\eta_{max}$ , рассчитывали методом однопараметрической оптимизации, изложенным в [10], линейную скорость роста капель эмульсии  $v_{\Lambda}$  (рис. 2 *в*). Причем, как и в ранее проведенных работах [10, 11], для расчета  $\upsilon_{\Lambda}$ брали начальный участок кривой  $\eta(\tau)$  для  $\eta \leq 0, 1$ , когда «стесненность» роста капель эмульсии минимальна. Таким образом, скорости зарождения и роста центров эмульгирования получены двумя независимыми экспериментальными методами, так же, как это сделано при изучении кинетики кристаллизации [19]: непосредственно на установке (рис. 1) и опосредованно по массиву тинд и зависимости η(τ) по вышеописанной методике. Для получения каждой точки на рис. 2 а-в проводили серию из 20 экспериментов двумя различными методами. Погрешность определения  $\omega_3$  и

 $v_{\Lambda} = f(\Delta C)$  не превышала 10% с вероятностью 95%.

Наличие экспериментально полученных скоростей зарождения  $\omega_3$  и роста  $\upsilon_{\Lambda}$  центров эмульгирования в зависимости от пересыщения  $\Delta C$  (рис. 2 *a-в*) позволило рассчитать зависимости изменения во времени степени превращения гомогенного раствора в эмульсию  $\eta(\tau)$  и интегральную функцию распределения капель по размерам  $\xi(d)$  в любой момент времени с использованием уравнения (14) и сопоставить результаты расчета с данными независимого эксперимента (рис. 2 *г,д*).



Рис. 2 г, д. Зависимость степени превращения гомогенного раствора в эмульсию от времени  $\eta(\tau)$  (2 г) и интегральной функции распределения капель эмульсии по размерам (диаметром –d)  $\xi$ (d) ко времени  $\tau$ =10 с (2 д). Сплошные линии – расчет по уравнению (14); точки – эксперимент;  $\Delta C$ =25% Fig. 2 г, д. The dependence of degree of conversion of homogeneous solution into emulsion on time  $\eta$  ( $\tau$ ), and the integral function of emulsion drops distribution on size (diameter-d)  $\xi$  (d) at the time  $\tau$  = 10 s. Solid lines - calculation according to equation (14), points - experiment,  $\Delta C$  = 25%

Таким образом, нами показана работоспособность теории формальной аналогии процессов со структурной перестройкой исходной системы для решения задач, связанных с определением условий самодиспергирования двухфазных систем, а также для изучения кинетических параметров динамики образования эмульсий (скоростей зарождения и роста капель эмульсии от пересыщения и зависимости степени превращения от времени  $\eta(\tau)$ ).

#### ЛИТЕРАТУРА

 Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: учебник для вузов. / Под ред. В.Г. Айнштейна. М.: Химия. 2000. Т. 2. 1760 с.;

Aiynstein V.G., Zakharov M.K. Nosov G.A. General course of processes and devices of chemical technology: the textbook for higher education institutions. / Ed. V.G. Aynstein. M.: Khimiya. 2000. V. 2. 1760 p. (in Russian).

2. Трейбал Р. Жидкостная экстракция. М.: Химия. 1966. 724 с.;

**Treiybal R.** Liquid extraction. M.: Khimiya. 1966. 724 p. (in Russian).

- Лебедев А.В. Эмульсионная полимеризация и её применение в промышленности. М.: Химия. 1976. 240 с.; Lebedev A.V. Emulsion polymerization and its application in industry. M.: Khimiya. 1976. 240 p. (in Russian).
- Симакова Г.А., Каминский В.А., Грицкова И.А. // Доклады АН СССР. 1984. Т. 276. № 5. С. 151-153; Simakova G.A. Kaminskiy V.A. Gritskova I.A. // DAN USSR. 1984. V. 276. N 5. Р. 151-153 (in Russian).
- Нанонаука и нанотехнологии. Энциклопедия систем жизнеобеспечения. Гл. соред. О.О. Аваделькарим. М.: ИД Магистр-пресс. 2009. 991 с.; Nanoscience and nanotechnologies. Encyclopedia of life support systems. Chief coeditor O. O. Avadelkarim. M.: ID Magistr-press. 2009. 991 p. (in Russian).
- Неппер Д. Стабилизация коллоидных дисперсий полимерами. М.: Мир. 1986. 487 с.;
   Napper D. Polymeric stabilization of colloidal dispersions. M.: Mir. 1986. 487 p. (in Russian).
- Крестов Г.А., Афанасьев В.Н., Ефремова Л.С. Физикохимические свойства бинарных растворителей. Справочник. Л.: Химия. 1988. 688 с.;
   Krestov G.A., Afanasyev V.N., Efremova L.S. Physical and chemical properties of binary solvents. Handbook. L.: Khimiya. 1988. 688 p. (in Russian).
- Чуешов В.И., Чернов М.Ю., Хохлова Л.М., Зайцев О.И., Шебанова С.Т. Промышленная технология лекарств: учебник в двух томах. / Под ред. В.И. Чуешова. Изд-во НФАУ. 2002. Т. 2. 716 с.;

Chuyeshov V.I. Chernov M.Yu. Khokhlova L.M., Zaiytsev O.I., Shebanova S.T. Industrial technology of drugs: the textbook in two volumes. / Ed. Chuyeshov. NFAU publishing house. 2002. V. 2. 716 p. (in Russian).

9. Солодовник В.Д. Микрокапсулирование. М.: Химия. 1980. 216 с.;

**Solodovnik V.D.** Microencapsulation. M.: Khimia. 1980. 216 p. (in Russian).

 Таран А.Л. Теория и практика процессов гранулирования расплавов и порошков. Дис. ... д.т.н. Москва. 2001. 524 с.;

**Taran A.L.** Theory and practice of processes of a granulation of fusions and powders: Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Moskva. 2001. 524 p. (in Russian).

Таран А.Л., Носов Г.А. // Теоретические основы химической технологии. 2001. Т. 35. № 5. С. 523-526;
 Тагап А.L., Nosov G.A. // Teoreticheskie osnovy khimicheskoiy tekhnologii. 2001. V. 35. N 5. P. 523-526 (in Russian).

- Шукин Е.Д., Ребиндер П.А. // Коллоидный журнал. 1958. Т. ХХ. № 5. С. 645-654;
   Shchukin E.D. Rebinder P.A. // Kolloidnyiy zhurnal. 1958. V. XX. N 5. P. 645-654 (in Russian).
- 14. Григорьев Г.А., Еськова Е.В., Андреянцева А.А. // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 5. С. 42-47; Grigoriev G.A. Eskova E.V. Andreyantseva А.А. // Vestnik MITHT. 2009. V. 4. N 5. P. 42-47 (in Russian).
- Зельдович Я.Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. М.: Наука. 1984. 374 с.;
   Zeldovich Ya.B. The chosen works. Chemical physics and hydrodynamics. M: Nauka. 1984. 374 p. (in Russian).
- Любов Б.Я. Кинетическая теория фазовых превращений. М.: Металлургия. 1969. 263 с.; Lyubov B.Ya. Kinetic theory of phase transformations. M: Metallurgiya. 1969. 263 p. (in Russian).

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии

- 17. 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).
- Горелик А.Г., Амитин А.В. Десублимация в химической промышленности. М.: Химия. 1986. 272 с.;
   Gorelik A.G. Amitin A.V. Desublimation in the chemical industry. М.: Khimiya. 1986. 272 р. (in Russian).
- 19. Таран Ю.А. Разработка и анализ процессов гранулирования расплавов с использованием экологически безопасных энергосберегающих схем. Дис. ... к.т.н. Москва. 2011. 254 с.; Тагап Yu.A. Development and the analysis of processes of

a granulation of fusions with use of ecologically safe energy saving schemes. Dissertation for candidate degree on technical sciences. Moskva. 2011. 254 p. (in Russian).

 Боровков А.А. Курс теории вероятностей. М.: Наука. 1972. 287 с.;
 Borovkov А.А. Course of Probability Theory. М.: Nauka.

**Borovkov A.A.** Course of Probability Theory. M.: Nauka. 1972. 287 p. (in Russian).

УДК 542.41

# М.М. Матаев, Д.Ж. Нукетаева, Н.А. Жуманова, Н.О. Мырзахметова, Б.М. Бутин, М. Абдраймова ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ ВИСМУТИТОВ НЕОДИМА И САМАРИЯ

(Казахский государственный женский педагогический университет) e-mail: mataev\_06 @ mail.ru, nurgulzhumanova@mail.ru

Методом динамической калориметрии в интервале температур 298,15-673 К экспериментально исследованы теплоемкости висмутитов RCaBiO<sub>4</sub> (R-P3Э), выведены уравнения, описывающие зависимости  $C_p^0 \sim f(T)$ , рассчитаны термодинамические функции  $C_p^0(T), H^0(298, 15)S^0(T), \Phi^{**}(T)$ .

Ключевые слова: теплоемкость, калориметр, висмутит

Исследование физико-химических свойств висмутитов, образующихся в системах Ln<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – CaO - Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ln-p.3.9.) представляет определенный научный и практический интерес для направленного синтеза соединений с заданными свойствами [1].

Цель настоящей работы – калориметрическое исследование висмутитов лантаноидов состава LnCaBiO<sub>4</sub>. Исследуемые висмутиты синтезированы твердофазным взаимодействием соответствующих по стехиометрии смесей оксидов  $Ln_2O_3$  марки "ос.ч.",  $Bi_2O_3$  и карбоната кальция квалификации "ч.д.а.". Методом рентгенофазового анализа установлено образование равновесных фаз висмутитов и определены типы их сингонии и параметры решеток [2]. Выявлено, что соединения данного состава кристаллизуются в кубической объемноцентрированной сингонии [3].

Теплоемкость висмутитов исследовали ме-

тодом динамической калориметрии на серийном приборе ИТ-С-400 в интервале температур 298,15 - 673 К. Опыты проводились в режиме монотонного, близкого к линейному, разогрева образца со средней скоростью около 0,1 К в секунду. Максимальная погрешность измерения теплоемкости на приборе ИТ-С-400, согласно паспортным данным составляет ±10% [4]. Принцип работы калориметра основывается на сравнительном методе динамического с-калориметра с тепломером. Исследуемый образец, помещенный в металлическую ампулу измерительной ячейки, разогревался непрерывно тепловым потоком через тепломер. Через каждые 25°С разогрева с помощью микровольтамперметра Ф-136 и секундомера СЭЦ – 100 измеряли временное запаздывание температуры ампулы по отношению к температуре основания.

Предварительно производилась градуировка измерителя, которая заключается в определении тепловой проводимости калориметра К<sub>т</sub>. Затем определялась теплоемкость стандартного медного образца, удельные и мольные теплоемкости исследуемого вещества. Тепловая проводимость тепломера определялась по формуле

$$K_{\rm T} = C_{\rm obp.M.} / (\tau_{\rm T.M.} - \tau^0_{\rm T}), \qquad (1)$$

в которой Собр.м. – полная теплоемкость медного образца в Дж/К, т.м. – среднее время запаздывания на тепломере в опытах с медным образцом в секундах,  $\tau_{T}^{0}$  – среднее время запаздывания на тепломере в экспериментах с пустой ампулой в секундах. Полную теплоемкость медного образца вычисляли по уравнению

$$C_{\text{odd.m.}} = C_{\text{M}} m_{\text{odd.}}, \qquad (2)$$

где С<sub>м</sub> – табличное значение удельной теплоемкости меди в Дж/(кг К), m<sub>обр.</sub> – масса медного образца в кг. Значение удельной теплоемкости исследуемого вещества рассчитывали по формуле:

$$C_{\rm yg} = (K_{\rm T}/m_{\rm o})(\tau_{\rm T} - \tau^0_{\tau}),$$
 (3)

где K<sub>т</sub> – тепловая проводимость тепломера, m<sub>o</sub> – масса исследуемого вещества в кг, т<sub>т</sub> - время запаздывания температуры на тепломере в секундах,  $\tau_{\tau}^{0}$  – время запаздывания температуры на тепломере в экспериментах с пустой ампулой в секундах.

Для каждого диапазона температур образца проводилось по пять опытов. Полученные результаты времени запаздывания на тепломере усреднялись и обрабатывались методами математической статистики. Для усредненных значений удельных теплоемкостей при каждой температуре рассчитывались среднеквадратичные отклонения (б, Дж/(г К)), а для усредненных величин мольных теплоемкостей рассчитаны случайные составляющие погрешности ( $\Delta$ , Дж/(мольК)).

Проверка прибора производилась путем измерения стандартной теплоемкости α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Полученное значение С<sup>0</sup><sub>p</sub>(298,15)Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [76,0 Дж/моль-К] удовлетворительно согласуется с рекомендованным [79,0 Дж/моль•К] [5].

В табл. 1 приведены результаты калориметрического определения теплоемкостей висмутитов NdCaBiO<sub>4</sub> и SmCaBiO<sub>4</sub>.

Математической обработкой экспериментальных данных получены уравнения температурной зависимости теплоемкости висмутитов NdCaBiO<sub>4</sub> и SmCaBiO<sub>4</sub> для исследованных диапазонов температур:  $C_p = (482\pm18) + (160\pm5)10^{-3}T - (251\pm8)10^{5}T^2$  и  $C_p = (492\pm18) + (164\pm4)10^{-3}T -$  $-(253\pm7)10^5 T^2$  соответственно.

Таблииа 1 Экспериментальные значения теплоемкостей вис-

|   | мутитов   |
|---|---|
| 1 | Experimental values of his muthits heat especie |

| <i>Table 1.</i> Experimental values of bismuthite heat capacities |                          |                            |          |                          |                            |  |  |
|---|--------------------------|----------------------------|----------|--------------------------|----------------------------|--|--|
|   | $C_{\rm p} \pm \delta$ , | $C_{\rm p}^{0} \pm \Delta$ | <i></i>  | $C_{\rm p} \pm \delta$ , | $C_{\rm p}^{0} \pm \Delta$ |  |  |
| <i>I</i> , К  | Дж/(г∙К)                 | Дж/(моль•К)                | Т, К     | Дж/(г∙К)                 | Дж/(моль•К)                |  |  |
| NdCaBiO <sub>4</sub>  |                          |                            |          |                          |                            |  |  |
| 200   | 0,3333                   | 15219                      | 400      | 0,6615                   | 20210                      |  |  |
| 298   | ±0,0273                  | 152±8                      | 498      | ±0,0592                  | 302±9                      |  |  |
| 272   | 0,4124                   | 19947                      | 522      | 0,6743                   | 20848                      |  |  |
| 323   | ±0,0294                  | 100±/                      | 525      | ±0,0543                  | 308±8                      |  |  |
| 318   | 0,4766                   | 217+5                      | 5/18     | 0,6828                   | 312+6                      |  |  |
| 540   | ±0,0248                  | 217±3                      | 540      | ±0,0418                  | 512±0                      |  |  |
| 373   | 0,5275                   | 241+6                      | 573      | 0,6903                   | 315+6                      |  |  |
| 515   | ±0,0325                  | 241±0                      | 515      | ±0,0413                  | 515±0                      |  |  |
| 398   | 0,5672                   | 259+5                      | 598      | 0,6975                   | 318+7                      |  |  |
| 570   | ±0,0283                  | 257±5                      | 570      | ±0,0495                  | 510±7                      |  |  |
| 423   | 0,6004                   | 274+8                      | 623      | 0,6989                   | 319+5                      |  |  |
| .20   | ±0,0485                  |                            | 020      | ±0,0358                  | 01720                      |  |  |
| 448   | 0,6238                   | 285±7                      | 648      | 0,7138                   | 326+9                      |  |  |
| -   | ±0,0445                  |                            |          | ±0,0645                  |                            |  |  |
| 473   | 0,6457                   | 295±6                      | 673      | 0,7149                   | 326±8                      |  |  |
|   | ±0,0397                  |                            | D'O      | $\pm 0,0578$             |                            |  |  |
|   | 0.2401                   | SmCa                       | $B_1O_4$ | 0.6501                   |                            |  |  |
| 298   | 0,3401                   | 157±8                      | 498      | 0,6581                   | 304±8                      |  |  |
|   | $\pm 0,0272$             |                            |          | $\pm 0,0526$             |                            |  |  |
| 323   | 0,4176                   | 193±7                      | 523      | 0,6682                   | 309±7                      |  |  |
|   | ±0,0292                  |                            |          | $\pm 0,0408$             |                            |  |  |
| 348   | 0,4841<br>±0.0287        | 224±8                      | 548      | 0,0814<br>+0.0612        | 315±9                      |  |  |
|   | ±0,0387                  |                            |          | ±0,0013                  |                            |  |  |
| 373   | 0,5405                   | 250±9                      | 573      | 0,0000                   | 318±7                      |  |  |
|   | $\pm 0,0480$             |                            |          | $\pm 0,0482$             |                            |  |  |
| 398   | +0.0464                  | 268±8                      | 598      | +0.0416                  | 321±6                      |  |  |
|   | 10,0404                  |                            |          | 0.6053                   |                            |  |  |
| 423   | +0.0424                  | 281±7                      | 623      | +0.0626                  | 322±9                      |  |  |
|   | 0.6271                   |                            |          | 0.7000                   |                            |  |  |
| 448   | +0.0564                  | 290±9                      | 648      | +0.0560                  | 324±8                      |  |  |
|   | 0.6440                   |                            |          | 0.7019                   |                            |  |  |
| 473   | +0.0515                  | 298±8                      | 673      | +0.0491                  | 325±7                      |  |  |
|   | _0,0010                  |                            |          | , 1                      |                            |  |  |

В связи с тем, что технические характеристики калориметра ИТ-С-400 не позволяют вычислить значения стандартных энтропий соединений из опытных данных по теплоемкостям, они были оценены с использованием системы ионных энтропийных инкрементов [6]. Погрешности температурной зависимости термодинамических функций вычисляли с учетом средней погрешности теплоемкости и точности расчета энтропии (~3%). Далее по известным соотношениям из опытных данных по  $C_p^0 \sim f(T)$  и расчетных значений S<sup>0</sup>(298,15) вычислены температурные зависимости термодинамических функций  $C^0_{p}(T), H^0(T) H^{0}(298,15), S^{0}(T), \Phi^{**}(T)$  (табл. 2)

Таким образом, впервые в интервале температур 298.15-673 К экспериментально определены изобарные теплоемкости висмутитов NbCaBiO<sub>4</sub> и SmCaBiO<sub>4</sub>. Выведены уравнения, описывающие зависимости их теплоемкости от

температуры. Рассчитаны значения термодинамических функций  $C_{p}^{0}(T)$ ,  $H^{0}(T) - H^{0}(298,15)$ ,  $S^{0}(T)$ ,  $\Phi^{**}(T)$ .

#### Таблица 2

#### Термодинамические функции NdCaBiO<sub>4</sub> и SmCaBiO<sub>4</sub> в интервале температур 298 -675 К *Table 2*. Thermodynamic functions of NdCaBiO<sub>4</sub> and SmCaBiO<sub>4</sub> in a temperature range of 298 -675 К

| Т.  | $C_{\rm P}^{\rm o}(T)$ , | $S^{\mathrm{o}}(T)$ , | $H^0(T)$ -           | $\Phi^{**}(T),$                         |  |  |  |
|-----|--------------------------|-----------------------|----------------------|---|--|--|--|
| ĸ   | Дж/(моль•К)              | Дж/(моль•К)           | $H^{\circ}(298,15),$ | Дж/(моль•К)                             |  |  |  |
|     |                          | NHC-D:                | кДж/моль             | ,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,, |  |  |  |
|     |                          | NaCabi                | $O_4$                |   |  |  |  |
| 298 | 152±9                    | 185±8                 | -                    | 184±7                                   |  |  |  |
| 300 | 152±13                   | 197±13                | 0,3±0,02             | 196±11                                  |  |  |  |
| 325 | 188±14                   | 232±18                | 4,6±0,3              | 217±16                                  |  |  |  |
| 350 | 217±16                   | 263±19                | 9,8±0,5              | 235±17                                  |  |  |  |
| 375 | 241±17                   | 293±21                | 15,6±0,9             | 251±18                                  |  |  |  |
| 400 | 259±19                   | 320±28                | 21,9±1,5             | 265±19                                  |  |  |  |
| 425 | 274±21                   | 345±29                | 28,6±1,8             | 278±21                                  |  |  |  |
| 450 | 285±23                   | 369±31                | 35,6±2,3             | 289±21                                  |  |  |  |
| 475 | 295±25                   | 391±32                | 42,9±2,8             | 300±23                                  |  |  |  |
| 500 | 302±27                   | 411±35                | 50,3±2,9             | 311±27                                  |  |  |  |
| 525 | 308±28                   | 431±36                | 57,9±3,5             | 320±28                                  |  |  |  |
| 550 | 312±29                   | 449±37                | 65,6±4,5             | 330±28                                  |  |  |  |
| 575 | 315±29                   | 467±38                | 73,4±5,7             | 339±29                                  |  |  |  |
| 600 | 318±30                   | 483±40                | 81,3±6,9             | 348±31                                  |  |  |  |
| 625 | 319±30                   | 499±41                | 89,2±7,2             | 356±32                                  |  |  |  |
| 650 | 326±31                   | 514±47                | 97,1±7,8             | 364±32                                  |  |  |  |
| 675 | 326±31                   | 528±49                | 105,1±9,8            | 372±33                                  |  |  |  |
|     | SmCaBiO <sub>4</sub>     |                       |                      |   |  |  |  |
| 298 | 157±9                    | 187±11                | -                    | 186±12                                  |  |  |  |
| 300 | 157±12                   | 199±13                | 0,3±0,2              | 198±13                                  |  |  |  |
| 325 | 193±13                   | 235±15                | 4,8±0,3              | 220±14                                  |  |  |  |
| 350 | 224±16                   | 267±18                | 10,1±1,3             | 238±17                                  |  |  |  |
| 375 | 250±18                   | 297±18                | 16,1±1,4             | 254±19                                  |  |  |  |
| 400 | 268±23                   | 325±19                | 22,6±1,8             | 268±21                                  |  |  |  |

Кафедра химии

| 425 | 281±24 | 350±21 | 29,5±2,4 | 281±22 |
|-----|--------|--------|----------|--------|
| 450 | 290±25 | 374±25 | 36,6±2,6 | 293±23 |
| 475 | 298±26 | 397±27 | 44,1±3,1 | 304±28 |
| 500 | 304±28 | 418±29 | 51,7±4,8 | 314±29 |
| 525 | 309±29 | 438±35 | 59,5±5,6 | 324±31 |
| 550 | 315±29 | 457±39 | 67,4±5,9 | 334±31 |
| 575 | 318±30 | 474±41 | 75,3±6,1 | 343±31 |
| 600 | 321±31 | 491±43 | 83,4±6,8 | 352±32 |
| 625 | 322±31 | 507±44 | 91,5±7,9 | 361±32 |
| 650 | 324±32 | 522±45 | 99,6±8,6 | 369±33 |
| 675 | 325±33 | 537±47 | 10,7±7,2 | 377±34 |

#### ЛИТЕРАТУРА

- Касенов Б.К., Оралова А.Т., Нургалиев Б.З., Матаев М.М. // ЖФХ. 1996.Т. 70. № 5.С. 944–947; Kasenov B.K., Oralova А.Т., Nurgaliev B.Z., Mataev M.M. // Zhurn. Phyz. Khimii. 1996.V. 70. № 5.Р. 944–947 (in Russian).
- Матаев М.М. // Вестник КазНУ им.Аль-Фараби. 2002. № 2. С. 143- 146; Матаеv М.М. // Vestnik KazNU of Al-Farabi. 2002. N 2. P.

Mataev M.M. // Vestnik KazNU of Al-Farabi. 2002. N 2. P. 143-146 (in Russian).

 Матаев М.М. // Пищевая технология и сервис. 2008. № 3. С. 48-52;
 Mataev М.М. // Pishchevaya tekhnologiya i servis. 2008.

Mataev M.M. // Pishchevaya tekhnologiya i servis. 2008. N 3. P. 48-52 (in Russian).

- Платунов Е.С., Буравой С.Е., Курепин В.В., Петров Г.С. Теплофизические измерения и приборы. Л.: Машиностроение, 1986. 256 с.;
   Platunov E.S., Buravoiy S.E., Kurepin V.V., Petrov G.S. Thermophysical measurements and devices. L.:
- Mashinostroenie. 1986. P. 256 (in Russian)
  5. Robie R.A., Hewingway B.S., Fisher J.K. Thermodynamic Properties of Minerals and related Substances at 298,15 and (10<sup>5</sup> Paskals). Pressure and at Higher Temperatures. Washington: United states government printing office. 1978. P. 456.
- Кумок В.П. Прямые и обратные задачи химической термодинамики. Новосибирск. Наука. 1987. С. 108;
   Киток V.P. Direct and inverse problems of chemical thermodynamics. Novosibirsk. Nauka. 1987. P. 108 (in Russian).

# Е.В. Черкасова, Ю.Р. Гиниятуллина, Т.Г. Черкасова, Э.С. Татаринова ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СОЛЕЙ КАДМИЯ(II) И ЛЮТЕЦИЯ(III) С ГЕКСА(ИЗОТИОЦИАНАТО)ХРОМАТОМ(III) КАЛИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Кузбасский государственный технический университет им. Т.Ф. Горбачева) e-mail: ctg.htnv@kuzstu.ru

# Изучено взаимодействие в водном растворе анионного комплекса K<sub>3</sub>[Cr(NCS)<sub>6</sub>] с солями кадмия(II), лютеция(III) и є-капролактамом. Полученные результаты рассмотрены с позиций концепции жестко-мягких кислот и оснований (ЖМКО).

#### Ключевые слова: двойные комплексные соли, хром, кадмий, лютеций, є- капролактам

Инертный объемный анион гекса(изотиоцианато)хромата(III) калия  $K_3[Cr(NCS)_6].nH_2O(1)$ удобен для прямого синтеза ионных и полимерных двойных комплексных соединений (ДКС), являющихся, в свою очередь, прекурсорами для получения функциональных материалов, в частности, термоиндикаторов и тонкодисперсных смешанных оксидных порошков [1-4]. Установлечто гексароданохроматные(III) комно также, плексы обладают противоопухолевой и комбинированной противоопухолевой и фотосенсибилизирующей активностью [5]. Известно, что координационные полимеры способны переплетаться с образованием пространственно неразделимых, но химически не связанных конгломератов, кристаллы которых имеют особые физико-химические свойства [6-8].

Ранее нами сообщалось о синтезе и физико-химическом исследовании гекса(изотиоцианато)хроматов(III) комплексов лантаноидов(III) с є-капролактамом имеющих (Cpl), состав  $[Ln(\varepsilon-C_6H_{11}NO)_8][Cr(NCS)_6]$  (2), где  $Ln = La^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ ,  $Sm^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Ho^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Tm^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$  [9]. Комплексы обладают обратимыми термохромными свойствами, изменяя окраску при нагревании и охлаждении в интервале температур 473-483 К. Структуры двойных комплексных соединений (ДКС) островного типа, включают в себя комплексные катионы  $[Ln(\epsilon - C_6 H_{11} NO)_8]^{3+}$  и комплексные анионы [Cr(NCS)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>. Соединения кристаллизуются в одном из трех родственных структурных типов, взаимная упаковка ионов в структуре которых топологически соответствует таковой в структуре NaCl. Возможность реализации трех типов кристаллической упаковки, повидимому, связана как с лантаноидным сжатием, так и с конформационной гибкостью молекул єкапролактама. Прямым синтезом из водных растворов 1, нитрата лютеция и Cpl в условиях замедленной кристаллизации получен также комплекс соста-Ba  $[Lu(\varepsilon-C_6H_{11}NO)_4(H_2O)_4][Cr(NCS)_6]\cdot1,5H_2O(3)$  [10]. Структура 3 ионная, длительная кристаллизация из водного раствора привела к частичному замещению во внутренней координационной сфере иона лютеция(III) четырех молекул Cpl на молекулы воды, имеющие меньшие размеры и поэтому стерически более приемлемые для Lu<sup>3+</sup> с его сравнительно меньшими размерами по отношению к другим лантаноидам.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При смешивании умеренно концентрированных водных растворов 5,89 г (0,01 моль) соединения **1** и 9,05 г (0,08 моль) Срl в интервале pH 4-6 с последующим добавлением 4,69 г (0,01) моль водного раствора нитрата лютеция (III) выпадал бледно-сиреневый мелкокристаллический осадок. Необходимо соблюдать описанный порядок сливания растворов и кислотность среды, чтобы избежать образования ионных комплексов гекса(изотиоцианато)хромат(III)-аниона с катионом є-капролактамия при более низких значениях pH растворов [11, 12]. Полученный осадок отфильтровывали, промывали холодной водой и полностью высушивали на воздухе. Выход составил около 70 %.

В качестве исходных веществ для синтеза комплекса кадмия были использованы кристаллические  $CdCl_2$ ·2.5H<sub>2</sub>O, Cpl и вещество **1**. Комплексное соединение кадмия(II) с Cpl получили путем смешения разбавленных водных растворов исходных веществ. При синтезе комплекса необходимо соблюдать, помимо кислотности среды (pH>4), концентрацию исходных растворов (0.125M<c< <0.5M) во избежание образования комплекса состава Cd<sub>3</sub>[Cr(NCS)<sub>6</sub>]·4H<sub>2</sub>O [13] при концентрации более 0.5M. При концентрациях ниже 0.125M осадок не выпадал в течение 40 мин, далее наблюдения не велись. Выпавший осадок отфильтровывали и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Выход составиа 60%.

Химический анализ на содержание лютеция выполнен гравиметрическим методом осаждением в виде оксалата, количество хрома определено спектрофотометрически. Содержание кадмия и гексатиоцианатохромат(III)-иона устанавливали гравиметрически по сульфату кадмия [14] и гексатиоцианатохромату(III) серебра [15] соответственно. Элементный анализ на углерод и водород проводили по стандартной методике пиролитическим сжиганием навески в быстром токе кислорода в кварцевой трубке при 900°С, в условиях, обеспечивающих достаточно длительный и полный контакт вещества, его паров и продуктов разложения с горячим кислородом.

ИК спектры соединений сняты на ИК Фурье-спектрометре System-2000 фирмы Perkin-Elmer в области частот 4000-450 см<sup>-1</sup>, образцы запрессовывались в матрицу KBr.

Рентгеноструктурный анализ комплексов выполнен на автоматическом четырехкружном дифрактометре Bruker-Nonius X8Арех при температурах 90 и 150К для соединений лютеция и кадмия, соответственно, низкие температуры использованы для устранения конформационной разупорядоченности молекул Cpl.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Комплекс кадмия представляет собой мелкокристаллическое вещество сиреневого цвета, имеющее по данным химического анализа следующий состав:

| Cd    | $[Cr(NCS)_6]^{3-}$   | С  | Η  |
|-------|----------------------|--|--|
| 12,68 | 29,82                | 42,56  | 5,62   |
|       |                      |  |  |
| 12,38 | 29,38                | 42,32  | 5,66   |
|       | Cd<br>12,68<br>12,38 | $\begin{array}{c} Cd & [Cr(NCS)_6]^{3-} \\ 12,68 & 29,82 \\ 12,38 & 29,38 \end{array}$ | $\begin{array}{ccc} Cd & [Cr(NCS)_6]^{3-} & C \\ 12,68 & 29,82 & 42,56 \\ 12,38 & 29,38 & 42,32 \end{array}$ |

Мелкокристаллический бледно-сиреневый порошок комплексного соединения лютеция в соответствии с результатами химического анализа имеет состав:

|                                | Lu    | Cr   | С     | Н    |
|--------------------------------|-------|------|-------|------|
| Найдено, %                     | 11,73 | 3,43 | 43,68 | 5,88 |
| $C_{54}H_{88}CrLuN_{14}O_8S_6$ |       |      |       |      |
| Вычислено, %                   | 11,82 | 3.51 | 43,80 | 5,99 |

Способы координации лигандов с комплексообразователями установлены ИК-спектроскопическим методом по смещению основных полос поглощения, v, см<sup>-1</sup>:

Для  $C_{96}H_{154}Cd_3Cr_2N_{26}O_{14}S_{12}$  (4) : 3300 (сл), 2938 (ср), 2123 (ср), 2080 (с), 1624 (с), 869 (сл), 823 (сл), 747 (сл), 482 (сл).

Для  $C_{54}H_{88}CrLuN_{14}O_8S_6$  (5): 3300 (сл.), 3196 (ср.), 2093 (с.), 1621 (с.), 827(ср.), 481 (сл.).

Смещение полосы валентных колебаний карбонильной группы Cpl (1665 см<sup>-1</sup>) в низкочастотную область на 41 см<sup>-1</sup> в ДКС **4** и на 44 см<sup>-1</sup> в ДКС **5** отражает понижение кратности связи C=O в результате смещения  $\pi$ -электронов к атому кислорода при образовании координационной связи с ионами кадмия(II) и лютеция (III) [16].

Роданидный анион является амбидентатным. В состав комплекса 4, кроме «жесткого» иона хрома(III) входит «мягкий» ион кадмия(II), что предполагает образование полимерной структуры с мостиковыми тиоцианатными группами. В комплексе 5 имеется два «жестких» акцептора электронных пар (Lu<sup>3+</sup> и Cr<sup>3+</sup>), что предполагает образование ионных изотиоцианатных соединений. Полосы поглощения v(CN) в ДКС 4 имеют значения 2080 и 2123 см<sup>-1</sup>, что подтверждает наличие и мостиковых и концевых NCS групп, в то время как одиночная полоса v(CN) в ДКС 5, равная 2093 см<sup>-1</sup>, свидетельствует об отсутствии мостикообразования. Значения частот v(CS)=827 см<sup>-1</sup> и  $\delta(NCS)$  $= 481 \text{ см}^{-1}$  характеризуют отсутствие тиоцианатных мостиков и образование изотиоцианатных комплексов, то есть связь NCS-группы с ионом Cr<sup>3+</sup> осуществляется через атом азота [17]. Таким образом, в тио(цианато)хроматных комплексах роданидная группа может быть изотиоцианатной и мостиковой, связывающей ион Cr<sup>3+</sup> с ионами других металлов, являющимися «мягкими» кислотами Льюиса.



Рис. 1. Структурные фрагменты в комплексе кадмия:  $\{[Cd(Cpl)_4][Cr(NCS)_6]\}^-$ и  $\{[Cd(Cpl)_5]_2[Cr(NCS)_6]\}^+$  Fig. 1. Structural fragments in  $\{[Cd(Cpl)_4][Cr(NCS)_6]\}^-$  and  $\{[Cd(Cpl)_5]_2[Cr(NCS)_6]\}^+$ cadmium complexes

Мостиковая функция роданидной группы реализована при синтезе полиядерного комплекса **5** состава [{Cd( $\varepsilon$ -C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>5</sub>}<sub>2</sub>Cr(NCS)<sub>6</sub>][Cd(( $\varepsilon$ -C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>4</sub> Cr(NCS)<sub>6</sub>] (рис. 1), кристаллизующегося с триклинной сингонии, пространственная группа P-1. По данным PCA кристаллическая структура комплекса состоит из бесконечных анионных цепочек [(Cd( $\varepsilon$ -C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>4</sub>)(Cr(NCS)<sub>6</sub>)]<sub>n</sub><sup>n-</sup> и трехъядерных катионных комплексов [Cd( $\varepsilon$ -C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO)<sub>5</sub>]<sub>2</sub>[Cr(NCS)<sub>6</sub>]<sup>+</sup>, расположенных между цепочками. Анионные цепочки образуются за счет мостиковой функции двух тиоцианатных групп различных октаэдров Cr(NCS)<sub>6</sub>, связанных с катионами кадмия через атомы серы, находящиеся в *транс*-положении. Координационное окружение кадмия дополняется до октаэдрического четырьмя атомами кислорода молекул Cpl. Трехъядерные катионные комплексы построены подобно анионным цепочкам, но в окружении кадмия находится только одна изотиоцианатная группа, а остальные пять координационных мест заняты молекулами Cpl. В кристалле анионные цепочки и катионные комплексы связаны за счет кулоновских взаимодействий.

В условиях полного высушивания из водных растворов исходных веществ получен ионный комплекс  $Lu^{3+}$  островного типа, имеющий состав  $[Lu(\epsilon-C_6H_{11}NO)_6][Cr(NCS)_6]\cdot2(\epsilon-C_6H_{11}NO)$  (6) (рис. 2) и состоящий из катионов  $[Lu(\epsilon-C_6H_{11}NO)_6]^{3+}$  и анионов  $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ . «Низкое» координационное число комплексообразователя в катионе, повидимому, объясняется стерическим фактором. Кристаллы 6 триклинной сингонии, пространственная группа P-1.



Рис. 2. Фрагмент структуры комплекса **6** Fig. 2. Fragment of complex **6** structure

Таким образом, все полученные комплексы, где осуществляется «жестко-жесткое» взаимодействие «лютеций(III)-хром(III)» являются ионными ДКС, состоящими из комплексных катионов и комплексных анионов с изотиоцианатными роданидными группами, связанными с ионами Cr<sup>3+</sup> через атомы азота, в то время как «мягкожесткий» комплекс «кадмий(II)-хром(III)» является примером координационного полимера с мостиковой роданидной группой, в которой «жесткий» ион Cr<sup>3+</sup> связан с «жестким» атомом азота, а «мягкий» ион Cd<sup>2+</sup> образует связь с «мягким» атомом серы. Приведенные данные еще раз свидетельствуют в пользу концепции ЖМКО [17,18], позволяющей прогнозировать строение, в частности, ДКС, являющихся перспективными прекурсорами для получения различных функциональных, в том числе наноразмерных, материалов.

Авторы выражают благодарность к.х.н. Пересыпкиной Е.В. и к.х.н. Вировцу А.В. за помощь в проведении РСА.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С.21-23;
 Charkesova E.V. Charkesova T.C. Tatarinova E.S. //

Cherkasova E.V., Cherkasova T.G., Tatarinova E.S. // Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. P. 21-23 (in Russian).

 Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Исакова И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 35-38;
 Cherkasova F.V. Cherkasova T.C. Isakova I.V. //

Cherkasova E.V., Cherkasova T.G., Isakova I.V. // Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 35-38 (in Russian).

- Черкасова Е.В., Патраков Ю.Ф., Трясунов Б.Г., Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. Вып. 10. С. 1700-1704;
   Cherkasova E.V., Patrakov Yu.F., Tryasunov B.G., Cherkasova T.G., Tatarinova E.S. // Rus. Journ. Inorg. Chem. 2009. V. 54. N 10. P. 1625-1629.
- Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С. Патент РФ № 2301974. 2007;
   Cherkasova E.V., Cherkasova T.G., Tatarinova E.S. RF Patient 2301974. 2007.
- Шевченко Ю.Н., Писарев Е.А., Гамалея Н.Ф., Михалкин И.А. А.с. РФ № 1646265;
   Shevchenko Yu.N., Pisarev E.A., Gamaleya N.F., Mikhalkin I.A. RF Inventors CertificateA. N 1646265 (in Russian).
- Eddaoudi M., Kim J., Rosi N. // Science. 2002. V. 295. P. 469-472.
- Блатов В.А. // Журн. структ. химии.2009. Т. 50. Вып.7. С. 166-173;
   Blatov V.A. // Zhurn. Strukt. Khimii. 2009. V. 50. N 7.
- P. 166-173 (in Russian).
  Митина Т.Г., Хамитова Д.Р., Блатов В.А. // Координац. химия. 2012. Т. 38. Вып. 5. С. 323-328;
- Mitina T.G., Khamitova D.R., Blatov V.A. // Coord. Chem. 2012. V. 38. N 5. P. 309-314.
- Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Е.В., Подберезская Н.В., Черкасова Т.Г. // Журн. структ. химии. 2009. Т. 50. Вып. 1. С. 144-155;
   Virovets A.V., Peresypkina E.V., Cherkasova E.V., Podberezskaya N.V., Cherkasova T.G. // J. Struct. Chem. 2009. V. 50. N 1. P. 137-148.
- Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г. // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. Вып. 2. С. 315-320;
   Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresypkina E.V., Cherkasova T.G. // Rus. Journ. Inorg. Chem. 2009. V. 54. N 2. P. 278-282.
- Черкасова Е.В., Вировец А.В., Пересыпкина Е.В., Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. Вып. 4. С. 609-614; Cherkasova E.V., Virovets A.V., Peresypkina E.V., Cherkasova T.G., Tatarinova E.S. // Rus. Journ. Inorg. Chem. 2006. V. 51. N 4. P. 557-562.
- Исакова И.В., Пересыпкина Е.В., Вировец А.В., Черкасова Е.В., Черкасова Т.Г. // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. Вып. 5. С. 752-714;
   Isakova I.V., Peresypkina E.V., Virovets A.V., Cherkasova E.V., Cherkasova T.G. // Rus. Journ. Inorg. Chem. 2012. V. 57. N 5. P. 684-691.
   Harmanne T.F. // Жили видина и 1002. Т. 27.
- Черкасова Т.Г. // Журн. неорган. химии. 1992. Т. 37. Вып. 1. С. 131-136; Cherkasova T.G. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1992. V. 37. N 1. P. 131-136 (in Russian).
- 14. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия. 1999. 975 с.;
   Sharlo G. Metods of analitical chemistry. М.: Khimiya. 1999. 975 p. (in Russian).
- 15. **Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С.** // Журн. неорган. химии. 1993. Т. 38. Вып. 2. С. 310-311;

Cherkasova T.G., Tatarinova E.S. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1993. V. 38. N 2. P. 310-311 (in Russian).

- Черкасова Т.Г., Зубов К.С. // Журн. неоган. химии. 2004. Т. 49. Вып. 12. С. 1978-1983; Cherkasova T.G., Zubov K.S. // Rus. Journ. Inorg. Chem.
- 2004. V. 49. N 12. P. 1834-1839.
  17. Голуб А.М., Келер Х., Скопенко В.В. Химия псевдогалогенидов. Киев: Вища шк. 1981. 360 с.;
  Golub A.M., Keler Kh., Scopenko V.V. Chemistry of pseudohalogenids. Kiev: Vishcha shkola. 1981. 360 p. (in Russian)
- Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений. М.: Высш. шк. 1985. 455 с.;
   Kukushkin Yu.N. Chemistry of coordination compounds. M.: Vysshaya. Shkola. 1985. 455p. (in Russian).

Кафедра химии, технологии неорганических веществ и наноматериалов

УДК 547. 551. 1: (678.5 + 541. 12)

# Я.О. Межуев, Ю.В. Коршак, М.И. Штильман, И.В. Соловьева, М.А. Салоп

# КИНЕТИКА ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АНИЛИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева) e-mail: valsorja@mail.ru, yukorshak@yandex.ru, shtilmanm@yandex.ru, solovyovasolo@Gmail.com, melfalas@bk.ru)

# Установлено влияние поливинилового спирта на константы скорости и энергии активации стадий окислительной полимеризации анилина, протекающей в водном растворе под действием пероксидисульфата аммония.

**Ключевые слова:** полианилин, анилин, кинетика, поливиниловый спирт, константа скорости, энергия активации

#### ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на существенный прогресс в области изучения механизма окислительной полимеризации ароматических аминов, включая анилин, в литературе не существует единой точки зрения на механизм их полимеризации, а существующие концепции часто противоречивы [1-4]. Также в работах, посвященных анализу кинетических закономерностей окислительной полимеризации ароматических аминов, не учитывается переход системы из гомогенной в гетерогенную с увеличением конверсии мономера, тогда как известно, что полианилин и его производные не растворимы в реакционной среде [1].

Известно, что полианилин растворяется лишь в N-метилпирролидоне с образованием ис-

тинных растворов невысоких концентраций. В этой связи представляет интерес возможность получения стабилизированных водных дисперсий полианилина в присутствии поливинилового спирта (ПВС), полиэтиленгликоля (ПЭГ) и поли-(-N-винилпирролидона) (ПВП) [4], причем следует ожидать значительного влияния добавок этих водорастворимых полимеров на кинетические закономерности окислительной полимеризации анилина.

В настоящей работе впервые исследована кинетика окислительной полимеризации солянокислого анилина в водном растворе в присутствии ПВС, под действием пероксидисульфата аммония в качестве окислителя с учетом гетерогенного течения процесса.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Так как в процессе окислительной полимеризации анилина выделяются протоны, то глубину протекания реакции удобно контролировать потенциометрически, измеряя pH реакционной системы через равные промежутки времени.

0.44 г ПВС «Aldrich», молекулярной массой 50000 с остаточным содержанием ацетатных групп 1% растворяют при нагревании до 80°С в 50 мл дважды дистиллированной воды при интенсивном перемешивании, затем полученный раствор охлаждают до комнатной температуры. Солянокислый анилин «ч.д.а.», массой 1.29 г (0.01 моль) растворяют в 50 мл приготовленного водного раствора ПВС. Пероксидисульфат аммония «ч.д.а.» массой 2.85 г (0.0125 моль) также растворяют в 50 мл дважды дистиллированной воды. Приготовленные растворы термостатируют в течение 30 мин, затем смешивают. За ходом реакции следят, измеряя pH реакционной системы (pHметр Экотест 2000) через каждые 30 с до достижения постоянного значения pH. Зависимости pH реакционной системы от времени были получены при температурах 25, 30, 35, и 40°С.

# ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Надежно установлено, что окислительная полимеризация анилина начинается со стадии медленного одноэлектронного переноса с молекулы анилина на пероксидисульфат-ион с образованием катион-радикалов анилина, которые далее быстро рекомбинируют с образованием димера (схема 1)[1-3]. Димеры (*n*-аминодифениламин) далее вступают в акт одноэлектронного переноса с образованием соответствующих катион-радикалов, которые быстро рекомбинируют с катионрадикалами мономера с образованием тримеров и т.д. (схема 1). Рост цепи полианилина рекомбинацией катион-радикалов *n*-меров анилина с катионрадикалами анилина в настоящее время надежно установлен [2, 3].



Общеизвестно, что в акте одноэлектронного переноса участвует только непротонированная форма анилина, а скорость одноэлектронного переноса подчиняется уравнению (1) [2-5].

 $W_s=k_s[Ani][Ox]=K_ak_s[AniH^+][Ox]/[H^+],$  (1) где  $k_s$  – константа скорости одноэлектронного переноса с молекулы анилина на пероксидисульфатион; [Ani] – текущая концентрация анилина; [Ox] – текущая концентрация окислителя; [H<sup>+</sup>] – текущая концентрация протонов; [AniH<sup>+</sup>] – концентрация протонированной формы анилина;  $K_a$  – константа кислотности катиона фениламмония. Аминобензойные фрагменты олигомеров анилина подвержены быстрому окислению до электронодефицитных хинондииминных фрагментов, которые как ранее показали авторы, медленно образуют комплекс с переносом заряда (КПЗ) с электроноизбыточным мономером [6, 7]. Возникновение частичного положительного заряда на бензойном кольце анилина в КПЗ является причиной дальнейшего быстрого окисления КПЗ отрицательно заряженным пероксидисульфат-ионом с образованием катион-радикала анилина и высвобождением хинондииминного фрагмента, что и объясняет наличие автокатализа (схема 2).



Так как олигомеры анилина, начиная с тетрамера не растворимы в реакционной среде [1], то большая часть хинондииминных фрагментов, доступных для комплексообразования с мономером находится на поверхности агрегатов олигомеров анилина. Допуская, что адсорбционное равновесие устанавливается быстро, а скорость десорбции продуктов окисления КПЗ высока, принимая лимитирующей стадией взаимодействие с образованием КПЗ в адсорбционном слое, наблюдаемая скорость комплексообразования подчиняется уравнению (2):

$$W_{c} = k\theta_{m} N/V, \qquad (2)$$

где k – константа скорости взаимодействия адсорбированного мономера с хинондииминными фрагментами;  $\theta_m$  – степень заполнения поверхности агрегатов адсорбированным мономером; N – суммарное число частиц *n*-меров анилина; V – объем системы.

Степень заполнения поверхности ( $\theta_m$ ) при адсорбции из не слишком концентрированных растворов рассчитывается по уравнению Лэнгмюра (3), а число частиц (агрегатов олигомеров анилина), очевидно, пропорционально количеству прореагировавшего мономера и подчиняется уравнению (4).

 $\theta_{\rm m} = K[{\rm AniH}^+]/(1 + K[{\rm AniH}^+])$ (3)

N=m/m<sub>p</sub>=3([AniH<sup>+</sup>]<sub>0</sub>-[AniH<sup>+</sup>])VM/(4πρг<sup>3</sup>), (4) где К – константа адсорбционного равновесия мономера на поверхности агрегатов *n*-меров анилина; m – суммарная масса всех частиц *n*-меров анилина; m<sub>p</sub> – средняя масса одного агрегата; г – средний эквивалентный радиус одного агрегата; ρ – плотность полианилина; М – молекулярная масса мономера.

Подставляя уравнения (3) и (4) в уравнение (2), получим уравнение (5) для расчета скорости комплексообразования (W<sub>c</sub>).

 $W_c = 3KkM([AniH^+]_0 -$ 

 $- [AniH^{+}]/(4\pi\rho r^{3}(1+K[AniH^{+}])).$  (5)

Допуская, что в процессе окислительной полимеризации анилина средний размер частиц

сохраняется почти постоянным значительное время, а увеличивается лишь их концентрация, вводя суммарную константу скорости комплексообразования (k<sub>c</sub>), определяемую уравнением (6):

$$k_{c} = 3KkM/(4\pi\rho r^{3})$$
 (6)

получим уравнение (7) для расчета скорости комплексообразования:

 $W_c = k_c([AniH^+]_0 - [AniH^+])[AniH^+]/(1 + K[AniH^+])$  (7)

Общая скорость окислительной полимеризации анилина (W) является суммой скоростей медленных стадий одноэлектронного переноса ( $W_s$ ) и комплексообразования ( $W_c$ ) и подчиняется уравнению (8).

$$W = W_s + W_c \tag{8}$$

С учетом уравнений (1), (7) и (8), суммарная скорость окислительной полимеризации анилина подчиняется уравнению (9):

 $W=K_ak_s[AniH^+][Ox]/[H^+]+k_c([AniH^+]_0-$ 

 $- [AniH^{+}])[AniH^{+}]/(1+K[AniH^{+}])$ (9)

Скорость одноэлектронного переноса ( $W_s$ ), согласно уравнению (1), быстро убывает с увеличения конверсии мономера за счет увеличения кислотности среды и значительна лишь в начальный момент времени. Последнее позволяет принять ее величиной практически постоянной в начальный момент времени и пренебрежимо малой уже при невысоких конверсиях мономера (менее 1%). С учетом этого допущения, уравнение (9) можно трансформировать в более простое уравнение (10):

$$W = -d[AniH^+]/dt = W_s + k_c([AniH^+]_0 -$$

- [AniH<sup>+</sup>])[AniH<sup>+</sup>]/(1+К[AniH<sup>+</sup>]), (10) которое может быть проинтегрировано аналитически.

Ранее, при изучении кинетики окислительной полимеризации солянокислого анилина в водном растворе ПВП, было показано, что ПВП связывается с аминобензойными фрагментами цепи полианилина и создает пространственные препятствия адсорбции анилина на поверхности агрегатов олигомеров [8]. В присутствии ПВС, также способного образовывать водородные связи с полианилиновой цепью, логично предположить наличие стерического барьера адсорбции мономера, отмеченного выше. Очевидно, что пространственные затруднения адсорбции мономера проявляются в уменьшении величины константы адсорбционного равновесия для мономера (К) в присутствии ПВС, что позволяет использовать приближение (11).

$$K[AniH^+] \ll 1 \tag{11}$$

С учетом приближения (11), кинетическое уравнение (10) приобретает вид:

 $-d[AniH^+]/dt=W_s+k_{c2}([AniH^+]_0-[AniH^+])[AniH^+], (12)$  где  $k_{c2}$  – константа скорости комплексообразования второго порядка.

С целью проверки адекватности уравнения (12) и лежащего в его основе допущения (11) экспериментальным данным, была проведена окислительная полимеризация солянокислого анилина в водном растворе ПВС при четырех различных температурах. Экспериментальные зависимости рН реакционной среды от времени приведены на рис. 1.



Рис. 1. Зависимости pH реакционной системы от времени в процессе окислительной полимеризации анилина в водном растворе ПВС при различных температурах: *1* – 25; *2* – 30; *3* – 35; *4* – 40°C

Fig. 1. Time dependences of pH values of the reaction system during oxidative polymerization of aniline in an aqueous solution of PVA at different temperatures: 1 - 25; 2 - 30; 3 - 35;  $4 - 40^{\circ}$ C

Текущие концентрации мономера в любой момент времени могут быть рассчитаны исходя из рН реакционной системы по уравнению:

[AniH<sup>+</sup>]=[AniH<sup>+</sup>]<sub>0</sub>–( $10^{-pH}$ –[H<sup>+</sup>]<sub>0</sub>)/g (13) где [AniH<sup>+</sup>]<sub>0</sub>, [AniH<sup>+</sup>] – начальная и текущая концентрации солянокислого анилина; g = ([H<sup>+</sup>]<sub>к</sub>– – [H<sup>+</sup>]<sub>0</sub>)/[AniH<sup>+</sup>]<sub>0</sub> – количество протонов, выделяющихся на один моль вступившего в реакцию солянокислого анилина; [H<sup>+</sup>]<sub>0</sub>, [H<sup>+</sup>]<sub>к</sub> – начальная и конечная концентрации протонов в реакционной системе. Интегрируя дифференциальное уравнение (12) в пределах от  $[AniH^+]_0$  до  $[AniH^+]$ и от 0 до t, с учетом неравенства  $W_s << k_{C2}([AniH^+]_0 - [AniH^+])[AniH^+]$  при t > 0,получаем расчетное уравнение:

 $ln(([AniH^+]_0-[AniH^+])/[AniH^+])=a+k_{c2}[AniH^+]_0t, (14)$  где

 $a=ln((([AniH^{+}]^{2}_{0}+4W_{s}/k_{c2})^{1/2}- - [AniH^{+}]_{0})/(([AniH^{+}]^{2}_{0}+4W_{s}/k_{c2})^{1/2}+[AniH^{+}]_{0}))) (15)$ 

Экспериментальные данные по текущей концентрации анилина в процессе его окислительной полимеризации в водном растворе ПВС обнаруживают линейность в координатах  $(([AniH^+]_0 - [AniH^+])/[AniH^+]) - t)$  в соответствии с уравнением (14) (рис. 2), что согласуется со вторым порядком по концентрации мономера и неравенством (11).



Рис. 2. Зависимости в координатах «ln(([AniH<sup>+</sup>])– – [AniH<sup>+</sup>])/[AniH<sup>+</sup>])– t», в условиях окислительной полимеризации анилина в водном растворе ПВС, протекающей под действием пероксидисульфата аммония. ([AniH<sup>+</sup>]) = 0.1M, [Ox]<sub>0</sub> = 0.125M, С<sub>пвс</sub> = 0.44 г/дл). *I* – 25; *2* – 30; *3* – 35; *4* – 40°C

Fig. 2. Dependences in the coordinates  $\langle ln(([AniH^+]_0 - [AniH^+])/[AniH^+]) - t \rangle$  during oxidative polymerization of aniline in an aqueous solution of PVA.  $([AniH^+]_0 = 0.1M, [Ox]_0 = -0.125 \text{ M}, C_{pva} = 0.44 \text{ g/l})$ .  $l - 25; 2 - 30; 3 - 35; 4 - 40^{\circ}\text{C}$ 

Напротив, кинетические кривые окислительной полимеризации анилина в отсутствие водорастворимых полимеров в реакционной системе, как было показано ранее [8], линейны в координатах «ln([AniH<sup>+</sup>]<sub>0</sub>– [AniH<sup>+</sup>]) – t», что свидетельствует о высокой константе адсорбционного равновесия анилина на поверхности агрегатов *n*-меров анилина и выполнение условия: 1<<K[AniH<sup>+</sup>], приводящего к первому порядку по концентрации мономера. Таким образом, наличие в реакционной системе как ПВП, так и ПВС, приводит к смене порядка по концентрации мономера с первого на второй.

Значения констант скоростей комплексообразования ( $k_{c2}$ ) были определены по тангенсу угла наклона прямых в координатах «ln(([AniH<sup>+</sup>]) – [AniH<sup>+</sup>])/[AniH<sup>+</sup>]) – t», а значения констант скоростей одноэлектронного переноса ( $k_s$ ) были рассчитаны из значения, отсекаемого на оси ординат (а) по уравнению (16), полученному комбинацией уравнений (15) и (1):

 $k_s = (k_{c2}[AniH^+]_0[H^+]_0/(4K_a[Ox]_0))((1+e^a)^2/(1-e^a)^2-1).$  (16)

Константы скорости комплексообразования в условиях окислительной полимеризации анилина в водном растворе ПВС составляют 0.044; 0.068; 0.083; 0.123 л/(мольс) при температурах 25, 30, 35 и 40°С соответственно, энергия активации комплексообразования составляет 54 кДж/моль. Константы скорости одноэлектронного переноса (k<sub>s</sub>) составляют 2,710<sup>-3</sup>; 3,210<sup>-3</sup>; 3.810<sup>-3</sup>; 4.3 10<sup>-3</sup> л/(моль с) при температурах 25, 30, 35 и 40°С соответственно. Энергия активации одноэлектронного переноса с молекулы анилина на пероксидисульфат-ион в водном растворе ПВС весьма мала и составляет 24 кДж/моль, тогда как в отсутствие ПВС, как ранее было показано авторами, составляет 95 кДж/моль [7]. Уменьшение энергии активации одноэлектронного переноса, вероятно, связано с сольватацией переходного состояния одноэлектронного переноса катионрадикальной природы, гидроксильными группами ПВС, как это показано на схеме 3.



# Scheme 3

Экспериментальные и теоретические кинетические кривые, полученные для случая окислительной полимеризации анилина в водном растворе ПВС, находятся в удовлетворительном соответствии вплоть до высоких конверсий мономера и приведены на рис. 3.

Ранее была показана справедливость урав-

нения (12) для описания кинетики окислительной полимеризации анилина в водных растворах ПВП [8]. В настоящей работе показана справедливость кинетического уравнения (12) второго порядка для описания кинетики окислительной полимеризации анилина в водном растворе ПВС, что позволяет рассчитывать на его общность в отношении вариации строения водорастворимого полимера в реакционной системе.



Рис. 3. Экспериментальные и теоретические кинетические кривые в условиях окислительной полимеризации анилина в водном растворе ПВС, протекающей под действием пероксидисульфата аммония. ([AniH<sup>+</sup>]<sub>0</sub> = 0.1M, [Ox]<sub>0</sub> = 0.125M,

 $C_{\Pi BC} = 0.44 \ \Gamma/д\pi$ ). I - 25; 2 - 30; 3 - 35; 4 - 40 °C Fig. 3. Experimental and theoretical kinetc curves during oxidative polymerization of aniline in an aqueous solution of PVA with ammonium persultate as initiator. ([AniH<sup>+</sup>]<sub>0</sub> = 0.1M, [Ox]<sub>0</sub> =

 $0.125 \text{ M}, \text{ C}_{\text{pva}} = 0.44 \text{ g/l}. 1 - 25; 2 - 30; 3 - 35; 4 - 40^{\circ}\text{C}$ 

#### выводы

Установлено изменение порядка по концентрации мономера с первого на второй при проведении окислительной полимеризации анилина в водных растворах поливинилового спирта.

Показано, что введение поливинилового спирта в реакционную систему уменьшает энергию активации одноэлектронного переноса с молекулы анилина на пероксидисульфат-ион.

#### ЛИТЕРАТУРА

- WeiY., TangX., SunY. // J. Polymer. Sci. 1989. V. 27. P. 2385 – 2396.
- Ida Mav, Majda Zigon // J. Polymer. Sci. 2001. V. 39. P. 2471 – 2481.
- Wei Y., Sun Y., Tang X. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 4878 - 4881.
- Armes S.P., Aldissi M. // Mat. Res. Soc., Simp. Proc. 1990. V. 173, P. 311 - 317.
- Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 78 – 80; Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Koledenkov A.A., Ustinova M.S. // Izv. Vyssh. Uchebn.

Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. V. 54. N 9. P. 78 – 80 (in Russian).

- Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С. // Пластические массы. 2011. Т. 20. № 3. С. 26 31;
   Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Koledenkov A.A., Ustinova M.S. // Plastycheskie massy. 2011. V 20. N 3. P. 26 31 (in Russian).
- Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Коледенков А.А., Устинова М.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 83 – 86;

Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Koledenkov A.A., Ustinova M.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 83 – 86 (in Russian).

 Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Осадченко С.В., Страхов И.С. // Вестник ННГУ. 2012. № 6. С. 85 – 91;
 Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Osadchenko S.V., Strakhov I.S. // Vestnik NNGU. 2012. N 6.

P. 85 – 91 (in Russian).

УДК 541.49:546.712

# Н.Х. Рустамов, Г.Г. Аббасова

# СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА(II) С 1.10-ФЕНАНТРОЛИНОМ И 2,4-ДИНИТРОБЕНЗОЛАЗОСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ

(Институт химических проблем им. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана) e-mail: veliyeva\_g@mail.ru

Синтезированы и исследованы координационные соединении марганца(II) с 1,10фенантролином и хромогенным органическим реагентом – динитробензосалициловой кислотой. Спектрофотометрическим методом установлены условия образования и экстракции, составы комплексов. Координационные соединения синтезированы и исследованы химическим анализом, методами ИК-спектроскопии, термогравиметрии и рентгенографии.

Ключевые слова: марганец, комплексообразования, синтез, спектрофотометрия

Комплексы марганца(II) термодинамически менее устойчивы, чем аналогичные соединения других двухвалентных переходных металлов. Все полосы *d-d*-переходов в спектрах поглощения комплексов марганца являются весьма слабыми. Поляризующее действие центрального иона на лиганд слабое, из-за этого интенсивность полос переноса заряда также невысока. Поэтому число координационных соединений марганца с органическими лигандами немногочисленно.

Образованию устойчивых комплексов гетероциклических диаминов с ионами металлов с заполненной или почти заполненной *d*-орбиталью способствуют сильные поля этих лигандов, под влиянием которых происходит спаривание электронов на *d*-орбитали металла. Делокализация их на свободные  $\pi$ -орбитали приводит к образованию обратной  $\pi$ -связи, возникающей за счет неподеленной электронной пары атомов азота. Наличие системы сопряженных двойных связей в молекулах гетероциллических диаминов обусловливает глубокую окраску их комплексов с металлами [1].

Ионы Mn(II), как «жесткие» кислоты, об-

разуют прочные комплексы с жесткими льюисовыми основаниями: простые и сложные эфиры, кетоны, спирты, эфиры фосфорорганических кислот и др. кислородсодержащими лигандами [2]. Для Mn(II) характерно образование однородно или разнолигандных комплексов с реагентами, одновременно содержащими донорные атомы N и О, или если эти же донорные атомы ерисутствуют в разнородных лигандах.

Известны также некоторые разнолигандные комплексы Mn(II) с ароматическими диаминами и анионами хромогенных органических реагентов [3]. Хелатообразующей группировкой у фенантролина являются гетероатомы азота, у динитробензолазосалисиловых кислот –OH и – СООН группы в *о*-положении в составе хромогенных реагентов.

Для выяснения возможности одновременной координации марганца (II) как с ароматическими диаминами, так и хромогенными органическими реагентами с образованием смещеннолигандных комплексов, а так же возможности образования внешнесферных комплексов типа ионных ассоциатов, нами синтезированы и исследованы разнолигандные комплексы (РЛК) Мn(II) с 1,10фенантролином (Фен) и хромогенным органическим реагентом – 2,4-динитробензол-1-азо-1'-(3'карбокси-4'-гидроксибензолом) – динитробензолазосалициловой кислотой (ДНБАСК).

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и приборы. Исходный раствор соли марганца(II) (C=1,52 $\cdot$ 10<sup>-2</sup>M) готовили из MnCl<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O квалификации "ч.д.а."; содержание марганца устанавливали гравиметрически [1]. Рабочие растворы с концентраций марганца 4.5 $\cdot$ 10<sup>-4</sup>M получали разбавлением стандартного раствора. Раствор ДНБАСК 5 $\cdot$ 10<sup>-3</sup>M концентрации готовили в воде, pH которой предварительно доведен до 12.1 $\cdot$ 10<sup>-2</sup>M раствор Фен чехословацкой фирмы «Chemapol» готовили в 50%-ном (по объему) этаноле.

Значение pH испытуемых растворов контролировали при помощи универсального иономера ЭВ-74. Спектрофотометрические и ИКспектроскопические исследования проводили на спектрофотометрах СФ-46 и Specord M-80. Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-2. Термогравиметрические исследования проводили на дериватографе системы Паулик, Паулик-Эрдей.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Условия образования комплексов. Электронные спектры поглощения хлороформных экстрактов комплексов, полученные при различных значениях pH водной фазы, показали, что Mn(II) с Фен и ДНБАСК образует соединения при рН 5.0÷11.0 (I) и при рН 7.0÷12.0 (II). Оптимальным условием образования и экстракции комплексов являются pH 7.4 и 11.0, соответственно, для I и II комплекса (рис. 1). Для максимального связывания Mn(II) в диаминатный комплекс необходима  $4 \cdot 10^{-4}$  и  $5 \cdot 10^{-4}$  М концентрация Фен, а для максимального связывания диаминатного комплекса Mn(II) в разнолигандный необходима 2.5·10<sup>-4</sup> и 2·10<sup>-4</sup> М ДНБАСК. Избыток Фен и ДНБАСК не влияют на образование и экстракцию комплексов и на извлечения ДНБАСК, так как в условиях образования комплексов хромогенный реагент ионизирован по карбоксильной группе и, соответственно, преимущественно находится в водной фазе.

РЛК экстрагируется различными органическими растворителями или их смесями. Лучшие результаты получены по хлороформу и дихлорэтану. Оптимальный объем водной фазы установлен 10 – 50 мл, органической фазы – 5 мл. Увеличение объема как водной (>50 мл), так и органической (>5 мл) фаз уменьшает экстракцию комплексов. Комплексы образуются сразу после прибавления реагентов, равновесие при экстракции достигается за минуту при встряхивании. В хлороформном экстракте соединение устойчиво в течение дня. Порядок прибавления реагентов не влияет на образование и экстрцию комплексов.



Рис. 1. Влияние pH водной фазы на образование и экстракции комплексов Mn(II) с Фен и ДНБАСК: а –  $C_{Mn(II)}$ =2,23·10<sup>-5</sup>M,  $C_{\Phi eH}$ =2·10<sup>-4</sup>M,  $C_{ДHБАСK}$ =1,5·10<sup>-4</sup>M. КФК 2, 1=0,5 см,  $\lambda$ =400 нм; б –  $C_{Mn(II)}$ =2,23·10<sup>-5</sup>M,  $C_{\Phi eH}$ =2·10<sup>-4</sup>M,  $C_{ДHБАСK}$ =1,5·10<sup>-4</sup>M. КФК 2, 1=0,5 см,  $\lambda$ =540 нм

Fig. 1. The influence of pH of the aqueous phase on the formation and extraction of complexes of manganese (II) with Phen and DNBASA: a -  $C_{Mn(II)}$ =2.23·10<sup>-5</sup> M,  $C_{Phen}$ =2·10<sup>-4</sup> M,  $C_{DNBASA}$ =1.5·10<sup>-4</sup> M. KFK 2, 1=0.5 cm,  $\lambda$ =400 nm; 6 -

 $C_{\text{DNBASA}} = 1.5 \text{ fo}^{-1.01} \text{ W. KFK } 2, 1=0.5 \text{ cm}, \lambda = 400 \text{ mm}, 0^{-2} \text{ C}_{\text{Mn(II)}} = 2.23 \cdot 10^{-5} \text{ M}, C_{\text{Phen}} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}, C_{\text{DNBASA}} = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ M}. \text{ KFK } 2, 1=0.5 \text{ cm}, \lambda = 540 \text{ nm}$ 



Рис. 2. Спектры поглощения хлороформных экстрактов комплексов (1 и 2) и реагента (1' и 2'). С<sub>Mn</sub>=2,23·10<sup>-5</sup> M, С<sub>Фен</sub>=2·10<sup>-4</sup> M, С<sub>ДНБАСК</sub>=1,5·10<sup>-4</sup> M, СФ-46, l=1,0 см

Fig. 2. Absorption spectra of chlorophorm extracts of complexes (1 and 2) and reagent (1' and 2').  $C_{Mn}$ =2.23·10<sup>-5</sup> M,  $C_{Phen}$ =2·10<sup>-4</sup> M,  $C_{DNBASA}$ =1.5·10<sup>-4</sup> M, SF-46, l=1.0 cm

Хлороформный экстракт комплексов и хромогенного реагента имеют максимум поглощения, соответственно, при 400 и 510 нм (рис. 2). При образовании комплексов наблюдается большой гиперхромный сдвиг, так как в условиях образования и экстракции комплексов извлечение реагента незначительно.

Состав комплексов. Ионы металлов с ароматическими диаминами образуют комплексы типа аммиакатов [MeA<sub>m</sub>]X<sub>n</sub>, а не аммонийных солей (AH)m[MeX<sub>n</sub>] [4].

Большинство исследователей [5] относят эти соединения к ионным ассоциатам, так как в их спектрах сохраняются полосы поглощения катиона (если они окрашены) и аниона окрашенного реагента. Некоторое смещение длинноволнового максимума поглощения аниона авторы относят к деформации электронной оболочки красителя под влиянием крупного комплексного катиона.

Методами сдвига равновесия, прямой линии и пересечения кривых [6] установлено молярное соотношение Mn:Фен:ДНБАСК в составе комплексов, которые оказались для I и II равными, соответственно, 1:2:2 и 1:2:1. Методом В.А. Назаренко [7] установлено, что комплексообразующими формами марганца являются ионы Mn(II). При оптимальном условии образования и экстракции комплексов ДНБАСК в растворе присутствуют в виде однозарядного (рК<sub>1</sub>=2.0), а в щелочной среде двухзарядного (рК<sub>2</sub>= 11.43 – 11.50) анионов [8].

Определением степени полимеризации по [9] установлена мономерность ( $\gamma$ =0.87; 0.89) комплексов в органической фазе.

РЛК Mn(II) с Фен и ДНБАСК синтезированы и химическим анализом определены компоненты, входящие в состав комплексов. Для синтеза комплексов I и II к 20 мл 1·10<sup>-2</sup> М нейтрального раствора соли марганца прибавляли 40 мл 1·10<sup>-2</sup> М раствора Фен и 5 мл боратного буферного раствора с рН для I -7.4 и для II-11. Растворы нагревали на водяной бане до 50 - 60°С и при перемешивании прибавляли по каплям для I – 40 мл и для II – 20 мл 1·10<sup>-2</sup> М теплого раствора ДНБАСК. Растворы охлаждали, выпавшие темно-красный и темнофиолетовый кристаллические осадки фильтровали, промывали сначала 5 - 6 раз буферным раствором с рН 7.4 и 11, соответствующими оптимальным условиям образования комплексов I и II; затем 5 раз дистиллированной водой, высушивали при температуре 50 - 60°С. Выход комплексов -84.2% (I) и 85(II) %. Осадки, плохо растворимые в воде, бензоле, толуоле, хорошо растворяются в диметилформамиде, хлороформе, дихлорэтане, разрушаются в этаноле, ацетоне. Индивидуальность полученных соединений подтверждена методами химического анализа, рентгенографии, термогравиметрии и ИК-спектроскопии.

Для определения содержания компонентов в составе комплексов взятую навеску растворяли в 1.0 N HCl. В аликвотной части раствора содержание Mn(II) определяли гравиметрически после осаждения его антраниловой кислотой [10]. Содержание фенантролина определяли фотометрически с Fe(II), после восстановления ДНБАСК TiCl<sub>3</sub> [3]. Содержание ДНБАСК определяли фотометрически по окраске хромогенного реагента в щелочной среде по заранее построенному градуировочному графику [11].

Найдено, %, соответственно:

Мп – 5.6; Фен – 33.42; ДНБАСК – 61.48 для комплекса I

Мп –7.36; Фен – 48.25; ДНБАСК – 44.39 для комплекса II

Расчеты показывают, что соотношение компонентов в составе I Мп:Фен:ДНБАСК=1:2:2 и в составе II Мп:Фен:ДНБАСК=1:2:1.

Рентгенограммы комплексов, а также исходных веществ, (Фен и ДНБАСК), сняты на дифрактометре ДРОН-2 при  $CuK_{\alpha}$ -излучении (Ni фильтр).

Межплоскостные расстояния рассчитаны с помощью таблицы Геллера [12]. Установлено, что базальные рефлексы, характеризующие межплоскостные расстояния в дифрактограмме комплекса для I при 8.03; 5.87; 3.93 Å и для II при 4.38; 2.81; 2.37 Å не наблюдаются в дифрактограммах Фен и ДНБАСК, что указывает на индивидуальность комплексов.

Наблюдаемые на дифрактограммах Фен базальные рефлексы, характеризующие межплоскостные расстояния при 13.598; 10.163; 8.845; 1.718 Å и ДНБАСК при 7.00; 5.19; 4.75; 2.99 Å на дифрактограмме комплексов I и II не наблюдаются, что указывает на различие в структурах кристаллов этих соединений.

ИК спектры обезвоженного и прессованного в таблетки с КВг комплексов, Фен и ДНБАСК сняты на Specord M-80 в области 400 – 4000 см<sup>-1</sup>.

В комплексах с ароматическими диаминами полосы в высокочастотной области нечувствительны к замене металла, так как они связаны с колебаниями гетероцикла или ароматического кольца лиганда. Основное внимание обращается на низкочастотную область, где лежат полосы (М–N) v и другие колебания с учетом атома металла. Однако трудно отнести (М–N) v эмпирически, так как в этом диапазоне лежат и некоторые колебания лиганда. Согласно теории MO, Mn(II) имеет

частичное заполнение lg орбитали, поэтому у Mn(II) валентные колебания (M-N) v лежат в области 180-290 см-1. Так как эта область недоступна спектрофотометру Specord M-80, то о координации марганца с азотом судят по среднечастотной области [13]. Полосы поглощения в ИК спектре Фен при 1350 см<sup>-1</sup> можно отнести к валентным колебаниям связи C-N, полосы поглощения при 850 см<sup>-1</sup> – к внеплоскостным деформационным колебаниям двух соседних незамещенных атомов водорода центрального кольца Фен [14]. Полосы поглощения при 725 см<sup>-1</sup> относятся к деформационным колебаниям связи С-Н гетероциклического кольца, а полосы при 630 см<sup>-1</sup> – к веерным, крутильным и маятниковым колебаниям кристаллизационной воды [15 – 16]. В спектре комплексов с ДНБАСК полосы при 1350 см<sup>-1</sup> и 850 см<sup>-1</sup> смещены. Полоса при 725 см<sup>-1</sup> смещена и наблюдается при 640 см<sup>-1</sup> (I) и при 680 см<sup>-1</sup> (II).

Полосы поглощения при 1440, 1565, 1592 см<sup>-1</sup> обусловлены валентными колебаниями связи C=C, N=C-C=N, в спектре комплексов смещены и появляются при 1470, 1540, 1600 см<sup>-1</sup>, что указывает на координацию марганца с Фен через атомы азота. В ИК спектре комплексов отсутствуют полосы валентных колебаний карбонильной группы 1630 см<sup>-1</sup> и появляются полосы симметричного (1470 см<sup>-1</sup>) и антисимметричного (1540 и 1520 см<sup>-1</sup>) колебаний карбоксилный группы. Полосы при 1270, 1360, 1450 см<sup>-1</sup>, которые относятся к валентным колебаниям С-О и плоским деформационным колебаниям О-Н карбоксильной группы также отсутствуют. Эти эффекты свидетельствуют о замещении иона водорода карбоксильной группы ионом металла [15].

В спектрах ДНБАСК и I комплекса наблюдаются полосы деформационых колебаний фенольной ОН группы при 1340 – 1360 см<sup>-1</sup> показывающие, что водород этой группы не замещен марганцем. В спектрах комплекса II не наблюдаются полосы деформационных колебаний фенольной ОН группы при 1340 – 1360 см<sup>-1</sup>, показывающие, что водород этой группы замещен марганцем.

Дериватограммы комплексов показывают, что термические разложения сопровождается экзо- и эндотермическими эффектами. Эндоэффекты при температурах 100 – 200°С и 100 – 190°С, соответственно, для комплексов I и II, обусловлены удалением кристаллизационной воды. Расчеты показали, что одной молекуле комплексов соответствуют четыре молекулы кристаллизационной воды. Экзоэффекты для комплекса I при температуре 390 – 600°С и для комплекса II при температуре 450 – 610°С соответствуют разложению ДНБАСК в составах комплексов. Экзоэффекты для комплекса I при температуре 600 – 880°С и для комплекса (I) при температуре 610 – 850°С обусловлены расщеплением и дальнейшим медленным окислением кислородом воздуха фенантролиновой части комплексов.

Расчеты показали, что конечные продукты термического разложения комплексов являются  $Mn_2O_3$ .

Ионы марганца (II) образует более прочные комплексы с азотсодержащими лигандами чем кислородсодержащими [2]. Известен прочный бис-фенантролинатный комплекс марганца (II) [16].

Ионы марганца (II) (dsp<sup>2</sup> – гибридизация) с фенантролином образуют плоский квадратный комплекс. Плоский квадратный комплекс марганца (II) с тремя неспаренными электронами легче присоединяет допольнительные лиганды, образуя октаэдрические структуры [10]. Исследования комплексов методом ЭПР показали, что марганец (II) одновременно координируется как с фенантролином, так и хромогенными органическими реагентами [16].

Учитывая сказанное и результаты ЭПР спектроскопических исследований подобных комплексов марганца (II), можно предположить что марганец (II) координируется с двумя молекулами Фен через атомы азота и в зависимости от рН – с одной молекулой ДНБАСК через атомы кислорода –ОН и –СООН группы (рН 11,0), или двумя молекулами ДНБАСК через атомы кислорода –СООН группы (рН 7,4), образуя при этом смещеннолигандный октаэдрический комплекс, который, вероятно, имеет следующее строение:



# ЛИТЕРАТУРА

1. Рустамов Н.Х., Велиева Г.Г. // Аз. хим. журн. 2010. № 3. С. 44;

**Rustamov N. Kh., Veliyeva G.G.** // Az. Khim. Zhurn. 2010. N 3. P. 44 (in Russian).

2. Петрухин О.Н. // Коорд. Химия. 2002. Т. 28. № 10. С. 725-741;

**Petrukhin O.N.** // Koord. Khimiya. 2002. V. 28. N 10. P. 725-741 (in Russian).

- Рустамов Н.Х. Разнолигандные комплексы *d*-элементов с N-, P-, О- содержащими лигандами и их аналитическое применение. Авт. дис. ... д.х.н. Ташкент. 1989. С. 37; Rustamov N.Kh. Heteroligand complexes of d-elements with N-, P-, O-containing ligands and their analytical application. Extended abstract of doctor dissertation for chemical science. Tashkent. 1989. P. 37 (in Russian).
- Бабко А.К., Пилипенко А.Т. Фотометрический анализ. М.: Химия. 1968. С. 342;
   Ваbko А.К., Pilipenko А.Т. Photometryic analysis. М.: Khimiya. 1968. Р. 342 (in Russian).
   Иниели Я. Применение комплексов в аналитической
- Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир. 1979. С. 300; Intsedi Ya. Application of complexes in Analytical Chemistry. M.: Mir. 1979. P. 300 (in Russian).
- Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1976. С. 386; Bulatov M.I., Kalinkin I.P. Practical guidance on the photocolorimetric and spectrophotometric methods of analysis. L.: Khimiya. 1976. P. 386 (in Russian).
- Назаренко В.А. Труды комиссии по аналитической химии. М.: Наука. 1969. Т. 17. С. 12;
   Nazarenko V.A. Proceedings of commission on analytical chemistry. M.: Nauka. 1969. V. 17. P. 12 (in Russian).
- Рустамов Н.Х., Керамова А.А., Агамалиева М.М. // Аз. хим. журн. 2008. № 1. С. 101; Rustamov N. Kh., Keramova А.А., Agamaliyeva М.М. // Az. Khim. Zhurn. 2008. N 1. P. 101 (in Russian).
- 9. Ахмедли М.К., Клыгин А.Е., Иванова А.Е. // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 8. С. 2007;

Лаборатория аналитической химии

Akhmedli M.K., Klygin A.E., Ivanova A.E. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1974. V. 19. N 8. P. 2007 (in Russian).

- Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М.: Мир. 1975. С. 180; Umland F., Yansen A., Tirig D., Vyunsh G. Complex compounds in analytical chemistry. М.: Mir. 1975. P. 180 (in Russian).
- Байрамова Т.Д. Разнолигандные комплексы цинка с азопроизводными салициловой кислоты и азотсодержащими реагентами в фотометрическом анализе. Автореф. дис.... к.х.н. Баку. БГУ. 2007. С. 25;
   Baiyramova T.D. Heteroligand complexes of zinc with azoderivatives of salicylic acid and nitrogenous reactants for photometric analysis. Extended abstract of candidate dissertation for chemical science. Baki. BSU. 2007. P. 25 (in
- Геллер Я.А. Таблицы межплоскостных расстояний. М.: Недра. 1966. С. 362;
   Geller Ya.A. Tables of interplanar distances. М.: Nedra. 1966. P. 362 (in Russian).

Russian)

- Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. С. 231; Nakamoto K. Infrared and KR spectra of inorganic and coordination compounds. М.: Mir. 1991. P. 231 (in Russian).
- Костромина Н.А., Кумок В.Н., Скорих Н.А. Химия координационных соединений. М.: Высщая школа. 1990. С. 272;
   Kostromina N.A., Kumok V.N., Skorikh N.A. Chemistry

of coordination compounds. M.: Visshaya shkola. 1990. P. 272;

- Алимарин И.П., Фадеева В.И., Тихомирова Т.И. // ЖАХ. 1982. Т. 37. № 9. С. 1549;
   Alimarin I.P., Fadeyeva V.I., Tikhomirova T.I. // Zhurn. Analyt. Khimii. 1982. V. 37. N 9. P. 1549 (in Russian).
- 16. Зейналова С.А., Гусейнов И.К., Маров Н.Н., Рустамов Н.Х., Калиниченко Н.Б. // Журн. неорг. хим. 1982. Т. 27. Вып. 12. С. 3095-3100;
  Zeiynalova S.A., Guseiynov I.K., Marov N.N., Rustamov N.Kh., Kalinichenko N.B. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1982. V. 27. N 12. P. 3095-3100 (in Russian).

## А.В. Комин, А.С. Высоковский, И.С. Коротнева

# О РАСТВОРИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СОПОЛИМЕРОВ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И ПИПЕРИЛЕНА В ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ

(Ярославский государственный технический университет) e-mail: kominav@ystu.ru; vysokovskiyas@ystu.ru; korotnevais@ystu.ru

Рассчитаны параметры растворимости сополимеров метакриловой кислоты и пиперилена, некоторых органических растворителей, значения вероятной растворимости сополимера метакриловой кислоты и пиперилена в органических средах. Экспериментально определена растворимость сополимеров метакриловой кислоты и пиперилена в органических растворителях и в их смесях.

Ключевые слова: сополимеры метакриловой кислоты и пиперилена, поверхностно-активные сополимеры, растворимость, параметр растворимости, органический растворитель

В настоящее время значительно возрос интерес к поверхностно-активным полимерам (ПАП). Интерес к ПАП обусловлен прежде всего тем, что варьируя их химическое строение при синтезе удается эффективно управлять их гидрофильно-липофильным балансом (ГЛБ), а, следовательно, и поверхностно-активными свойствами. Поверхностно-активные полимеры являются эффективными стабилизаторами эмульсий и дисперсий в водных [1] и в неводных системах [2]. Сополимеры метакриловой кислоты (МАК) и пиперилена (ПП) в водно-щелочных средах проявляют поверхностно-активные свойства [3]. Однако, сведения о микроструктуре и возможности использования сополимеров МАК-ПП в неводных средах отсутствуют.

Для определения микроструктуры и возможности использования сополимеров МАК-ПП в качестве стабилизаторов неводных дисперсий необходимо изучить их растворимость в различных органических растворителях.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследований явились сополимеры МАК-ПП, полученные методом радикальной безэмульгаторной гетерофазной полимеризации по методике [3]. Для обеспечения необходимого ГЛБ массовое соотношение мономеров при синтезе сополимеров выбрано 1:1. Конверсия мономеров достигла >99%. К полученным латексам при постоянном перемешивании добавляли 0,5N раствор гидроксида калия, таким образом, получали прозрачные водные растворы синтезированных сополимеров, которые затем из их воднощелочных растворов выделялись 0,1N раствором соляной кислоты, высушивались под вакуумом при температуре 60°С и остаточном давлении 15 мм. рт. ст. Расчет параметров растворимости ацетона, диметилсульфоксида (ДМСО), этилацетата (ЭА), диметилформамида (ДМФА), 2-этоксиэтанола (2-ЭЭТ), пиридина, бензилового спирта (БС) и их смесей, сополимера МАК-ПП проводили согласно известной методике [4]. Экспериментальные исследования растворимости сополимера МАК-ПП в выбранных растворителях и в их смесях проводили по методике [5], при температуре 20°С. Этому предшествовал математический расчет их параметров растворимости ( $\delta_n$ ). Согласно методу [4], растворение возможно, если выполняется следующее условие:

# $\delta_{p} - \delta_{\pi} \le 8,38 \; (Дж/см^{3})^{0,5}$

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Поскольку сополимеры МАК-ПП получены методом радикальной безэмульгаторной гетерофазной полимеризации с конверсией мономеров ≈ 100%, можно считать, что состав полученных полимеров идентичен составу мономерной смеси. Установлено, что латексы сополимеров МАК-ПП при подщелачивании образуют растворы при pH≥9,5. На основании этого можно полагать, что сополимеры МАК-ПП являются водорастворимыми, состоящими из макромолекул со статистическим распределением звеньев. Используемый метод синтеза сополимеров МАК-ПП предполагает образование макромолекул с различными значениями молекулярных масс. Таким образом, можно утверждать, что исследуемые в настоящей работе сополимеры МАК-ПП являются композиционно неоднородными.

В табл. 1 приведены расчетные значения параметров растворимости некоторых растворителей, значения условий растворимости сополимеров МАК-ПП в соответствующих растворителях, а так же экспериментальные значения растворимости исследуемых сополимеров. Анализ данных, приведенных в таблице 1 показывает, что растворение сополимера МАК-ПП возможно в ацетоне, ЭА, 2-ЭЭТ, пиридине. Экспериментальные исследования растворимости сополимеров МАК-ПП в выбранных растворителях показали, что наиболее подходящим растворителем является пиридин (табл. 1).

#### Таблица 1

| Растворимость сополимеров метакрилой кислоты и        |
|---|
| пиперилена в органических растворителях               |
| Table 1. Solubility of copolymers of methacrylic acid |
| and pipervlene in organic solvents                    |

| Растворитель   | <sub>δ<sub>p</sub></sub> ,<br>(Дж/см <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup> | $\delta_{p} - \delta_{\pi}, \ (Дж/см^{3})^{0,5}$ | α, %               |
|----------------|--|--|--------------------|
| Ацетон         | 40,6   | 3,3  | 71,74              |
| ДМФА           | 49,9   | 12,6   | 51,54              |
| ЭА             | 37,7   | 0,4  | 50,06              |
| ДМСО           | 55,7   | 18,4   | Не<br>определялась |
| 2-этоксиэтанол | 42,3   | 5,0  | 89,62              |
| Пиридин        | 42,3   | 5,0  | 99,36              |
| БС             | 50,3   | 13,0   | 60,76              |

Примечание:  $\delta_p$  - параметр растворимости растворителя, смеси растворителей;  $\delta_p – \delta_\pi\,$  - условия растворимости со-полимера;  $\alpha$  - растворимость сополимера

Note:  $\delta_p$  - solubility parameter of solvent, solvents mixture;  $\delta_p - \delta_n$  - solubility conditions of copolymer;  $\alpha$  - copolymer solubility

# Таблица 2 Растворимость сополимеров МАК-ПП в смесях органических растворителей

| Table 2. Solub                             | ulity | of cop | olymers of 1 | metha | icrylic | acid |  |
|--|-------|--------|--------------|-------|---------|------|--|
| and piperylene in organic solvent mixtures |       |        |              |       |         |      |  |
|  |       |        |              |       |         |      |  |

| Смесь       | № | ω     | о <sub>р</sub> ,<br>(Дж/см <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup> | о <sub>р</sub> −о <sub>п</sub> ,<br>(Дж/см <sup>3</sup> ) <sup>0,5</sup> | α, %  |
|-------------|---|-------|--|--|-------|
|             | 1 | 4:6:1 | 46,5   | 9,2  | 96,3  |
| ЭА – ДМСО – | 2 | 2:2:1 | 44,0   | 6,7  | 100   |
| 2-ЭЭТ       | 3 | 4:8:3 | 46,9   | 9,6  | 94,5  |
|             | 4 | 4:6:3 | 45,7   | 8,4  | 97,3  |
| БС – 2-ЭЭТ  | 5 | 4:1   | 48,6   | 11,3   | 28,8  |
|             | 6 | 2:1   | 46,5   | 9,2  | 66,74 |
|             | 7 | 1:4   | 43,6   | 6,3  | 77,64 |
|             | 8 | 1:5   | 44,0   | 6,7  | 81,72 |

Note:  $\omega$  - mass ratios of components in solvents mixture

Растворение сополимеров МАК-ПП в пиридине, вероятней всего, связано с ионизацией макромолекул и образованием пиридиниевых сополимерных солей. Это, в свою очередь, накладывает определенные ограничения в выборе методов исследования сополимеров, в которых предполагается растворение полимеров. Кроме этого, растворы ПАП на основе МАК и ПП в пиридине, повидимому, не найдут широкого применения, например в лакокрасочной промышленности. В связи с этим, проведена оценка растворимости сополимеров МАК-ПП в смесях изученных растворителей. Для этого первоначально были рассчитаны параметры растворимости смесей растворителей с различным массовым отношением компонентов (табл. 2) и условия растворимости исследуемых сополимеров в выбранных смесях веществ.

Как показывают расчетные данные (табл. 2) растворимость сополимера возможна в образцах 2, 4, 7, 8. Экспериментальные данные, полученные при изучении растворимости сополимеров в смесях растворителей (табл. 2), свидетельствуют о возможности ПАП на основе МАК-ПП нацело растворяется только в образце № 2, т.е. в смеси растворителей ЭА, ДМСО и 2-ЭЭТ, при массовом отношении соответствующих компонентов в смеси равном 2:2:1. Растворение (со)полимеров зависит от химической природы полимера, пространственного строения макромолекул, последовательности и способа чередования звеньев в макромолекуле, межмолекулярных связей, термодинамического качества растворителя по отношению к полимеру, композиционной неоднородности образца сополимера и т.д. Анализируя данные настоящей работы в сопоставлении с теорией растворов полимеров, можно сделать вывод о том, что плохая растворимость сополимеров МАК-ПП в изученных растворителях и в их смесях, которые соответствуют условию δ<sub>р</sub>−б<sub>п</sub> ≤ 8,38 (за исключением некоторых образцов табл. 1 и 2) может быть связана, преимущественно, с наличием межмолекулярных связей, композиционной неоднородностью и температурой. Как говорилось ранее, сополимеры, изучаемые в настоящей работе, полностью растворяются в водно-щелочных растворах при pH>9,5. Следовательно, в исследуемых сополимерах отсутствуют межмолекулярные ковалентные связи, которые могут препятствовать растворению. Поскольку метод расчета вероятной растворимости [4] не учитывает температуру и композиционную неоднородность сополимеров, наблюдаемые несоответствия расчетных значений условий растворимости и эмпирических данных (табл. 1 и 2) могут быть связаны именно с температурой и композиционной неоднородностью исследуемых сополимеров.

#### выводы

Рассчитаны параметры растворимости сополимеров метакриловой кислоты и пиперилена в некоторых органических растворителях различной полярности и в их смесях.

Экспериментально изучена растворимость сополимеров метакриловой кислоты и пиперилена в некоторых органических растворителях различ-

Г

ной полярности и в их смесях. Установлено, что лучшей растворяющей способностью по отношению к исследованным сополимерам обладают пиридин и смесь этилацетата, диметилсульфоксида, 2-этоксиэтанола с массовым соотношением компонентов 2:2:1 соответственно.

Показано, что применение метода расчета параметров растворимости и прогнозирования растворимости сополимеров, предложенного Аскадским [6], применительно к композиционнонеоднородным сополимерам не совсем корректно.

## ЛИТЕРАТУРА

- Комин А.В., Швецов О.К., Дуросова Е.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 76-78; Komin A.V., Shvetsov O.K., Durosova E.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 76-78 (in Russian).
- Манеров Е.В. Влияние полимерных ПАВ на формирование и свойства полиэфирмеламиновых композиций дис... к.х.н.: ЯГТУ. 2012. 125 с.;
   Manerov E.V. Influence of polymeric surfactants on the formation and properties of polyesterfirmelamin compositions. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Yaroslavl. YSTU. 2012. 125 p. (in Russian).

- 3. Маринин А.И. Синтез, свойства и применение сополимеров метакриловой кислоты и пиперилена. Магистерская дисс. степени магистра техники и технологии. 2011. 96 с.; Marinin A.I. Synthesis, properties and use of copolymers of methacrylic acid and piperylene. Master dissertation on
- engineering and technology. 2011. 96 p. (in Russian).
  4. Геллер Б.Э., Геллер А.А., Чиртулов В.Г. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров. М.: Химия. 1996. 87 с.;
  Geller B.E. Geller A.A. Chirtullov V.G. Practical guide on physical chemistry of fiber-forming polymers M.: Khimiya. 1996. 87 p. (in Russian).
- 5. Рейхсфельд В.О., Еркова Л.Н., Рубан В.Л. Лабораторный практикум по синтетическим каучукам. Л.: Химия. 1967. 226 с.

Reiyhsfeld V.O., Erkova L.N., Ruban V.L., Laboratory workshop on synthetic rubbers. L.: Khimiya. 1967. 226 p. (in Russian).

6. Левкина Н.Л. Расчет растворимости полимеров. Методические указания к практическим занятиям по дисциплине «Поверхностные явления в полимерных материалах» для студентов специальности 240502. Саратов. СГТУ. 2010. 30 с.

**Levkina H.J.** Calculation of solubility of polymers. Methodical instructions to practical studies on discipline «Surface phenomena in polymer materials» for students of specialty 240502. Saratov. Saratov State Technical University. 2010. 30 p. (in Russian).

Кафедра химии и технологии биологически активных и высокомолекулярных соединений

# УДК 544.433.22: 544.431.22: 544.42.032: 544.476.2

# Н.В. Улитин\*, Р.Я. Дебердеев\*, Р.Р. Набиев\*, К.А. Терещенко\*, А.А. Берлин\*\* РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ БЫСТРЫХ ПРОЦЕССОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ. ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ БУТИЛКАУЧУКА

(\*Казанский национальный исследовательский технологический университет, \*\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН) e-mail: n.v.ulitin@mail.ru

В рамках описания процесса получения бутилкаучука разработана математическая модель кинетики сополимеризации изобутилена с изопреном в среде метилхлорида. Решена обратная кинетическая задача по определению неизвестных констант скоростей элементарных реакций. Сравнением модельных и экспериментальных значений молекулярно-массовых характеристик продукта показана адекватность модели.

Ключевые слова: бутилкаучук, моделирование, обратная кинетическая задача

# ВВЕДЕНИЕ

Продукт катионной сополимеризации изобутилена (ИБ) с изопреном (ИП) – бутилкаучук (БК) – получил широкое распространение во многих областях химической промышленности (шинная, клеи, герметики и т.д.). Существенным препятствием для расширения областей применения БК является сложность процесса (большие скорости элементарных реакций, чувствительность к примесям в реагентах и т.д.) катионной сополимеризации ИБ с ИП. Именно по этой причине задача синтеза БК с необходимыми молекулярно-массовыми характеристиками (ММХ) и определяемыми ими свойствами (вязкостные, прочностные и т.д.) чрезвычайно сложна. Решения данной задачи можно достичь двумя принципиально разными путями: эмпирическим способом (требует огромного количества экспериментов, энерго- и ресурсозатрат) и в рамках моделирования кинетики процесса сополимеризации ИБ с ИП. В настоящее время широкое распространение получил второй способ [1-6].

Рассмотрев работы [1-3], можно утверждать, что в них не проанализирована кинетика синтеза конкретно БК, - формализуются лишь фундаментальные принципы математического моделирования кинетики сополимеризации. В продолжение тематики работ [1-3] Ибрагимли Д.Ш. [4] разработал математическую модель кинетики синтеза БК, в которой рассчитывается расход ИБ и ИП во времени и температура в реакторе, исходя из теплового баланса. Существенным минусом модели Ибрагимли Д.Ш. [4] является то, что математический формализм не позволяет определить MMX и определяемые ими свойства получаемого БК. Современное состояние дел в области моделирования кинетики сополимеризации ИБ с ИП описано в работах [5, 6], но и эти работы не дают полного представления о кинетике синтеза БК, что еще раз подтверждает сложность изучаемого процесса. Недостатки модели, предложенной в работе [5], следующие: 1) константы скоростей элементарных реакций процесса сополимеризации задаются приближенными постоянными значениями - не учитывается температурная зависимость констант; 2) схема сополимеризации ИБ с ИП, на которой строится математическая модель, не учитывает многих характерных для катионной сополимеризации реакций (передача на полимер, восстановление активного центра и т.д.).

В работе [6] предлагается упрощенный подход к математическому моделированию кинетики синтеза БК: 1) задача решена без учета гибели активных центров в процессе сополимеризации ИБ с ИП, хотя широко известно, что количество активных центров в процессе синтеза БК меняется [7-11]; 2) в качестве меры топологической структуры сополимера выбрана лишь длина, причем игнорировалась такая характеристика, как состав сополимера, – следствием является невозможность расчета ненасыщенности получаемого БК; 3) моделирование проводилось в изотермической постановке задачи (отсюда и низкое значение полидис-

персности, PD = 2), хотя в реальных реакторах за счет ярко выраженной неизотермичности процесса происходит заметное увеличение PD. По этой причине модель из работы [6], созданная в изотермической постановке задачи, не отражает реальную неизотермичность процесса, протекающего в промышленном реакторе, и является не совсем адекватной.

Исходя из вышесказанного, в настоящей работе нами была поставлена цель – создание адекватной математической модели кинетики синтеза БК, которая бы учитывала все известные элементарные реакции катионной сополимеризации ИБ с ИП в метилхлориде и которая бы дала возможность управления MMX получаемого БК.

# РАЗРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ СИНТЕЗА БУТИЛКАУЧУКА

Рассматривались те же исходные компоненты реакционной системы, что и в реальном технологическом процессе: мономеры – ИБ, ИП; катализатор – AlCl<sub>3</sub>; среда – метилхлорид [5]. Изначально, путем обзора научной литературы [5, 7-14] и патентного поиска [15-17], был определен наиболее полный набор протекающих в системе реакций, на основе которого определяли наиболее вероятную кинетическую схему протекания процесса сополимеризации. В кинетическую схему были включены все известные к настоящему времени стадии:

1. Инициирование (с протоногенной добавкой – водой) [1]:

$$\begin{split} & M_{1} + A + W \xrightarrow{k_{i1}} R_{1}(1,0), \\ & M_{2} + A + W \xrightarrow{k_{i2}} R_{2}(0,1). \\ & 2. \text{ Рост цепи [1-5]:} \\ & R_{1}(n,m) + M_{1} \xrightarrow{k_{p11}} R_{1}(n+1,m), \\ & R_{1}(n,m) + M_{2} \xrightarrow{k_{p12}} R_{2}(n,m+1), \\ & R_{2}(n,m) + M_{1} \xrightarrow{k_{p21}} R_{1}(n+1,m), \\ & R_{2}(n,m) + M_{2} \xrightarrow{k_{p22}} R_{2}(n,m+1). \end{split}$$

3. Передача цепи *на мономер* [6-8]:

$$\begin{split} & \mathsf{R}_{1}(n,m) + \mathsf{M}_{1} & \xrightarrow{\mathsf{k}_{tr11}} \mathsf{P}_{1}(n,m) + \mathsf{R}_{1}(1,0), \\ & \mathsf{R}_{1}(n,m) + \mathsf{M}_{2} & \xrightarrow{\mathsf{k}_{tr12}} \mathsf{P}_{1}(n,m) + \mathsf{R}_{2}(n,m), \\ & \mathsf{R}_{2}(n,m) + \mathsf{M}_{1} & \xrightarrow{\mathsf{k}_{tr21}} \mathsf{P}_{2}(n,m) + \mathsf{R}_{1}(n,m), \\ & \mathsf{R}_{2}(n,m) + \mathsf{M}_{2} & \xrightarrow{\mathsf{k}_{tr22}} \mathsf{P}_{2}(n,m) + \mathsf{R}_{2}(n,m), \end{split}$$

на полимер [1, 13]:

$$R_1(n,m) + P_i(n,m) \xrightarrow{k_{trp1}} P_1(n,m) + R_i(n,m),$$
  
 $R_2(n,m) + P_i(n,m) \xrightarrow{k_{trp2}} P_2(n,m) + R_i(n,m),$   
где i=1, 2.

# 4. Обрыв цепи [1,7]:

гибель активного центра (нейтрализация заряда на конце цепи):

$$R_{1}(n,m) \xrightarrow{k_{11}} P_{3}(n,m),$$

$$R_{2}(n,m) \xrightarrow{k_{12}} P_{4}(n,m),$$

$$R_{1}(n,m) \xrightarrow{k_{13}} P_{3}(n,m) + A_{1}$$

$$R_{2}(n,m) \xrightarrow{k_{14}} P_{4}(n,m) + A_{2}$$

протонирование противоиона (восстановление катализатора): .

$$R_1(n,m) \xrightarrow{\kappa_{r.c.1}} P_1(n,m) + A + W,$$

$$R_2(n,m) \xrightarrow{K_{r.c.2}} P_2(n,m) + A + W.$$

восстановление активного центра [9]

$$P_3(n,m) + A \xrightarrow{\sim_{r1}} R_1(n,m)$$

P<sub>4</sub>(n,m)+A 
$$\xrightarrow{k_{r_2}}$$
 R<sub>2</sub>(n,m),  
P<sub>1</sub>(n,m)+A  $\xrightarrow{k_{r.w.1}}$  R<sub>1</sub>(n,m),  
P<sub>2</sub>(n,m)+A  $\xrightarrow{k_{r.w.2}}$  R<sub>2</sub>(n,m).

Используемые обозначения: A, M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, W, R<sub>1</sub>(1,0), R<sub>2</sub>(0,1), R<sub>1</sub>(m,n), R<sub>2</sub>(m,n), P<sub>1</sub>(m,n), P<sub>2</sub>(m,n), P<sub>3</sub>(m,n), P<sub>4</sub>(m,n) – компоненты системы (таблица); k<sub>i1</sub>, k<sub>i2</sub>, k<sub>p11</sub>, k<sub>p12</sub>, k<sub>p21</sub>, k<sub>p22</sub>, k<sub>tr11</sub>, k<sub>tr12</sub>, k<sub>tr21</sub>, k<sub>tr22</sub>, k<sub>trp1</sub>, k<sub>trp2</sub>, k<sub>t1</sub>, k<sub>t2</sub>, k<sub>t3</sub>, k<sub>t4</sub>, k<sub>r.c.1</sub>, k<sub>r.c.2</sub>, k<sub>r1</sub>, k<sub>r2</sub>, k<sub>r.w.1</sub>, k<sub>r.w.2</sub> – константы скоростей реакций инициирования ИБ и ИП, роста цепи, передачи цепи на мономер и полимер, обрыва цепи, протонирования противоиона и восстановления активного центра соответственно.

Таблица

|                | <i>Table.</i> Components of the kinetic scheme        |                             |   |                      |   |  |
|----------------|---|-----------------------------|---|----------------------|---|--|
| A              | Cl <sub>Al</sub> Cl<br>cl                             | <b>R</b> <sub>1</sub> (n,m) | $\sim CH_2 - C \\  _{\Theta} \\ CH_3$       | R <sub>1</sub> (1,0) | $\begin{array}{c} CH_3 \\  _{\textcircled{O}} \\ CH_3 - C \\   \\ CH_3 \end{array}$ |  |
| W              | H H   | R <sub>2</sub> (n,m)        | $\sim CH_{3}$                               | R <sub>2</sub> (1,0) | CH <sub>3</sub><br>⊢<br>CH <sub>3</sub> −C <del>−</del> CH−CH <sub>3</sub>          |  |
| $M_1$          | $H_{H} > C = C < CH_{3} CH_{3}$                       | P <sub>1</sub> (n,m)        | CH <sub>3</sub><br>~CH=C<br>CH <sub>3</sub> | P <sub>3</sub> (n,m) | $\sim CH_{2} - CH_{3}$ $\sim CH_{2} - C - CI$ $= CH_{3}$                            |  |
| M <sub>2</sub> | $H \rightarrow C = C \rightarrow C = C \rightarrow H$ | P <sub>2</sub> (n,m)        | $\sim CH_2 - C$                             | P <sub>4</sub> (n,m) | $\sim CH_2 - CH_3 \\ - CH_2 - CH_3 \\ - CH_3 $                                      |  |

Компоненты кинетинеской схемы

Кинетическая схема была формализована в виде системы дифференциальных уравнений, описывающих мгновенные скорости изменения концентраций компонентов:

$$dc_i / dt = f(c_1, c_2, ..., c_i, k_1, k_2, ..., k_i),$$

где  $dc_i/dt$  — мгновенная скорость изменения концентрации i-того компонента;  $c_i$  — концентрация iтого компонента в момент t;  $k_j$ — константа скорости j-й элементарной реакции.

Полученная система уравнений, приводилась к системе уравнений относительно неизвестных моментов молекулярно-массового распределения (ММР) БК с использованием метода производящих функций [19]. Среднечисленная молекулярная масса (М<sub>n</sub>), коэффициент полидисперсности (РD) и среднемассовая молекулярная масса (М<sub>w</sub>) БК связаны с моментами ММР следующими выражениями:

$$PD = M_w / M_n$$

$$M_n = (M_1 \sum \mu_{10} + M_2 \sum \mu_{01}) / \sum \mu_0)$$
$$M_w = \frac{(M_1^2 \sum \mu_{20} + 2M_1 M_2 \mu_{11} + M_2^2 \sum \mu_{02})}{(M_1 \sum \mu_{10} + M_2 \sum \mu_{01})}$$

где  $\sum \mu_0$ ,  $\sum \mu_{10}$ ,  $\sum \mu_{01}$ ,  $\sum \mu_{20}$ ,  $\sum \mu_{02}$  – суммы всех нулевых, первых и вторых моментов ММР БК (если первая цифра не нуль, то момент относится к топологической структуре с изобутиленовым повторяющимся звеном, если – нуль, то – к топологической структуре с изопреновым повторяющимся звеном);  $\mu_{11}$  – смешанный момент ММР БК второго порядка;  $M_1$ ,  $M_2$  – молекулярная масса мономера ( $M_1 = 56$  – для ИБ и  $M_2 = 68$  – для ИП).

Таким образом, нами была составлена полная кинетическая модель сополимеризации ИБ с ИП в среде метилхлорида, которая учитывает все известные на данный момент стадии синтеза БК. Модель содержала 22 кинетические константы, некоторые из которых (k<sub>i1</sub>, k<sub>p11</sub>, k<sub>p12</sub>) были определены из обзора литературы и патентного поиска [5, 7-17], для определения величин неизвестных констант была решена обратная кинетическая задача.

# РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЗАДАЧИ

Решение обратной кинетической задачи (ОКЗ) состоит в извлечении из экспериментальных данных максимально возможной информации о кинетических параметрах исследуемого механизма. Определение неизвестных кинетических констант скоростей реакций процесса сополимеризации ИБ с ИП производилось в шесть этапов по нижеприведенному алгоритму. Необходимо отметить следующее: предполагалось (позднее было доказано математически), что полимеризационная система имеет один тип активных центров.

На первом этапе решения ОКЗ был проведен анализ кинетической схемы процесса синтеза БК. Согласно литературным данным [5, 18], существует обратная зависимость между температурой и десятичным логарифмом среднемассовой молекулярной массы полиизобутилена (ПИБ) ln(M<sub>w</sub>). В настоящей работе в качестве допущения предполагалось (а позднее, в результате решения ОКЗ было доказано), что в кинетике сополимеризации ИБ с ИП решающую роль играют реакции, в которых участвуют молекулы ИБ (ввиду малой концентрации ИП). Исходя из этих соображений, при анализе кинетической схемы сополимеризации ИБ с ИП, нами использовалась зависимость ln(M<sub>w</sub>) ПИБ от температуры, причем считалось, что ход кривой для БК имеет похожий характер.

С целью определения реакций, играющих решающую роль в формировании ММР ПИБ, нами было предложено четыре возможных механизма полимеризации ИБ:

- механизм, включающий реакции инициирования, роста, передачи цепи на мономер и гибели активных центров;

- механизм, включающий, помимо реакций первого механизма, реакции восстановления активных центров на концах «мертвых» цепей;

 механизм, включающий, помимо реакций второго механизма, реакции передачи цепи на полимер;

- механизм, включающий, помимо реакций третьего механизма, реакции гибели растущей цепи с реакциями восстановления катализатора.

При первом механизме в системе присутствует лишь мономолекулярный обрыв цепи, и MMP полимера будет иметь распределение Флори [20]. Если рассмотреть второй механизм, то при однократном восстановлении активного центра снова происходит рост цепи, заканчивающийся обрывом [5]. Получившаяся в итоге макромолекула идентична макромолекуле, образовавшейся однократным объединением (рекомбинацией) двух растущих цепей, то есть образованной бимолекулярным обрывом. Результатом наличия реакций бимолекулярного обрыва является полимер с ММР, имеющим вид распределения Шульца-Флори [20]. При третьем механизме полимеризации ИБ учитывается передача активной цепи на полимер, т.е. происходит разветвление цепи. В случае образования разветвленных цепей ММР полимера является распределением Бизли [20].

Таким образом, М<sub>w</sub> для трех первых механизмов записывались в виде [20]: для распределения Флори

$$M_{w1} = \frac{2M_1}{\lambda},$$

для распределения Шульца-Флори

$$M_{w2} = M_1 \frac{6 - 4p}{\lambda(2 - p)},$$

для распределения Бизли

$$M_{w3} = \frac{2M_1}{(1-2\beta)\lambda},$$

где  $M_{wi}$  – среднечисленная молекулярная масса при разных механизмах (i=1,2,3);  $M_1$  – молекулярная масса ИБ;  $\lambda$  – статистический параметр Френкеля; р – доля цепей, образовавшихся в результате мономолекулярного обрыва;  $\beta$  – доля разветвившихся цепей.

Математически можно доказать, что только при распределении Флори (первый механизм) возможна обратная зависимость ln(M<sub>w</sub>) ПИБ от температуры, откуда следует, что реакции восстановления активных центров на концах «мертвых» цепей, передачи цепи на полимер, гибели растущей цепи и реакции восстановления катализатора не играют существенной роли при формировании ММР ПИБ.

Известно [5, 18], что значения констант скоростей добавленных в четвертом механизме реакций гибели активных центров, по сравнению с константами скоростей реакций инициирования новой цепи, на несколько порядков ниже. Кроме того, реакции гибели активных центров очень близки по механизму к реакциям передачи цепи на мономер – медленная гибель активного центра с выделением катиона водорода и быстрое образование новой цепи [5, 18]. Поэтому реакции невозможно кинетически идентифицировать отдельно друг от друга. В дальнейшем реакции гибели активных центров рассматривались как один из видов передачи на мономер и эти два типа реакций кинетически описывались одной константой - нами была выбрана константа скорости передачи на мономер.

Далее, в рамках первого этапа решения ОКЗ была рассмотрена возможность существования для распределения Флори двух видов активных центров. В этом случае распределение полимера должно быть наложением двух распределений Флори [20]:

$$q_n = \frac{x_1}{x_1 + x_2} q_{n1} + \frac{x_2}{x_1 + x_2} q_{n2} = \frac{x_1}{x_1 + x_2} \lambda_1 \exp(-\lambda_1 M) + \frac{x_2}{x_1 + x_2} \lambda_2 \exp(-\lambda_2 M),$$

где x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub> – среднечисленные доли активных центров различного типа; M – молекулярная масса ПИБ;  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  – параметры Френкеля для разных распределений.

Значения  $M_w$  можно определить с помощью отношения второго и первого моментов нового распределения, полученного наложением двух распределением Флори [20]:

$$M_{w} = M_{1} \frac{\mu_{2}}{\mu_{1}} = 2M_{1} (\frac{x_{1}\lambda_{2}}{\lambda_{1}} + \frac{x_{2}\lambda_{1}}{\lambda_{2}}) / (x_{1}\lambda_{2} + x_{2}\lambda_{1}).$$

Каждый из параметров x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>,  $\lambda_1$  и  $\lambda_2$  имеет свою зависимость от температуры, в общем случае ln( $M_w$ ) и 1/Т будут зависеть нелинейно. Линейная зависимость будет наблюдаться только при x<sub>1</sub>>>x<sub>2</sub> или x<sub>1</sub><<x<sub>2</sub>:  $M_w = 2 M_1/\lambda_1$ . Этот факт говорит в пользу одноцентровой модели кинетики БК.

На втором этапе решения ОКЗ была определена температурная зависимость константы скорости реакции передачи цепи на ИБ ( $k_{tr11}(T)$ ). Известно [5], что зависимость среднемассовой молекулярной массы ПИБ от температуры имеет следующий вид:

$$M_w = \exp(2.3(-2.03 + \frac{1508}{T})) = 0.0935 \exp(\frac{3468, 4}{T}),$$
 (1)

где *Т* – температура, здесь и далее в К.

С другой стороны, для распределения Флори можно записать [20]:

$$M_w = \frac{2M_1 k_{p11}}{k_{rel}}.$$
 (2)

После объединения уравнений (1) и (2) было получено выражение для  $k_{\rm tr11}$ (T), и определена константа скорости реакции передачи активной цепи на ИБ.

На *третьем этапе* решения ОКЗ были определены температурные зависимости констант скоростей реакций роста цепи, в которых участвовали мономеры ИП ( $k_{p21}(T)$ ,  $k_{p22}(T)$ ).

Для определения  $k_{p21}(T)$  и  $k_{p22}(T)$  требуется знание конверсионных кривых (по двум мономерам) [5, 14-16]. Однако экспериментальное определение кинетических кривых в процессах получения ПИБ и БК крайне затруднительно вследствие высоких скоростей процессов (полное время реакций составляет 0.1 - 10 с) [5, 7-9, 14-16]. По этой причине в большинстве литературных источников приводятся лишь конечные значения конверсий и молекулярных масс в зависимости от начальных условий (концентрации и соотношения реагентов, температуры). На первый взгляд, рациональным выглядит повышение начальной концентрации ИП в системе для снижения общей скорости процесса синтеза БК, так как ИП менее реакционноспособен [5, 18]. Однако в этом случае на процесс полимеризации ИП могут влиять некоторые, свойственные для катионной полимеризации ИП реакции (например, циклизация) что добавляет дополнительные неизвестные в задачу [21].

Решение проблемы отсутствия кинетических кривых было найдено в использовании метода, предложенного в работе [22]. Подход заключается в том, что катализатор AlCl<sub>3</sub> предварительно смешивают с ИП в эквимолярном соотношении, готовя, таким образом, шихту для проведения дальнейшей сополимеризации. В результате проведенных операций образуются активные цепи с концевым и единственным изопреновым звеном с относительно низкой реакционной способностью [5, 18].

Экспериментальная кривая изменения концентрации ИБ во времени, приведенная в работе [22], нами была описана уравнением следующего вида:  $[M_1(t)]_{3ксп} = 5-0.0000030977 t^2$ , моль/л, где t – время, с;  $[M_1(t)]_{3ксп}$  – экспериментально определенная концентрация ИБ [22].

При начальных условиях, использованных в работе [22], и соблюдая постоянную температуру, было проведено варьирование значений констант реакций роста k<sub>p21</sub>(T) и k<sub>p22</sub>(T). Однако таким образом не удалось получить адекватного решения задачи описания экспериментальной кривой ни при каких значениях констант k<sub>p21</sub> и k<sub>p22</sub> - погрешность расчетных значений была велика. Тогда нами была выдвинута гипотеза (которая в дальнейшем получила подтверждение), что скорость реакции первого присоединения мономеров к активным центрам, полученным смешением эквимолярных объемов катализатора и ИП, ниже скорости присоединения мономеров к уже растущей цепи. Данное явление было объяснено неизотермическим характером процесса полимеризации [23]. Согласно гипотезе, после первого присоединения мономера к активному центру происходит выделение энергии, которая увеличивает температуру вблизи активного центра, формируя очаг разогрева. Все последующие реакции протекают уже внутри очага, и, как следствие, имеют большую скорость.

Для подтверждения гипотезы была решена задача о возможности существования распространяющегося очага разогрева в процессе реакции. Критическое условие возникновения очага разогрева записывается в следующем виде [23]:

$$\delta > \delta_{\kappa p},$$
 (3)

где  $\delta_{\kappa p}$  — критическое значение числа Франк-Каменецкого, выше которого происходит распространение очага разогрева;  $\delta$  — число Франк-Каменецкого, определяемое уравнением:

$$\delta = \frac{Q}{\lambda} \frac{E_{p11}}{RT_m^2} r^2 A_{p11} \exp(-E_{p11}/RT_m) = 2.18 \cdot 10^{26} \left(\frac{r^2}{T_m^2}\right) \exp(-4107/T_m) (4)$$

где Q – тепловой эффект реакции на единицу объема (359.5 кДж/л [5]);  $A_{p11}$  – предэкспоненциальный множитель температурной зависимости константы скорости роста, л/(моль·с);  $E_{p11}$  – энергия активации реакции роста, Дж/моль;  $T_{\rm m}$  – температура очага разогрева; г – радиус очага разогрева, м;  $\lambda$  – коэф-фициент теплопроводности реакционной среды при T=183 K ( $\lambda$ =0.146303 Вт/(м·К) [24, 25]).

Значение δ<sub>кр</sub> в уравнении (3) определялось по следующему уравнению:

$$\delta_{\kappa p} = 12.1 \left( \ln \theta_m \right)^{0.6} = 12.1 \left( \ln \left( \frac{4107}{T_m^2} (T_m - 183)) \right)^{0.6},$$
 (5)

где  $\theta_{\rm m}$  – число Зельдовича.

$$\theta_m = \frac{E_{p11}}{RT_m^2} (T_m - T_0) = \frac{4107}{T_m^2} (T_m - 183),$$

где *T*<sub>0</sub> – температура окружающей массы вещества.

В уравнениях (4) и (5) неизвестными параметрами являются г и  $T_m$ . С целью проверки выполнения условия (4), нами было проварьированы неизвестные параметры в (4) и (5) в следующих пределах:  $10^{-9}$  м < r <1 м, 183 K <  $T_m$  < 270 K.

Результатом вычислительного эксперимента стали значения:  $\delta_{\min}=1.16\cdot10^{12}$ ,  $\delta_{\kappa p}^{\max}\approx15$ . Это означает, что в системе существует распространяющийся при реакции очаг разогрева, причем очаг не рассасывается и имеет температуру, повышенную относительно температуры окружающей среды [23].

В продолжение второго этапа решения ОКЗ была установлена температура вблизи одиночного движущегося (относительно неподвижной макромолекулы) активного центра. Для достижения цели было решено упрощенное уравнение сохранения энергии для сплошной среды и получено следующее уравнение изменения температуры:  $\Delta T = ((k_{p11}[M_1]\Delta H)/\lambda N_A) \cdot (r\Delta r/\Delta V)$ , где  $\Delta V - объем зоны тепловыделения, <math>m^3$ ;  $\lambda - коэффициент теплопроводности реакционной среды при T = 183 К (<math>\lambda$ =0.146303  $Bm/(m \cdot K)$  [24, 25]); г $\Delta r/\Delta V - множитель, отражающий масштаб длины, на котором происходит тепловыделение.$ 

Значение  $\Delta T$  не удалось определить решением ОКЗ, так как множитель г $\Delta r/\Delta V$  нельзя определить аналитически. Было принято решение принимать  $\Delta T$  как еще одну неизвестную. Для определения  $k_{p21}(T)$  и  $k_{p22}(T)$ , была разработана упрощенная (рассматривались только нулевые и первые моменты ММР; реакции, не влияющие на

конверсии мономеров, не учитывались) и модифицированная (учитывался подогрев вблизи активных центров, и  $\Delta T$  задавалась как неизвестная модели) модель кинетики синтеза БК.  $k_{p21}(T)$  и  $k_{p22}(T)$  задавались:

$$k_{p21} = A_{p22} \exp(\frac{E_{p22}}{R \cdot (183 + \Delta T)}),$$

$$k_{p22} = 0.4 \cdot A_{p22} \exp(\frac{E_{p22}}{R \cdot (183 + \Delta T)})$$
(6)

В процессе решения ОКЗ для каждого сочетания параметров  $E_{p22}$ ,  $A_{p22}$  и  $\Delta T$  решалась прямая кинетическая задача по упрощенной модели и определялись модельные значения  $[M_1(t)]$ . В дальнейшем, минимизируя функционал ошибки между экспериментально определенными ( $[M_1(t)]_{3\kappa cn}$ ) и модельными значениями ( $[M_1(t)]$ ), были найдены оптимальные значения  $E_{p22}$ ,  $A_{p22}$  и  $\Delta T$ , подставляя которые в уравнения (6) были найдены  $k_{p21}(T)$  и  $k_{p22}(T)$ . Сравнение экспериментальных и рассчитанных по модели значений концентраций ИБ во времени дает хорошее наложение результатов (95%).

На четвертом этапе решения ОКЗ, по экспериментальным зависимостям среднечисленной молекулярной массы БК ( $M_n$ ) от начального соотношения концентраций ИБ и ИП ([ $M_2$ ]/[ $M_1$ ]) при постоянной температуре T = 173 К, были определены следующие константы скоростей:  $k_{tr12}$ ,  $k_{tr21}$ ,  $k_{tr22}$ ,  $k_{t1}$ ,  $k_{t1}$ . Экспериментальная зависимость  $M_n$  от [ $M_2$ ]/[ $M_1$ ], приведенная в работе [5], нами предварительно была аппроксимирована уравнением:

 $M_n^{\scriptscriptstyle 3 {\rm KC} n} = 10^4 (10.174 - 59.994 [M_2] + 124.73 [M_2]^2).$ 

С целью определения значений неизвестных констант скоростей было выведено уравнение для расчета М<sub>п</sub>. Для этого использовался математический аппарат теории цепей Маркова [26]. Предполагая, что у полимерной цепи можно выделить три состояния (1 – изобутиленовое звено, 2 – изопреновое звено, 3 – отсутствие звена, которое появляется в результате реакций обрыва), для распределения Флори было получено следующее выражение:

 $M_n = m/\lambda = m(p_{21}+p_{12})/(p_{13}p_{21}+p_{23}p_{12}),$  (7) где  $p_{ij}$  – вероятности (пропорциональны скоростям соответствующих реакций [26]) переходов между состояниями, i, j = 1,2,3; m – среднечисленная масса звена сополимера:

 $m = p_{21}/(p_{21}+p_{12})M_1 + p_{12}/(p_{21}+p_{12})M_2).$ 

После подстановки в (7) вместо  $p_{ij}$  выражения, записанные через константы скоростей соответствующих реакций, было определено, что управляющими параметрами  $M_n$  являются константы скоростей  $k_{tr22}$ ,  $k_{t1}$  и соотношение констант следующего вида:

 $k_{p12}k_{tr21} + k_{p21}k_{tr12} + k_{p12}k_{t2}/[M_1].$ 

Далее, минимизируя функционал ошибки между экспериментально определенными и модельными значениями  $M_n$ , были найдены значения констант  $k_{tr22}$ ,  $k_{t1}$ ,  $k_{tr21}$  при T = 173 К. Сравнение экспериментальной и рассчитанной по модели зависимостей  $M_n$  БК от концентрации ИП, при подстановке значений  $k_{tr22}$ ,  $k_{t1}$  и  $k_{tr21}$ , дает хорошее наложение результатов.

На *пятом этапе* решения ОКЗ производилось определение температурной зависимости константы k<sub>tr21</sub> по экспериментальной зависимости M<sub>n</sub>(T) при фиксированном [M<sub>2</sub>]/[M<sub>1</sub>]=0.04 [5]. Экспериментальная зависимость нами была аппроксимирована кривой следующего вида:

 $M_n = 7.68751T^2 - 3884.2 \cdot T + 491600.$ 

k<sub>tr21</sub> задавалась в виде аррениусовской зависимости следующего вида:

$$k_{tr21} = A_{tr21} \exp(-\frac{E_{tr21}}{RT}).$$
 (8)

На четвертом этапе решения ОКЗ нами было определено значение  $k_{tr21}$  при одной Т (173 К). Подставляя расчетное значение при этой Т в уравнение (9) можно получить соотношение, связывающее  $A_{tr21}$  с  $k_{tr21}$ , и, таким образом, уменьшить количество неизвестных до одного. Далее, варьированием  $E_{tr21}$  минимизировался функционал следующего вида:

$$Z(E_{tr21}) = \sum (M_{n_{2}\kappa c}(T_{i}) - M_{n}(T_{i})^{2}),$$

и было определено оптимальное значение  $E_{tr21}$ . Подставляя оптимальное значение  $E_{tr21}$  в (8) получали температурную зависимость  $k_{tr21}$ . Сравнение экспериментальных и рассчитанных по модели зависимостей  $M_n$  БК от Т при подстановке температурной зависимости  $k_{tr21}$  дает малое расхождение результатов (92%).

Таким образом, в результате решения ОКЗ были определены температурные зависимости следующих констант скоростей реакций:  $k_{i1}(T), k_{p11}(T), k_{p12}(T), k_{p21}(T), k_{p22}(T), k_{tr11}(T), k_{tr21}(T), k_{t1}(T).$ 

## АДЕКВАТНОСТЬ МОДЕЛИ

Адекватность модели проверялась сравнением модельных (с учетом сокращений в кинетической схеме и подстановкой всех рассчитанных констант скоростей реакций) и экспериментальных зависимостей (рисунок)  $M_n(T)$  из работы [5] при фиксированном  $[M_2]/[M_1]=0.018$ . Средняя относительная ошибка расчета по модели составила 8 %. Так как общая суммарная погрешность эксперимента при определении концентраций мономеров и ММХ БК в обоих случаях составляет 10 % [5, 22], то можно сделать вывод, что ОКЗ решена верно и модель адекватна (8%<10%).



Рис. Экспериментальная (•) [1] и рассчитанные по модели (—) зависимости среднечисловой молекулярной массы БК от температуры при фиксированном [M2]/[M1]=0.018. Т = 183 К; [AlCl<sub>3</sub>] =  $1.2 \cdot 10^{-5}$  моль/л (0.001 % масс.); [M1] = =3.03 моль/л (30 %

масс.); [M2] = 0.06 моль/л (1.5 % масс.);  $[H_20]$ : $[AlCl_3] = 1:1$ Fig. Experimental (•) [1] and calculated on model (—) dependencies of number-average molecular weight of butyl rubber on temperature at given M2]/[M1]=0.018. T = 183 K;  $[AlCl_3] = 1.2 \cdot 10^{-5}$  mol/1 (0.001 % mass.); [M1] = -3.03 mol/1 (30 % mass); [M2] = -0.06 mol/1 (1.5 % mass);  $[H_20]$ : $[AlCl_3] = 1:1$ 

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итак, в рамках работы была разработана адекватная математическая модель кинетики синтеза БК. Решена обратная кинетическая задача по определению неизвестных констант скоростей элементарных реакций катионной сополимеризации ИБ с ИП в присутствии катализатора трихлорида алюминия и идентифицированы температурные зависимости восьми неизвестных констант. Был проведен численный эксперимент, подтверждающий адекватность созданной кинетической модели. Путем математических рассуждений было доказано, что кинетика синтеза БК может описываться с помощью одноцентровой модели сополимеризации. В развитии настоящего исследования планируется использование разработанной математической модели для управления ММХ и определяемыми свойствами синтезируемого БК.

## ЛИТЕРАТУРА

- Кафаров В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. Вып. 9. С. 1423-1428; Kafarov V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim Tekhnol. 1976. V. 19. N 9. P. 1432-1428 (in Russian).
- Кучанов С.И. // Математическое моделирование. 1991. Т. 5. № 5. С. 110-112;
   Кисhanov S.I. // Matematicheskoe modelirovanie. 1991.
  - **Kuchanov S.I.** // Matematicheskoe modelirovanie. 1991. V. 5. N 5. P. 110-112 (in Russian).
- 3. Мягченков В.А. // Проблемы кинетики и топологии гетерофазной сополимеризации. 1973. Т. 42. № 5. С. 827-853.

**Myagchenkov V.A.** // Problemy kinetiki i topologii geterophaznoiy sopolimerizatsii. 1973. V. 42. N 5. P. 827-853 (in Russian).  Ибрагимли Д.Ш. // Изв. вузов. Нефть и газ. 1985. № 7. С. 86-90;
 Верески в Стал. 1985. № 7.

**Ibragimli D.Sh**. // Izvestiya VUZov. Neft i Gas. 1985. N 7. P. 86-90 (in Russian).

- Сангалов Ю.А. Полимеры и сополимеры изобутилена: Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты. Уфа: Гилем. 2001. 384 с.;
   Sangalov Yu.A. Polymers and copolymers of isobutylene. Fundamental problems and applied aspects. Ufa: Gilem. 2001. 384 p. (in Russian).
- Аминова Г.А. // Вестник Казан. нац. исследов. технолог. ун-та. 2012. Т. 21. № 7. С. 103-106;
   Aminova G.A. // Vestnik Kazan. Nats. Issledov. Tekhnologich. Universiteta. 2012. V. 21. N 7. P. 103-106 (in Russian).
- Yasuyuki Tanaka // Progress in Polymer Science. 1989. V. 14. N 3. P. 339-371.
- 8. **Sven K.-H.** // Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews. 2003. V. C43. N 4. P. 581-628.
- Fengfu Li // Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry. 1994. V. A31. N 2. P. 273-282.
- 10. **Gyor M.** // Journal of Macromolecular Science: Part A: Pure and Applied Chemistry. 1984. V. A21. N 10. P. 1323-1338.
- Orlinkov A.V. // Russian Chemical Bulletin. 1996. V. 45. N 5. P. 1124-1127.
- Berlin Al.Al. // Polymer-Plastics Technology and Engineering. 1991. V. 30. N 2-3. P. 253-297.
- Kennedy J.P. // Journal of Macromolecular Science: Part A: Pure and Applied Chemistry. 1982. V. A18. N 1. P. 129-152.
- Sigwalt P. // Progress in Polymer Science. 2006. V. 31. N 1. P. 44-120.
- Салых-заде С.И., Султанов Н.Т. Патент РФ № 192498. 1965;
   Salykh-zade S.I., Sultanov N.T. RF Patient N192498. 1965

(in Russian). 16. Сангалов Ю.А., Газеева Н.В. Патент РФ № 480725.

1976; Sangalov Yu.A., Gazeeva N.V. RF Patient N 480725. 1976 (in Russian)

17. Коноваленко Н.А., Бырихин В.С. Патент РФ № 579769. 1995;

Kovalenko N.A., Byrikhin V.S. RF Patient N 579769. 1995 (in Russian).

- Кеннеди Дж. Катионная полимеризация. Пер. с англ. / Под ред. П. Плеша. М.: Мир. 1966. 584 с.; Kennedy J. Cation polymerization. / Ed. Plesh P. M.: Mir. 1966. 584 p. (in Russian).
- 19. **Biesenberger J.A.** Principles of polymerization engineering. New York: John Wiley & Sons. Inc. 1983. P. 744.
- Усманов Т.С. Обратные задачи формирования молекулярно-массовых распределений. М.: Химия. 2004. 252 с.; Usmanov T.S. Inverse problems of formation of molecularmass distributions. М.: Khimiya. 2004. 252 p. (in Russian).
- Puskas J.E. // Journal of Macromolecular Science: Part A. 1991. V. A28. N 1. P. 65-80.
- Маркина Е.А. Синтез бутилкаучука с использованием модифицированной каталитической системы на основе хлористого алюминия. Автореф. дис. ... к.х.н. КГТУ. Казань. 2010. С. 19.

**Markina E.A.** Synthesis of butyl rubber using modifified catalytic system on the base of aluminum chloride. Extended abstract of candidate dissertation for chemical science. KSTU. Kazan. 2010. P. 19. (in Russian).

- Мержанов А.Г. Неизотермические явления и процессы. Черноголовка: Исман. 2006. 56 с.;
   Merzhanov A.G. Non-isothermal phenomena and processes. Chernogolovka: Isman. 2006. 56 p. (in Russian).
- 24. Павлов К.Ф. Примеры и задачи по курсу процессов и аппаратов химической технологии. Л.: Химия. 1987. 576 с.;

**Pavlov K.F.** Examples and tasks on course of processes and devices of chemical technology. L.: Khimiya. 1987. 576 p. (in Russian).

25. Справочник химика (в 7 томах), 2-е издание. М.: Химия. 1968;

Handbook of chemist. (in 7 volumes). M.: Khimiya. 1968 (in Russian).

 Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. М.: Химия. 1978. 368 с.;
 Kuchanov S.I. Methods of kinetic calculations in chemistry of polymers. M.: Khimiya. 1978. 368 p. (in Russian). T 56 (12)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

УДК 546.650+544.726

## Л.Н. Адеева, Т.А. Диденко, В.В. Никитина, Т.В. Лукиша, Н.Н. Струнина

# СОРБЦИОННОЕ ВЫЩЕЛАЧИВАНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ ВТОРИЧНОГО СЫРЬЯ

(Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) e-mail: l.n.adeeva@gmail.com, kovalenko\_85@mail.ru, victorynikitina@mail.ru, lukt@mail.ru, strunina@omsu.ru

Показана возможность извлечения редкоземельных металлов методом сорбционного выщелачивания из бедного сырья на примере золы негидролизуемого остатка сапропеля. Проведен полный факторный эксперимент 2<sup>3</sup> по установлению влияния температуры, кислотности и продолжительности процесса на степень выщелачивания как иттрия, лантана, церия, так и их суммы. В процессе сорбционного выщелачивания применялся катионит марки Purolite C100-H, для которого были предварительно установлены сорбционные характеристики на примере лантана (III).

Ключевые слова: редкоземельные металлы, сорбционное выщелачивание, катионит, сульфогруппы

# ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в производстве высокотехнологичной продукции широко используются редкоземельные металлы (РЗМ). Они применяются при создании смартфонов, планшетов, 3Dтелевизоров, гибридных автомобилей, авиатурбин, энергосберегающих ламп, сверхпрочных керамических изделий, в ядерной энергетике, а также в медицине и других отраслях промышленности. В связи с этим, спрос на РЗМ неуклонно увеличивается и, в дальнейшем, для увеличения объемов получаемых металлов будет возрастать роль рециклинга, т.е. повторного использования РЗМ, извлеченных из вторичного сырья: отходов глиноземного производства, электронного лома, отработанных катализаторов, зол и других отходов.

Данная работа посвящена разработке метода извлечения РЗМ из вторичного сырья. Одним из наиболее распространенных методов извлечения металлов из твердых веществ является выщелачивание, эффективность которого может быть увеличена совмещением с процессом ионообменной сорбции. В ходе сорбционного выщелачивания одновременно с выщелачиванием в реактор вводят ионообменную смолу, что позволяет не только повысить степень извлечения металла из сырья, но и в то же время сорбировать металл из раствора на ионообменную смолу.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Из литературных данных [1] известно, что для сорбции РЗМ используют катиониты с сильнокислотными группами, каким, например, является отечественный катионит марки КУ-2. Современным аналогом смолы КУ-2 является катионит Purolite C100-H, характеристики которого представлены в табл. 1. Purolite C-100H представляет собой сильнокислотный катионит в H-форме, содержащий сульфогруппы и обладающий высокой обменной емкостью.

#### Таблица 1

Характеристики катионита Purolite C-100H *Table 1*. Characteristics of Purolite C-100H cationexchange resin

| ·                                     |          |
|---------------------------------------|----------|
| Показатель                            | Значение |
| Насыпной вес, г/л                     | 800      |
| Диаметр зерен, мм                     | 0.3-1.2  |
| Содержание влаги, %                   | 49-55    |
| Полная обменная емкость сухого ка-    | 4.0      |
| тионита, по весу, г-экв/кг, не менее  | 4.9      |
| Максимальная рабочая температура, °С, | 140      |
| не более                              | 140      |
| Диапазон рН стабильности катионита    | 0-14     |

Первоначально была установлена зависимость величины сорбции РЗМ на смоле Purolite C-100H от различных факторов. Изучение сорбционных характеристик ионита проводилось в статических условиях на примере извлечения лантана из модельных солянокислых растворов, масса ионита составляла 0,100±0,002 г, т:ж = 1:200. Изучение зависимости величины сорбции от рН проводили при исходной концентрации лантана 1 мг/мл, рН варьировали от -1 до 5, продолжительность контакта 24 ч. Построение изотермы сорбции лантана проводилось в интервале исходных концентраций от 0,25 до 3,2 мг/мл, продолжительность контакта фаз составляла 24 ч. Зависимость величины сорбции лантана от продолжительности контакта фаз изучалась при исходной концентрации лантана 1,7 мг/мл.

После истечения заданного времени контакта жидкая фаза отделялась от ионита и определялось содержание лантана в растворе. Концентрацию лантана в исходном и равновесном растворах определяли спектрофотометрически с арсеназо I. Величину сорбции находили по формуле:

$$a = \frac{C_{ucx} - C_{pabh}}{m} \cdot V$$
, [мг Ме/г сорбента],

где  $C_{ucx.}$  и  $C_{pagh.}$  – исходная и равновесная концентрация металла в растворе соответственно, мг/мл.

Десорбция лантана с ионита Purolite C-100H проводилась в статических условиях растворами соляной кислоты концентрацией 2,0 - 5,0 моль/л. Масса ионита с нанесенным лантаном составляла 0,100±0,002 г, объем элюирующего раствора 20,0 мл, продолжительность контакта фаз 24 ч.

Сорбционное выщелачивание РЗМ из золы негидролизуемого остатка сапропеля проводили при контроле рН среды, температуры и продолжительности выщелачивания. Для перемешивания применялся барботаж воздухом во избежание механического истирания смолы. В стакан помещали 30,0 мл раствора серной кислоты известной концентрации и после нагрева до заданной температуры при перемешивании в него вводили навеску золы массой 3,000±0,002 г, полученной при сжигании фракции негидролизуемого остатка сапропеля в муфельной печи при 800°С, а также навеску катионита Purolite C-100H массой 3,000± ±0,002 г. По истечении заданной продолжительности процесса смолу и обрабатываемую золу отделяли от раствора. В золе определяли остаточное содержание редкоземельных элементов атомноэмиссионным методом на спектрографе марки СТЭ-1 с регистрирующим устройством МАЭС-10 и программным пакетом АТОМ-3.

Степень выщелачивания элемента из золы рассчитывалась по формуле:

$$E = \frac{C_1 - C_2}{C_1},$$

где  $C_1$  – концентрация металла в золе до выщелачивания, г/т;  $C_2$  – концентрация металла в золе после выщелачивания, г/т.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение зависимости сорбции лантана из солянокислых растворов на катионите Purolite C-100H от pH исходного раствора показало, что при pH от -1 до 0 величина сорбции лантана постоянна и равна 56±5 мг/г, в интервале pH от 0 до 2 наблюдается резкий рост величины сорбции металла. При pH от 2 до 5 величина сорбции практически постоянна и составляет 200±7 мг/г на всем интервале. Для проведения дальнейших сорбционных экспериментов выбрано pH растворов, равное 2.

Изотерма сорбции лантана на катионите Purolite C-100H представляет собой выпуклую кривую, плавно выходящую на плато. Экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением Лэнгмюра  $a = 240 \cdot \frac{14 \cdot C}{1 + 14 \cdot C}$ .

Рассчитанная статическая обменная емкость (СОЕ) ионита Purolite C-100H составила 240 мг/г или 5,1 мг·экв/г. Катионит Purolite C-100H обладает более высокими емкостными характеристиками, чем катионит КУ-2, статическая обменная емкость которого составляет 3,3 мг·экв/г [1].

Изучение зависимости величины сорбции лантана от продолжительности контакта фаз показало, что равновесие обмена достигается уже за 5 ч контакта ионита Purolite C-100H с раствором, время полусорбции составляет 2 ч, что говорит о высоких кинетических характеристиках смолы по отношению к лантану в солянокислых растворах.

Для установления возможности десорбции изучаемый катионит с нанесенными ионами лантана, содержащий  $200\pm7$  мг La<sup>3+</sup>/г ионита, обрабатывался растворами соляной кислоты с концентрацией 2,0 – 5,0 М. Установлено, что степень десорбции лантана практически не зависит от концентрации соляной кислоты в изученном интервале и составляет 93±3%. Изучение зависимости степени десорбции лантана от продолжительности контакта ионита и элюирующего раствора показало, что максимальная степень десорбции достигается уже через 4 ч. Регенерированный катионит был использован повторно. Величина сорбции лантана (III) на нем составила 196±7 мг/г, что составляет 95% от первоначальной величины.

Полученные высокие значения СОЕ катионита, а также возможность его повторного использования после десорбции ионов металла позволяют применять Purolite C-100H, содержащий сульфогруппы, для извлечения редкоземельных элементов из водных растворов. Нами исследовалась возможность повышения степени извлечения P3M из бедного сырья с помощью сдвига равновесного содержания P3M в растворе выщелачивания путем извлечения их на смолу, т.е. совместив процессы выщелачивания P3M из сырья и их сорбции на ионообменной смоле.

Ранее нами был изучен минеральный состав сапропелей перспективных месторождений Омской области и показано, что суммарное содержание РЗМ в золе сапропеля может достигать 400 – 600 г/т [2, 3]. Проведено фракционирование сапропеля по методике Тюрина [4], определена зольность каждой фракции, обнаружено, что при разделении сапропеля на фракции Се, Y и La накапливаются в негидролизуемом остатке сапропеля, содержащем гуминовые вещества, прочно связанные с минеральной частью сапропеля [5].

Из литературных данных известно [6, 7], что на извлечение РЗМ из различных видов сырья влияют следующие факторы: кислотность среды pH, температура реакционной среды, продолжительность выщелачивания. Нами выполнен факторный эксперимент  $2^3$  по сорбционному выщелачиванию РЗМ из золы негидролизуемого остатка сапропеля. Были выбраны следующие факторы: X<sub>1</sub> – кислотность среды (pH), X<sub>2</sub> – температура реакционной среды (T, °C), X<sub>3</sub> – продолжительность выщелачивания (t, час). В золе негидролизуемого остатка сапропеля атомно-эмиссионным спектральным анализом определено содержание церия, лантана и иттрия, которое составило 270 ± ±20 г/т, 140 ± 10 г/т, 70 ± 5 г/т соответственно.

В качестве функции отклика (Y) при проведении факторного эксперимента использовали степень извлечения P3M из золы. Уровни и интервалы варьирования факторов представлены в табл. 2.

Таблица 2 Уровни и интервалы варьирования факторов *Table 2*. Levels and intervals of variation of factors

|                           | $X_1$ (pH) | X <sub>2</sub> , (T, °C) | X <sub>3</sub> (t, час) |
|---------------------------|------------|--------------------------|-------------------------|
| Центр плана               | 1,1        | 40                       | 3                       |
| Интервалы<br>варьирования | 0,9        | 20                       | 2                       |
| Уровень Х = +1            | 2,03       | 60                       | 5                       |
| Уровень Х = -1            | 0,23       | 20                       | 1                       |

В золе после выщелачивания определяли остаточное содержание редкоземельных элементов атомно-эмиссионным методом. Матрица планирования и результаты факторного эксперимента 2<sup>3</sup> по сорбционному выщелачиванию РЗМ из золы негидролизуемого остатка сапропеля на катионите Purolite C-100H представлены в табл 3.

# Таблица 3

Результаты факторного эксперимента по сорбционному выщелачиванию редкоземельных металлов *Table 3.* Results of factorial experiment on sorption eaching of rare-earth metals

| № | $X_1$ | X <sub>2</sub> | X <sub>3</sub> | Степе<br>чивани<br>из | нь выі<br>ия элеі<br>золы, | цела-<br>мента<br>% | Степень выщела-<br>чивания суммы<br>РЗМ % |
|---|-------|----------------|----------------|-----------------------|----------------------------|---------------------|---|
|   |       |                |                | Ce                    | La                         | Y                   | 1 5101, 70                                |
| 1 | -     | -              | -              | 52                    | 46                         | 64                  | 46  |
| 2 | +     | -              | -              | 36                    | 27                         | 42                  | 23  |
| 3 | -     | +              | -              | 54                    | 46                         | 64                  | 46  |
| 4 | +     | +              | -              | 44                    | 35                         | 50                  | 33  |
| 5 | -     | -              | +              | 41                    | 32                         | 48                  | 29  |
| 6 | +     | -              | +              | 27                    | 17                         | 32                  | 12  |
| 7 | -     | +              | +              | 58                    | 55                         | 69                  | 59  |
| 8 | +     | +              | +              | 45                    | 38                         | 55                  | 36  |

По результатам факторного эксперимента рассчитаны уравнения регрессии, описывающие извлечение каждого элемента в отдельности и суммы РЗМ в ходе сорбционного выщелачивания.

Степень выщелачивания Се:  $Y = 44,63 - 6,63X_1 + 5,63 X_2 - 1,88 X_3 + 0,88 X_1 X_2 - -0,13 X_1 X_3 + 3,13 X_2 X_3 - 0,63 X_1 X_2 X_3$ Степень выщелачивания La:

 $Y = 37,00 - 7,75X_1 + 6,50 X_2 - 1,50 X_3 - 0,75 X_1X_2 - -0,25 X_1X_3 + 4,5 X_2X_3 - 1,25 X_1X_2X_3$ Степень выщелачивания Y:

$$X = 53,00 - 8,25X_1 + 6,50 X_2 - 2,00 X_3 + 1,25 X_1X_2 + 0,75 X_1X_3 + 4,50 X_2X_3 - 0,75 X_1X_2X_3$$
  
Степень выщелачивания суммы P3M:

$$\begin{split} Y &= 35{,}50 - 9{,}50 \; X_1 + 8{,}00 \; X_2 - 1{,}50 \; X_3 + 0{,}50 \; X_1 X_2 - \\ &- 0{,}50 \; X_1 X_3 + 5{,}50 \; X_2 X_3 - 2{,}00 \; X_1 X_2 X_3 \end{split}$$

Полученные экспериментальные данные показывают, что степень выщелачивания как суммы РЗМ, так и каждого металла из этой группы в отдельности увеличивается с повышением температуры и значения рН. Увеличение продолжительности выщелачивания в исследованном интервале вызывает уменьшение степени выщелачивания, что, вероятно, связано с явлением вторичной сорбции, заключающемся в том, что при длительном контакте сама зола негидролизуемого остатка сапропеля выступает в качестве сорбента, благодаря входящим в ее состав алюмосиликатам и аморфному кремнезему.

Проведены эксперименты по установлению зависимости степени выщелачивания РЗМ от присутствия ионообменной смолы (табл. 4). После анализа полученных в ходе факторного эксперимента зависимостей были выбраны следующие условия выщелачивания для проведения контрольного опыта: рН 0, температура 80°С, продолжительность выщелачивания 1 ч.

# Таблица 4

Выщелачивание редкоземельных металлов в присутствии и в отсутствие катионита *Table 4.* Leaching of rare earth metals in the presence and absence of cation-exchange resin

| Условие проведения        | Степен<br>элем | ь выщелачи<br>ента из золи | ивания<br>ы, % |
|---------------------------|----------------|----------------------------|----------------|
| эксперимента              | Ce             | La                         | Y              |
| в присутствии катионита   | 65             | 60                         | 70             |
| в отсутствие<br>катионита | 30             | 20                         | 30             |

Полученные экспериментальные данные показывают, что б льшая степень извлечения РЗМ достигается в ходе сорбционного выщелачивания в присутствии смолы по сравнению с традиционным выщелачиванием. Для Се и Y степень выщелачивания в присутствии смолы увеличивается в 2,2-2,3 раза, для La – в 3 раза.

Таким образом, показана возможность извлечения РЗМ методом сорбционного выщелачивания из бедного минерального сырья на примере золы негидролизуемого остатка сапропеля.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы. Соглашение №14.В37.21.1537.

## ЛИТЕРАТУРА

 Лебедев К.Б., Казанцев Е.И., Розманов В.М., Пахолков В.С., Чемезов В.А. Иониты в цветной металлургии. М.: Металлургия. 1975. 352 с.;

Кафедра неорганической химии

Lebedev K.B., Kazantsev E.I., Rozmanov V.M., Pakholkov V.S., Chemezov V.A. Ion exchangers in non-ferrous metallurgy. M.: Metallurgia. 352 p. (in Russian).

- Адеева Л.Н., Коваленко Т.А., Кривонос О.И., Плаксин Г.В., Струнина Н.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 121-123;
   Adeeva L.N., Kovalenko T.A., Krivonos O.I., Plaksin G.V. Strunina N.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 3. P121-123 (in Russian).
- Адеева Л.Н., Струнина Н.Н., Коваленко Т.А., Байсова Б.Т. // Омский научный вестник. 2006. Вып. 7. С. 68 – 70; Adeeva L.N., Strunina N.N., Kovalenko T.A., Baiysova B.T. // Omskiy nauchnyiy vestnik. 2006. N 7. P. 68 – 70 (in Russian).
- 4. **Орлов Д.С., Гришина Л. А., Ерошичева Н. Л.** Практикум по биохимии гумуса. М.: Изд-во Московского ун-та. 1969. 160 с.;

**Orlov D.S., Grishina L.A., Eroshicheva N.L.** Practical works on the biochemistry of humus. M.: Izdatel'stvo Moskovskogo universiteta. 1969. 160 p. (in Russian).

- Strunina N.N., Kovalenko T.A., Baisova B.T., Adeeva L.N. // Journal of Applied Spectroscopy. 2009. V. 76. N 2. P. 257-259.
- Концевой А.А., Михнев А.Д., Пашков Г.Л., Колмакова Л.П. // Журн. прикладной химии. 1995. Т. 68. Вып. 7. С. 1075 – 1078;
   Kontsevoiy A.A., Mikhnev A.D., Pashkov G.L.,

Kontsevoly A.A., Mikhnev A.D., Pashkov G.L., Kolmakova L.P. // Zhurnal prikladnoiy khimii. 1995. V. 68. N 7. P. 1075 – 1078 (in Russian).

Пашков Г.Л., Николаева Р.Б., Сайкова С.В., Концевой А.А., Пантелеева М.В., Кузьмин В.И., Бойко Ю.В. // Химическая технология. 2000. № 10. С. 25 – 29;
 Pashkov G.L., Nikolaeva R.B., Saiykova S.V., Kontsevoiy А.А., Panteleeva M.V., Kuz'min V.I., Boiyko Yu.V. // Khimicheskay tekhnologia. 2010. N 10. P. 25 – 29 (in Russian).

# М.Т. Машаров, Н.В. Утев, А.Б. Шеин

# ИМПЕДАНС MnSi-ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРЕ ГИДРОКСИДА НАТРИЯ

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

В работе изложены результаты исследования методами поляризационных и имnedahchux измерений анодного поведения MnSi в растворах NaOH в области от потенциала коррозии до потенциала выделения кислорода. Спектры импеданса в области пассивного состояния электрода интерпретированы в предположении образования на его поверхности двухслойной пассивирующей пленки гидроксида металлической составляющей сплава. Для различных диапазонов потенциала электрода предложены эквивалентные электрические схемы.

Ключевые слова: марганец, силицид, анодное растворение, пассивация, импеданс

Научно-обоснованный поиск новых материалов, обладающих высокой коррозионной стойкостью и уникальными функциональными характеристиками является актуальной прикладной задачей. Сплавы марганца ограниченно применяются в качестве конструкционных материалов. В то же время поведение их в различных средах представляет интерес для решения ряда проблем технологического характера [1].

Марганец в сплаве с кремнием используется в производстве рельсовой и конструкционной стали, им легируют сплавы на основе алюминия, магния и меди. Силикомарганец условно относится к ферросплавам (основные компоненты – кремний, марганец и примеси железа) и используется при выплавке стали как раскислитель и легирующая присадка.

Коррозионно-электрохимическое поведение силицидов переходных металлов являлось предметом ряда исследований [2-6], в результате которых было показано, что данные материалы обладают высокой стойкостью в бесфторидных средах. Силициды марганца исследованы в кислых средах методом циклической вольтамперометрии [7, 8], а их электрохимическое поведение в щелочных растворах ранее не изучалось.

В данной работе представлены результаты исследования анодного поведения MnSi в растворе гидроксида натрия от потенциала коррозии (Е<sub>кор</sub>) до области выделения кислорода с использованием метода электрохимической импедансной спектроскопии.

# МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимический импеданс MnSi изучен в растворе NaOH при комнатной температуре (25°С) в условиях естественной аэрации.

Моносилицид марганца получен из кремния КПЗ-1 (99,99 мас.% Si) и марганца в печи «Редмет-8» вытягиванием монокристаллической затравки из расплава со скоростью 0,4 мм/мин по методу Чохральского. Электроды из заготовки вырезали электроискровым способом. Рабочая площадь поверхности электродов составляла 0,10 – 0,15 см<sup>2</sup>.

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода последовательно шлифовали абразивными бумагами марки Р1000 и Р2000, обезжиривали этиловым спиртом, споласкивали рабочим раствором. Для приготовления рабочего раствора использовали перегнанную с КМпО<sub>4</sub> дистиллированную воду (бидистиллят) и NaOH «х.ч.».

Поляризационные исследования и измерения импеданса проводили в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. Электрохимическую ячейку перед измерениями промывали хромовой смесью, споласкивали дистиллированной, бидистиллированной водой, затем рабочим раствором. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод.

После погружения в рабочий раствор электрод подвергали катодной поляризации при плотности тока 1 мА/см<sup>2</sup> в течение 20 мин с целью удаления оксидных пленок с поверхности образцов, затем выдерживали 30 мин при потенциале разомкнутой цепи до установления постоянного значения потенциала. После этого следовали потенциостатическая поляризация и измерение импеданса.

Измерения проводили с помощью прибора Solartron 1280С (Solartron Analytical). Диапазон используемых в ЭИС частот – от 20 кГц до 0,01 Гц. Амплитуда переменного сигнала – 10 мВ.

Область исследуемых потенциалов  $\Delta E$ : от -0,88 В до +1,01 В (здесь и далее потенциалы ука-

заны относительно нормального водородного электрода).

При измерениях использовали программы CorrWare2 и ZPlot2, для обработки данных использовали программы CorrView2 и ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ литературных данных [9] показывает, что в электрохимических и коррозионных процессах гомогенные сплавы (твердые растворы и интерметаллические соединения) часто выступают не как индивидуальные фазы подобно однокомпонентной системе, а скорее как совокупность атомов различной природы. Поэтому при исследованиях их поведения необходимо учитывать особенности электрохимических процессов на составляющих сплав компонентах.

Марганец и его сплавы отличаются разнообразным поведением в электролитах с различным pH. Это разнообразие вытекает из способности марганца иметь в соединениях валентность от 2 до 7 и даже 1, из различного электрохимического поведения его  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций и значительной чувствительности при электроосаждении и растворении к присутствию окислителей, pH и примесей в растворе.

Кремний довольно хорошо растворяется в щелочах, а также в смеси плавиковой и азотной кислот, что используется для его химического травления. Конечными продуктами этих реакций являются растворимые силикаты, кремнефтористоводородная кислота и ее соли. Во всех других кислых и нейтральных электролитах, не содержащих фторид-ионов, кремний легко пассивируется вследствие образования устойчивого диоксида кремния.

Коррозионно-электрохимическое поведение марганец-кремниевых сплавов будет определяться кислотностью среды и установившимся в ней значением стационарного потенциала сплава. В кислых средах будет наблюдаться селективная коррозия марганца, и переход его в раствор в виде катионов  $Mn^{2+}$ , а кремниевая составляющая сплава будет окисляться до SiO<sub>2</sub> (в работах [7, 8] это подтверждено экспериментально). В нейтральных и щелочных средах, в зависимости от содержания кремния в системе и конкретных условий, окисление может заканчиваться образованием силикатов  $Mn_2SiO_4$  или  $MnSiO_3$ . Защитная пленка из этих силикатов является более стойкой в химическом и электрохимическом плане, нежели SiO<sub>2</sub>.

На рис. 1 приведены потенциостатические поляризационные кривые MnSi, полученные в растворах 0,1 – 5,0 М NaOH. После катодной вы-

держки электрода и размыкания цепи бестоковый потенциал MnSi-электрода в щелочном растворе смещается в отрицательном направлении. Через некоторое время потенциал принимает стационарное значение Екор. Время достижения стационарного потенциала коррозии уменьшается при увеличении концентрации NaOH. Величина Екор изменяется от -0,545 В в 0,1 М NaOH до -0,860 В в 5 М NaOH. С увеличением концентрации NaOH в интервале от 0,5 до 5 М плотность анодного тока MnSi-электрода во всем исследуемом диапазоне потенциалов увеличивается. Анодные кривые MnSi являются однотипными: при малых поляризациях наблюдается рост тока при повышении Е, затем начинается область слабой зависимости тока от Е. Начиная с  $E \approx -0.04$  В, ток возрастает, проходя через максимальное значение при Е=0,17 В (окисление  $Mn(II) \rightarrow Mn(IV)$ ). Затем следует область вторичной пассивации и перепассивации, при Е > 0,87 В вновь наблюдается быстрый рост тока (область выделения кислорода).



Рис. 1. Анодные потенциостатические кривые MnSi в растворах NaOH

Fig. 1. Anodic polarization curves of MnSi in NaOH solutions

Годографы импеданса, описывающие поведение MnSi-электрода в растворе 1 M NaOH в области потенциалов от -0,60 до – 0,04 B (до окисления Mn(II)  $\rightarrow$  Mn(IV)) представлены на рис. 2. В данной области потенциалов годографы импеданса представляют собой однотипные кривые. При высоких и средних частотах на графике Найквиста (графике в координатах Z' – Z") имеются две неявно выраженные перекрывающиеся полуокружности. При этом на графике Боде (график зависимости фазового угла от логарифма частоты, в тексте статьи не приводится) фиксируется наличие двух частично перекрывающихся пиков. При низких частотах наблюдается близкий к вертикальному участок. Обычно наличие вертикального участка на годографе импеданса говорит о накоплении заряда в пленке при электросорбции или других процессах, не сопровождающихся дальнейшим разрядом. С увеличением анодной поляризации импеданс системы монотонно повышается, несмотря на то, что в начале области ток несколько возрастает с потенциалом.



Рис. 2. Графики Найквиста для MnSi-электрода в 1 M NaOH, полученные в диапазоне потенциалов ΔE, B: a - -0,60 - -0,04; б - +0,03 - +0,24; в - +0,31 - +0,73; г - +0,87 - +1,01

Fig. 2. Nyquist plots for MnSi electrode in 1M NaOH at  $\Delta E$ , V: a - -0.60 - -0.04; 6 - +0.03 - +0.24; B - +0.31 - +0.73;  $\Gamma$  - +0.87 - +1.01

Вследствие химической нестойкости кремния в щелочных средах и его селективного растворения (Si + 2NaOH +  $H_2O = Na_2SiO_3 + 2H_2$ ) поверхность силицида обогащается марганцем, и пассивация электрода, в основном, обусловлена протеканием процесса Mn + 2OH<sup>-</sup>  $\rightarrow$ Mn(OH)<sub>2</sub> +2e.

Наличие двух неявно выраженных перекрывающихся полуокружностей на графике Найквиста, позволяет предположить, что пассивирующая пленка Mn(OH)<sub>2</sub> имеет сложное строение и, вероятно, состоит из двух слоев – внутреннего тонкого плотного барьерного слоя и внешнего менее плотного гидратированного слоя. Такое строение пассивирующих пленок установлено для многих металлов в различных электролитах [10,11].



Рис. 3. Эквивалентные электрические схемы для MnSi в растворах NaOH (пояснения в тексте) Fig. 3. Equivalent electric circuits for MnSi in NaOH solutions (comments in text)

В соответствии со сделанными предположениями о строении пленки на MnSi-электроде в области потенциалов от  $E_{\kappa op}$  до -0,04 В, эквивалентная электрическая схема границы раздела электрод/раствор, вероятно, может иметь вид А (рис. 3). Здесь  $R_s$  – сопротивление раствора,  $C_3$  – емкость двойного электрического слоя на границе пассивная пленка/раствор, цепочки  $R_1 - C_1$  и  $R_2 - C_2$  отвечают внутреннему и внешнему слоям пассивирующей пленки. Заряд, протекающий через электрод, одновременно расходуется на образование двух слоев пассивной пленки, поэтому  $R_1 - C_1$  и  $R_2 - C_2$  -цепочки соединены параллельно. В случае реальных электродов неоднородность границы раздела оксидных (гидроксидных) пленок приводит к тому, что вместо идеальных емкостей в эквивалентной схеме следует использовать элементы постоянной фазы СРЕ (рис. 3 Б) с импедансом,  $Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-p}$ , где Q – обратная величина импеданса СРЕ при частоте  $\omega$  - 1 рад/с, р – коэффициент, характеризующий фазовый угол СРЕ.

Эквивалентная схема Б удовлетворительно описывает экспериментальные спектры импеданса MnSi-электрода до области первичной перепассивации, средняя ошибка регрессии  $\chi^2$  составляет (2-8)·10<sup>-5</sup> (при оценке  $\chi^2$  использовали весовые коэффициенты, рассчитанные по экспериментальным значениям модуля импеданса).

Как следует из расчетных данных параметров эквивалентной схемы, представленной на рис. 3 Б, при увеличении концентрации NaOH однородность пассивирующей пленки повышается, что связано с образованием в концентрированных щелочных растворах более плотной пассивирующей пленки. При этом более однородным является тонкий и плотный внутренний слой.

Годографы импеданса, описывающие поведение MnSi-электрода в области потенциалов от 0,03 до 0,73 В, охватывающих переход гидроксида марганца Mn(OH)<sub>2</sub> в диоксид марганца MnO<sub>2</sub> (рис. 2), для всех интервалов концентраций NaOH состоят из двух сильно перекрывающихся полуокружностей емкостного типа, чему на графике Боде (график зависимости фазового угла от логарифма частоты, в тексте не приводится) соответствует наличие двух частично перекрывающихся пиков. При низких частотах наблюдается наклонная прямая. Однако в рассматриваемой области Е (0,03-0,24 В) наклон низкочастотной прямой существенно увеличивается, что может быть связано со структурными изменениями пассивирующей пленки: ее разрыхлением, нарушением однородности. Импеданс системы при смещении Е в анодном направлении уменьшается на восходящей ветви анодного пика и увеличивается на нисходящей ветви.

Для моделирования поведения моносилицида марганца в данной области потенциалов использовали схему (рис. 3 В), описывающую образование пассивирующей пленки диоксида марганца  $MnO_2$ . Так как на поверхности электрода уже присутствует пленка  $Mn(OH)_2$ , то для перехода  $Mn(II) \rightarrow Mn(VI)$  необходимо внедрение ионов ОН<sup>-</sup> в пассивирующий гидроксидный слой и их диффузия через пленку к подложке. На схеме В  $R_s$  – сопротивление раствора,  $C_3$  – емкость двойного электрического слоя на границе пассивная пленка/раствор, цепочки  $R_1 - C_1$  и  $R_2 - C_2$  отвечают внутреннему и внешнему слоям пассивирующей пленки,  $W_1$  – диффузионное сопротивление по переносу ионов ОН<sup>-</sup> в пленке. Замена емкостей  $C_1$  и  $C_2$  элементами постоянной фазы СРЕ<sub>1</sub> и СРЕ<sub>2</sub> (рис. 3 Г), учитывающих неоднородность электродной пленки MnO<sub>2</sub>. приводит к более точному количественному описанию экспериментальных данных.

Модель (рис. 3 Г) отражает процессы, связанные с реакцией:

 $Mn(OH)_2 + 2OH \rightarrow MnO_2 + 2 H_2O + 2e.$ 

Процесс начинается во внешнем слое пассивирующей пленки и сопровождается внедрением гидроксид-ионов в поверхностный слой. Импеданс Варбурга в эквивалентной схеме моделирует стадию массопереноса ионов ОН<sup>-</sup> в твердой фазе. Для описания экспериментальных спектров импеданса импеданс Варбурга необходимо включить в цепочку с СРЕ<sub>2</sub>.



a - 0,17; 6 - 1,01Fig. 4. Experimental (points) and calculated (line) impedance spectra for MnSi electrode in 1M NaOH at E, V: a - 0.17; 6 - 1.01

В области потенциалов выделения кислорода ( $\Delta E = 0.87$ -1,01 В) годографы импеданса

представляют собой полуокружности емкостного типа, растянутые вдоль действительной оси и, таким образом, представляющие наложение не менее чем двух перекрывающихся полуокружностей.

При потенциалах области выделения кислорода спектр импеданса с хорошей точностью описывается эквивалентной электрической схемой для двухстадийного процесса с адсорбцией промежуточного соединения (рис. 3 Д). В эквивалентной схеме Д сопротивления  $R_1$  и  $R_2$  описывают кинетику стадий переноса заряда, параллельное соединение  $R_2$  и емкости (элемента постоянной фазы) моделирует релаксацию заряда, связанного с адсорбированным интермедиатом. Использование СРЕ вместо емкостей на схеме Е отражает необходимость учета частотной дисперсии емкостного отклика.

Подтверждением обоснованности выдвинутых в настоящей работе эквивалентных электрических схем могут служить результаты сравнения экспериментально полученных и расчетных спектров импеданса MnSi –электрода, представленные на рис. 4.

Таким образом, можно предположить, что анодная стойкость силицида марганца MnSi в щелочной среде определяется присутствием на его поверхности двухслойной гидроксидной пленки Mn(OH)<sub>2</sub>, переходящей с повышением анодной поляризации в диоксид марганца MnO<sub>2</sub>, однородность которой имеет максимальное значение при потенциалах пассивной области.

# ЛИТЕРАТУРА

 Агладзе Р.И. Труды третьего международного конгресса по коррозии металлов. М.: Мир. 1968. Т. 1. С. 244-256; Agladze R.I. Proceedings of III Int.. Congr. on Metal Corrosion. 1968. V. 1. М.: Mir. P. 244-256 (in Russian).

Кафедра физической химии

- Княжева В.М., Бабич С.Г. Колотыркин В.И. // Защита металлов. 1991. Т. 27. № 4. С. 603-616; Клуаzheva V.M., Babich S.G., Kolotyrkin V.I. // Zashchita Metallov. 1991. V. 27. N 1. P. 603-616 (in Russian).
- Шеин А.Б. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 4. С. 403-413;
   Shein A.B. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. V. 6. N 4. P. 479-488.
- Шеин А.Б., Ракитянская И.Л., Вилесов С.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 81-83;
   Shein A.B. Pakityanskaya II. Vilesov S.P. //Izy. Vysch

Shein A.B., Rakityanskaya I.L., Vilesov S.P. //Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2010. V. 53. N 2. P. 81-83 (in Russian).

- Шеин А.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 59-63;
   Shein А.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 59-63 (in Russian).
- Шеин А.Б., Минх Р.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 48-53;
   Shein A.B., Minkh R.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 5. P. 48-53 (in Russian).
- Шеин А.Б., Зубова Е.Н. // Электрохимия. 2004. Т. 40. № 2. С. 222-227;
   Shein A.B., Zubova E.N. // Elektrokhimiya. 2004. V. 40. N 2. P. 222-227 (in Russian).
- Шенн А.Б., Зубова Е.Н. // Защита металлов. 2005. Т. 41. № 3. С. 258-266;
   Shein A.B., Zubova E.N. // Zashchita Metallov. 2005. V. 41. N 3. P. 258-266 (in Russian).
- Маршаков И.К., Введенский А.В., Кондрашин В.Ю., Боков Г.А. Анодное растворение и селективная коррозия сплавов. Воронеж: Изд-во ВГУ. 1988. 208 с.; Marshakov I.K., Vvedenskiy A.V., Kondrashin V.Yu., Bokov G.A. Anodic dissolution and selective corrosion of alloys. Voronezh: VSU. 208 p. (in Russian).
- Kuhn A.T., Shalaby H. // Electrochim. Acta. 1980. V. 25. N 6. P. 745-750.
- Тикканен М., Туоминен Т. // Тр. III Междунар. конгресса по коррозии металлов. Т. 1. М.: Мир. 1968. С. 492-503;

**Tikkanen M., Tuominen T.** // Proceedings of.III Int. Congr. On Metal Corrosion. V. 1. M.: Mir. 1968. P. 492-503 (in Russian).

# М.Ф. Бутман, Н.Л. Овчинников, В.В. Арбузников, А.В. Агафонов

# АКТИВИРОВАННЫЙ СИНТЕЗ АІ-ПИЛЛАРИРОВАННОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

(Ивановский государственный химико-технологический университет) e-mail: butman@isuct.ru, ovchinnikovnl1972@newmail.ru

Для активации синтеза Al-пилларированного монтмориллонита использованы физические методы воздействия – гидротермальный, ультразвуковой и сверхвысокочастотный – на стадии интеркаляции полигидроксокомплексов алюминия. Текстурные и сорбционные свойства полученных материалов охарактеризованы методами рентгенофазового и дифференциально-термического анализа, ИК-спектрометрии, фотометрии, растровой электронной микроскопии и низкотемпературной адсорбции азота. Вне зависимости от способа обработки для пилларированного монтмориллонита характерно узкое унимодальное распределение пор по размерам. Удельная площадь поверхности  $S_{yd} =$  $172.4 \ m^2/2$ , суммарный объем пор  $\Sigma V_{nop} = 0.31 \ cm^3/2$  и их средний размер  $D_{nop} = 7.1$  нм максимальны при СВЧ воздействии на процесс интеркалирования.

Ключевые слова: слоистые алюмосиликаты, интеркаляция, полигидроксокомплекс алюминия, пилларированный монтмориллонит

## ВВЕДЕНИЕ

В последнее время интенсивно развиваются исследования по созданию новых экологически безопасных полифункциональных наноматериалов на основе различных слоистых систем [1]. Интеркалированные слоистые системы представляют большой интерес для синтеза сорбентов и носителей катализаторов, суперионных проводников, оптических и фотоактивных материалов, наномагнитов, ионообменников, электродов и мембран [2].

Среди этих систем особое место занимают интеркалированные слоистые алюмосиликаты (САС), обладающие уникальными текстурными и физико-химическими свойствами, такими как развитая удельная поверхность, регулярное распределение микро- и мезопор, термическая стабильность и наличие активных центров различной природы. В последние годы наблюдается повышенный интерес к пилларированным (или столбчатым) материалам на основе природных САС, содержащих в межслоевом пространстве наночастицы оксидов переходных металлов [3-5]. Из большого разнообразия САС для получения пилларированных материалов с требуемыми свойствами следует выделить монтмориллонит (ММ), а поиск исходного сырья для синтеза целесообразно проводить на основе бентонитовых глин [2].

Следует отметить, что традиционный метод получения пилларированных материалов включает добавление раствора с пилларирующим агентом к глинистой суспензии. Из литературы известно, что использование физических методов воздействия – гидротермального (ГТ) [8], ультразвукового (УЗ) [9] и сверхвысокочастотного (СВЧ) [10] на стадии интеркаляции, позволяет модифицировать текстурные и адсорбционные свойства пилларированных материалов. Однако ранее различные авторы применяли каждый из этих типов воздействий в отдельности и для разных материалов, а имеющаяся информация, к сожалению, разрозненна и противоречива [3]. В связи с этим, сопоставление эффективности различных методов активации пилларирования на примере одного и того же материала САС является актуальной задачей.

Цель настоящей работы – синтез Аl-пилларированного MM, выделенного из природной глины, с улучшенными сорбционными характеристиками, при использовании различных физических методов активации интеркалирования полигидроксокомплексов алюминия. В качестве исходной глины выбран Даш-Салахлинский бентонит, который по содержанию MM является одним из лучших образцов среди европейских месторождений бентонитов [6].

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Материалы.** Даш-Салахлинский бентонит (Республика Азербайджан, пос. Даш-Салахлы, юго-восточная часть Центрального участка) имеет следующий химический состав, масс.%: SiO<sub>2</sub>-57.70; TiO<sub>2</sub>-1.04; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-13.75; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5.36; FeO-0.20; CaO-2.49; MgO-3.13; Na<sub>2</sub>O-1.74; K<sub>2</sub>O-0.24; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-0.16; SO<sub>3</sub>-0.65; BaO-0.08; П.П.П.-13.46.

Монтмориллонит из природного бентонита выделяли методом отмучивания, распуская 20 г глины в 1 л дистиллированной воды. После 24-часовой седиментации верхняя часть жидкости центрифугировалась. В результате получали фракцию, которая состоит из чистого монтмориллонита. Полученная фракция со средним размером частиц 2 мкм, подвергалась сушке при температуре 100°С.

Выделенный монтмориллонит обогащали ионами Na<sup>+</sup> ионообменом при его обработке 1M раствором NaCl (10 г MM на 1 л раствора) при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке с подогревом (80°С) в течение 2 часов. Полученную суспензию отмывали от ионов Cl<sup>-</sup> дистиллированной водой до отрицательной реакции на AgNO<sub>3</sub>, центрифугировали и высушивали при температуре 100°С.

Синтез пилларированных образцов. Интеркалированные глины синтезировали ионным обменом межслоевых катионов на полигидроксокатионы алюминия [A1<sub>13</sub>O<sub>4</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>7+</sup> (ионы Кеггина). Интеркалирующий раствор готовили гидролизом 0.2 М раствора AlCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 0.2 М раствором NaOH при молярном соотношении [OH-]/  $[AI^{3+}] = 2.0$  и pH = 4.3–4.5 [7] при комнатной температуре. Далее раствор подвергался старению в течение 24 ч при 50°С, в результате чего происходило образование ионов Кегтина [3]. Процесс интеркаляции водной суспензии Na<sup>+</sup>-обогащенного MM (1%) проводился при покапельном введении интеркалирующего раствора (3 ммоль Al<sup>3+</sup>/ г глины) и интенсивном перемешивании на магнитной мешалке в течение 2 ч при 80°С. После 12-часовой коагуляции при комнатной температуре суспензию отмывали от ионов Cl<sup>-</sup>, центрифугировали и подвергали сушке в вакуумном шкафу при температуре 120°С.

При использовании физических методов воздействия на стадии интеркаляции ММ подготовка интеркалирующего раствора и процесс модификации глины были идентичны вышеописанным. Отличие заключалось лишь в условиях проведения интеркаляции.

При ГТ воздействии суспензию ММ и интеркалирующего раствора подвергали автоклавной обработке в течение 3 ч при температуре 120°С и давлении 198 кПа. При УЗ воздействии суспензию обрабатывали в ультразвуковой ванне в течение 25 мин при частоте 25 кГц. При воздействии поля СВЧ суспензия обрабатывалась в микроволновой печи в течение 10 мин при мощности 360 Вт.

Обжиг при 500°С (оптимальная температура, не приводящая к деградации микроструктуры монтмориллонита и существенному изменению текстурных характеристик материалов [2]) в муфельной печи в течение 3 ч завершал синтез пилларированного материала.

Методы исследования. Рентгенофазовый анализ и измерение малоуглового рассеяния проводили на модернизированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 в СиК<sub>а</sub>-излучении. ИК спектры снимали на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP с Фурье преобразованием в области частот 400-4000 см<sup>-1</sup>. Термогравиметрический анализ выполнен на термовесах NETZSCH STA 449F3 Jupiter, а дифференциально-термический – на дериватографе Q-1500 системы Паулик – Паулик – Эрдей. Сорбционные характеристики и поперечный размер пор образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на установке Nova Quantacrome 1200. Внешнюю удельную поверхность измеряли на приборе ПСХ-12. Контроль эффективности интеркалирования полигидроксокомплексов алюминия в ММ осуществляли на фотометре Эксперт 003.

# РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведена полная дифрактограмма исходного (отмученного) образца ММ. Из рисунка видно, что минерал представлен, в основном, одной фазой монтмориллонита (рефлекс 100 % интенсивности с межплоскостным расстоянием  $d_{001}=1,26$  нм).



Рис. 1. Рентгенограмма ММ, седиментированного из бентонитовой глины

Fig. 1. XRD pattern of montmorillonite sedimented from bentonite clay

На рис. 2 представлены малоугловые дифрактограммы образцов природного, интеркалированного и пилларированного монтмориллонита, полученных с использованием методов физического воздействия.

Значение базального расстояния  $d_{001}$  (табл. 1) и интенсивность пиков на дифрактограммах свидетельствуют о том, что процесс интеркалирования и пилларирования имеет место во всех случаях обработки.



Рис. 2. Малоугловые дифрактограммы исходного (1), интеркалированного (2) и пилларированного (3) ММ. а – без обработки, б – ГТ, в - УЗ, г – СВЧ

Fig. 2. Low-angle XRD patterns of initial (1), intercalated (2) and pillared (3) montmorillonite. a - no treatment,  $\delta$  – hydrothermal, B - ultrasonic,  $\Gamma$  – microwave irradiation

Таблица 1

Базальное расстояние d<sub>001</sub> при различных методах физической обработки

Table 1. Basal spacing  $d_{001}$  at different methods of physical treatment

|                         | Вид обработки, $d_{001}$ , нм |      |      |      |  |
|-------------------------|-------------------------------|------|------|------|--|
| Образец                 | Без                           | гт   | V2   | CDII |  |
|                         | обработки                     | 11   | y 5  | CD4  |  |
| Исходный ММ             | 1.26                          | Ι    | —    | —    |  |
| Интеркалированный<br>ММ | 1.63                          | 1.76 | 1.75 | 1.76 |  |
| Пилларированный<br>ММ   | 1.60                          | 1.65 | 1.64 | 1.67 |  |

Величина  $d_{001}$  в пилларированных образцах немного возрастает по сравнению с образцом без дополнительной обработки. С учетом погрешностей измерений раздвижка слоев ММ за счет образования пилларов оказывается практически одинаковой при всех видах воздействия. При этом следует понимать, что равенство базальных расстояний не говорит о равенстве концентраций пилларов (и, соответственно, интеркалированных ионов Кеггина). Одинаковая раздвижка слоев будет наблюдаться, если концентрация пилларов превысит их минимально необходимую величину, достаточную для предотвращения коллапса пилларированной структуры при обжиге. Фотометрический анализ суспензий до и после завершения интеркалирования показал существенные различия в эффективности процесса. Из табл. 2 видно, что после интеркалирования при СВЧ обработке в интеркалирующем растворе остается наименьшее количество ионов алюминия. Такой результат свидетельствует о том, что в процессе интеркалирования при СВЧ обработке наибольшее количество полигидроксокомплексов алюминия переходит в ММ. ГТ и УЗ обработки не способствуют интенсификации интеркалирования.

#### Таблица 2

Концентрация ионов Al<sup>3+</sup> в интеркалирующем растворе

| <i>Table 2</i> . The Al <sup>3+</sup> | ions concentration in | intercalating |
|---------------------------------------|-----------------------|---------------|
|                                       | solution              | _             |

| Uutonvo uunuouuut nootoon | Концентрация ионов Al <sup>3+</sup> |         |  |  |
|---------------------------|-------------------------------------|---------|--|--|
| интеркалирующий раствор   | мг/л р-ра                           | мг/г ММ |  |  |
| Исходный                  | 5200                                | -       |  |  |
| Конечный                  |                                     |         |  |  |
| Без обработки             | 2100                                | 465     |  |  |
| ГТ обработка              | 2020                                | 477     |  |  |
| СВЧ обработка             | 1340                                | 580     |  |  |
| УЗ обработка              | 2060                                | 470     |  |  |

На рис. 3 представлены ИК спектры интеркалированных и пилларированных образцов ММ, полученных традиционным методом и подвергнутых разным способам физической обработки.

Отнесение полос проводилось в соответствии с данными [11] (волновое число, см<sup>-1</sup>: 3626 – валентные колебания структурных ОН-групп, 3427 - валентные колебания ОН-групп в структуре воды, 1636 – деформационные колебания ОНгрупп в структуре воды, 1040 – валентные колебания Si-O, 521 – деформационные колебания Al-O-Si, 467 – деформационные колебания Si-O-Si).

Во всех спектрах наблюдаются полосы поглощения, характерные для структуры ММ. В случае модифицированного (интеркалированного и пилларированного) ММ спектр в области частот между 2500 и 3600 см<sup>-1</sup> имеет существенные отличия по сравнению с природным бентонитом. Происходит значительное уширение пика при 3626 см<sup>-1</sup>, которое, по мнению некоторых авторов [2,3,9], является, в частности, результатом слияния полос, относящихся к колебаниям связи Кеггин ион – ОН и Кеггин ион – H<sub>2</sub>O с максимумами на частотах 3633 и 3424 см<sup>-1</sup> соответственно. Отметим, что обжиг при 500°С приводит к некоторому сужению этой полосы. Такой результат понятен с той точки зрения, что вследствие УЗ и, особенно, ГТ обработок происходит сильное насыщение молекулами воды межслоевого пространства ММ. В случае СВЧ обработки происходит нагрев образца непосредственно в процессе интеркалирования за счет энергии высокочастотного излучения. Такое воздействие снижает скорость адсорбции воды поверхностями образца [10].

Представляет интерес проанализировать пик, соответствующий колебаниям Si-O в кремнийкислородных тетраэдрах. Из литературы известно [12], что при увеличении концентрации воды в межслоевом пространстве ММ происходит увеличение интенсивности данного пика. Эта закономерность проявляется на всех образцах, причем наиболее отчетливо при УЗ и ГТ обработках. После обжига интенсивность полосы уменьшается. Кроме того, после обжига образцов во всех случаях наблюдается смещение максимума этой полосы в коротковолновую область на: 21 см<sup>-1</sup> (интеркаляция без обработки), 7 см<sup>-1</sup> (ГТ обработка), 52 см<sup>-1</sup> (УЗ обработка), 3 см<sup>-1</sup> (СВЧ обработка), что соответствует результату, полученному авторами [14]. Известно, что этот пик имеет два близко расположенных плеча, которые соотносятся с базальными и апикальными колебаниями Si-О [13]. Поскольку апикальное колебание имеет более короткую длину волны, то можно заключить, что после обжига апикальные колебания становятся более активными. Дополнительно следует отметить, что полоса, в которой отчетливо проявляются пики, соответствующие деформационным колебаниям Al-O-Si, в случае СВЧ обработки возрастает по интенсивности при обжиге, тогда как при УЗ и ГТ обработках ее интенсивность заметно уменьшается. Наблюдаемая в ИК спектрах образцов после обжига активизация апикальных колебаний связи Si-O в тетраэдрах [13], а также увеличение интенсивности деформационных колебаний Si-O-Al, наиболее отчетливо проявляющееся при СВЧ обработке, когда образуется максимальное число пилларов и, соответственно, их химических сшивок, свидетельствует о вероятной инверсии кремнийкислородных тетраэдров при образовании сшивок пилларов с силикатными слоями ММ [2].



Рис. 3. ИК спектры ММ: 1 – природный, 2 – интеркалированный; 3 – пилларированный. Вид обработки: а – без обработки; б – ГТ; в - УЗ; г – СВЧ

Fig. 3. FTIR spectra of the samples: natural (1); intercalated (2); pillared (3) montmorillonite. a – no treatment,  $\delta$  – hydrothermal, B – ultrasonic,  $\Gamma$  – microwave irradiation

Результаты дифференциально-термического и термогравиметрического анализа природного и интеркалированного ММ показали, что первый эндотермический эффект, связанный с удалением физически связанной воды, имеет максимум при 140°С у природного ММ и 130°С – у интеркалированного. Следующий эндотермический эффект, обусловленный потерей конституционной воды, а также некоторым ослаблением кристаллической решетки, наблюдается примерно при 670°С – у природного ММ и при 600°С – у интеркалированных образцов. Этот результат, указывающий на начало процесса дегидроксилирования лишь выше 600°С, подтверждает данные ИК-спектроскопии

(рис. 3), согласно которым в образцах пилларированного ММ сохраняется значительное количество воды в межслоевом пространстве, о чем свидетельствует, в частности, высокая интенсивность пика при 3626 см<sup>-1</sup> (ОН-группы в пилларах и октаэдрической решетке ММ). При 890°С у природного образца и при 880°С у интеркалированных наблюдается экзотермический эффект, отражающий рекристаллизацию аморфных продуктов разложения силикатных слоев.

По результатам ТГ анализа общее количество удаленной влаги у интеркалированного ММ (18,2%) составляет бо́льшую величину по сравнению с природным ММ (10,7%), что объясняется дегидратацией полигидроксокомплексов. Следует отметить, что СВЧ активированный образец (15,2%) демонстрирует снижение количества удаляемой влаги в сравнении с образцом ММ, интеркалированным без обработки.

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на образцах, полученных при разных способах обработки (рис. 4) характеризуются наличием петли капиллярно-конденсационного гистерезиса, что типично для мезопористых материалов, относящихся к IV типу по классификации IUPAC [15]. Форма петли гистерезиса относится к типу НЗ по классификации IUPAC [15], что свидетельствует о наличии щелевидных и плоскопараллельных пор, образованных слоистой структурой материала. Небольшой уступ на десорбционной ветви также указывает на формирование щелевидных пор (рис. 4). Из рис. 4 хорошо видно, что адсорбционная емкость образцов, интеркалированных в СВЧ поле, существенно выше, чем при других способах воздействий. ГТ и УЗ обработки приводят примерно к одинаковой адсорбционной емкости, мало отличающейся от традиционного метода получения.



Рис. 4. Изотермы адсорбции азота пилларированного MM: 1 – без обработки; 2 – ГТ; 3 – УЗ; 4 – СВЧ Fig. 4. N<sub>2</sub> adsorption-desorption isotherms of pillared montmorillonite: 1 - no treatment, 2 – hydrothermal, 3 – ultrasonic, 4 – microwave irradiation

Графики распределения пор по размерам приведены на рис. 5. Как и при традиционном способе обработки, это распределение узкое и унимодальное, что типично для пилларированных материалов.

Текстурные свойства модифицированных глин представлены в табл. 3.



Рис. 5. Распределение пор по размерам пилларированного MM: а – без обработки; б – ГТ; в – УЗ; г – СВЧ

Fig. 5. Pore size distribution of pillared montmorillonite. a - no treatment,  $\delta - hydrothermal$ , B - ultrasonic,  $\Gamma - microwave irradiation$ 

#### Таблица 3

Текстурные характеристики Аl-пилларированного монтмориллонита *Table 3.* Textural characteristics of Al-pillared montmorillonite

| mormonic            |                              |   |                       |                    |
|---------------------|------------------------------|---|-----------------------|--------------------|
| Методы<br>обработки | Характеристики               |   |                       |                    |
|                     | $S_{\rm yd}$ , м $^2/\Gamma$ | $\Sigma V_{\text{пор}}, \ \mathbf{cM}^{3/\Gamma}$ | $D_{\text{пор}}$ , нм | $D_{\rm вер}$ , нм |
| Без обработки       | 139.9                        | 0.19  | 5.5                   | 4.3                |
| УЗ                  | 129.7                        | 0.17  | 5.3                   | 4.3                |
| ГТ                  | 126.7                        | 0.20  | 6.4                   | 4.2                |
| СВЧ                 | 172.4                        | 0.31  | 7.1                   | 4.2                |

Отметим, что площадь удельной поверхности внутрипорового пространства ( $S_{yg} = 126.7 - 172.4 \text{ м}^2/\Gamma$ ) во много раз превосходит площадь внешней поверхности ( $S^{\text{внеш}}_{yg} = 0.5 - 0.8 \text{ м}^2/\Gamma$ ) порошкообразных образцов. Площадь удельной поверхности, суммарный объем пор и их средний размер максимальны для образцов при СВЧ обработке. Этот результат согласуется с ранее сделанным выводом о том, что при этом виде обработки образуется максимальное на единицу площади поверхности число пилларов. При этом наиболее вероятный размер пор одинаков при всех видах обработки.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что СВЧ поле не способствует усилению адсорбции воды ММ, но при этом усиливает ионный обмен и тем самым повышает эффективность интеркаляции полигидроксокомплексов алюминия.

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе монтмориллонита, выделенного из Даш-Салахлинского бентонита, по методике ионного обмена получены образцы, интеркалированные полигидроксокомплексами алюминия.

Изучена возможность повышения эффективности интеркаляции с помощью физических методов воздействия – гипертермального, ультразвукового и микроволнового. Методами малоугловой рентгеновской дифрактометрии, фотометрического анализа и инфракрасной спектроскопии установлено, что интеркаляция существенно усиливается только в СВЧ полях; ультразвуковая и гидротермальная обработки способствуют лишь адсорбции большого количества воды в материал.

Обжигом интеркалированных образцов при 500°С получены пилларированные материалы. Их текстурные свойства вне зависимости от способа обработки характеризуются узким унимодальным распределением пор по размерам. Удельная площадь поверхности, суммарный объем пор и их средний размер максимальны при СВЧ воздействии на процесс интеркалирования.

Исходя из особенностей структурных свойств, полученные материалы могут быть рекомендованы для использования в качестве селективных сорбентов, молекулярных сит и катализаторов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 13-03-00673).

# ЛИТЕРАТУРА

- Елисеев А.А. Функциональные наноматериалы. / Под ред. Ю.Д. Третьякова. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 452 с.; Eliseev A.A. Functional nanomaterials. / Ed. Yu.D. Tretiakov. M.: Fizmatlit. 2010. 452 p. (in Russian).
- Bergaya F. Handbook of Clay Science. Elsevier Ltd. 2006. V. 1. P. 393 - 421.
- 3. Gil A., Korili S.A., Vicente M.A. // Catalysis Reviews. 2008. V. 50. N 2. P. 153 221.
- Тимофеева М.Н., Ханхасаева С.Ц. // Кинетика и катализ. 2009. Т. 50. № 1. С. 63-71;
   Timofeeva M.N., Khankhasaeva S.Ts. // Kinetika i Kataliz. 2009. V. 50. N 1. Р. 63-71 (in Russian).
- Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Арбузников В.В., Агафонов А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 8. С. 73-77;
   Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Arbuznikov V.V., Agafonov A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 8. P. 73-77 (in Russian).
- Наседкин В.В. Даш-Салахлинское месторождение бентонита (становление и перспективы развития). М.: ГЕОС. 2008. 85 с.; Nasedkin V.V. Dash-Salakhlinskoe deposit of bentonite. M.:
- GEOS. 2008. 85 p. (in Russian).
- 7. Guerra L.D., Airoldi C., Lemos V.P., Angelica R.S. // Journal of Hazardous Materials. 2008. V. 155. P. 230–242.
- 8. Booij E., Kloprogge J.T., Rob van Veen J.A. // Applied Clay Science. 1996. V. 11. P. 155-162.
- 9. Katdare S.P., Ramaswamy V., Ramaswamy A.V. // Microporous and Mesoporous Materials. 2000. V. 37. P. 329-336.
- 10. Yapar S., Torres Sanchez R.M., Emreol M., Weidler P., Emmerich K. // Clay Minerals. 2009. V. 44. P. 267-278.
- 11. Navratilova Z., Wojtowicz P., Vaculikova L., Sugarkova V. // Acta Geodyn. Geomater. 2007. V. 4. N 3(147). P. 59-65.
- 12. Lerot L., Low P. F. // Clays and Clay Minerals. 1976. V. 24. N 4. P. 191 199.
- Slosiarikova H., Bujdak J., Hlavaty V. // Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry. 1992. V. 13. P. 267-272.
- Hongyan X., Xingtong C. // Advanced Materials Research. 2011. V. 187. P. 112-116.
- Brunauer S., Deming W.E., Deming A. // JACS. 1940. V. 6. P. 1723–1732.

# РАЗРАБОТКА СОСТАВА ВОЛОКНИСТОГО КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОТХОДОВ ОГНЕУПОРНОЙ ТЕПЛОИЗОЛЯЦИИ

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

Предложен способ утилизации отходов огнеупорных муллитокремнеземистых волокон в составе слоистых конструкций, в которых между двумя слоями рулонного материала заводского изготовления размещена прослойка композиционного связующего, состоящего из матрицы в виде фосфатной связки и наполнителя – дезагломерированных волокнистых отходов. Подобран оптимальный состав волокнистого композиционного материала на основе волокон марок MKPP-130, MKPPX-150 и фосфатных связок – алюмоборфосфатной и алюмохромфосфатной. Определены его объемная масса, прочность при изгибе и теплопроводность.

Ключевые слова: волокнистый композиционный материал; муллитокремнеземистое волокно; фосфатные связки; теплоизоляционные материалы; волокнистые отходы

# ВВЕДЕНИЕ

Волокнистые материалы и конструкции на их основе являются эффективными композиционными материалами, оптимально сочетающими теплоизоляционные и эксплуатационные свойства. Волокнистую теплоизоляцию применяют в черной металлургии, в доменном производстве, в тепловых агрегатах прокатного производства для изоляции вертикальных поперечных и продольных подовых труб металлургических печей, а также в теплоизоляционном слое футеровок стен, подин и сводов печей и нагревательных колодцев, для изоляции стен и куполов воздухонагревателей, в компенсационных зазорах и т. д. [1]. Применение 1 т волокнистых огнеупорных материалов в черной металлургии заменяет от 10 до 23 т традиционных огнеупоров [2].

После эксплуатации волокнистых изделий при высоких температурах в течение определенного срока они начинают постепенно разрушаться, что влечет за собой демонтаж и замену теплоизоляции. Использованные конструкции, а также обрезки, образующиеся в процессе раскроя рулонных материалов, можно использовать повторно в составе композиционного связующего при формовании новой продукции. В настоящее время не существует эффективной методики утилизации данных видов отходов в отличие от вторичных ресурсов плотных и легковесных огнеупоров [3-5].

В целях расширения возможностей применения волокнистой теплоизоляции и утилизации волокнистых отходов, а значит, решения важной экологической и технологической проблемы, была предпринята попытка разработать состав волокнистой композиции с использованием отработанной огнеупорной теплоизоляции, которая могла бы выполнять функцию связующей прослойки в слоистом материале. Предварительные результаты были изложены в работе [6].

В производстве огнеупорных волокнистых изделий используют органические и неорганические связующие. Так, для гидроспособа формования применяют поливинилацетатную дисперсию, латекс, карбамидные и фенолформальдегидные смолы, лигносульфонаты технические и т.п. Из неорганических связок используют бентонит, глину, алюмохром- и алюмоборфосфатные связующие, жидкое стекло, кремнегель, кремнезоль, алюмогель и другие. Вид связки влияет на свойства получаемых изделий [1,7-11]. Химическое взаимодействие между волокнами и связкой в определенных условиях существенно повышает стабильность и прочность готовых материалов. В связи с этим, нами были выбраны высокотемпературные фосфатные связующие, обладающие высокой огнеупорностью, химической и термической стойкостью; хорошими клеящими свойствами; пожаро - и взрывобезопасностью. Их широко используют в производстве огнеупоров, набивных масс, теплоизоляционных плит, для крепления высокотемпературных датчиков, приготовления кладочных растворов, земляных литейных форм и стержней, в качестве антипирена для пропитки древесины и других горючих материалов, в производстве декоративных и жаростойких покрытий и т.д. [12-16].

Композиционные материалы на фосфатных связующих сохраняют постоянство объема и обеспечивают высокие эксплуатационные свойства до температур их спекания.
## МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ

В ходе работы использовали рулонные материалы на основе следующих высокотемпературных стекловолокон:

• муллитокремнеземистый рулонный материал МКРР-130 (ГОСТ 23619-79 с изм. 1,2) Сухоложского огнеупорного завода со следующими характеристиками: содержание  $Al_2O_3$  51,0%;  $Al_2O_3$  + SiO<sub>2</sub> = 99,4%; потери при прокаливании 0,1%; средний диаметр волокна – 2-3 мкм; содержание неволокнистых включений (корольков) размером свыше 0,5 мм – 0,7-1,9%; кажущаяся плотность – 80-99 кг/м<sup>3</sup>;

• муллитокремнеземистый хромосодержащий рулонный материал МКРРХ-150 (ГОСТ 23619-79 с изм. 1,2) Сухоложского огнеупорного завода: содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 51,3%; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+SiO<sub>2</sub>= 95,8%; содержание Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 3,14%; потери при прокаливании 0,44%.; средний диаметр волокна – 2 мкм; содержание неволокнистых включений – 1,9-3,0%; кажущаяся плотность – 103-134 кг/м<sup>3</sup>.

Кроме промышленных рулонных волокнистых материалов, нами были использованы отходы огнеупорной теплоизоляции, содержащие, кроме волокон, остатки связок.

В качестве связок были выбраны:

• алюмоборфосфатная связка (АБФС) Буйского химического завода (ТУ 113-08-606-87), содержащая 36-39% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 7,5-9,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1,0-2,0% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; плотность 1578 кг/м<sup>3</sup>; рН не ниже 1;

• алюмохромфосфатная связка (АХФС) Буйского химического завода (ТУ 6-18-166-83), содержащая 35-39%  $P_2O_5$ , 6,5-9%  $Al_2O_3$ , 3,5-4,5%  $Cr_2O_3$ , не более 0,5% сульфат-ионов, не более 0,2% формальдегида; потери при прокаливании 47-55%.; плотность 1470 кг/м<sup>3</sup>; рН не ниже 1.

Для улучшения смачивания использовали следующие поверхностно-активные вещества: триэтаноламин (ТЭА) и смачиватель по ГОСТ 6867-77 в виде 0,04% растворов.

Микроскопическое исследование проводили с помощью бинокулярного микроскопа NICROMED с цифровым видеоокуляром с разрешением в 1,3 мегапикселей, общее увеличение ×1000.

Теплопроводность определяли на установке для измерения теплопроводности зондовым методом МИТ -1 [17].

Методика изготовления слоистого материала типа сэндвич. Отходы волокнистого теплоизоляционного материала перемешивали с водой в сосуде с электромагнитной мешалкой в течение 3 мин, затем отжимали избыточную влагу для достижения соотношения волокнистые отходы : во*да*, равного 1:4. Полученную влажную массу смешивали с определенным количеством фосфатной связки. Приготовленную суспензию, исполняющую роль композиционного связующего, равномерно распределяли между двумя слоями волокнистого рулонного материала заводского изготовления. На полученной композиции сэндвичевого типа размещали пригруз (давление составляло 120 Па) и помещали в муфельную печь (температура 300°C, 20 мин) или микроволновую печь (частота 2,45 ГГц; мощность 6 кВт). Затем определяли объемную массу, прочность образцов на изгиб и теплопроводность конструкции.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были установлены оптимальные условия приготовления и состав слоистых конструкций, в которых верхний и нижний слои представляли собой рулонный материал, а прослойкой являлась композиция, состоящая из матрицы в виде фосфатного связующего и наполнителя — волокнистых отходов в измельченном виде. При разработке учитывалась необходимость соблюдения баланса между достаточной прочностью, невысокой объемной массой и максимально возможным вводом утилизируемых отходов.

Приведенная на рис. 1 фотография свидетельствует о микронеоднородности отходов; в них сочетаются длинные и короткие волокна, корольки и т.п. Волокнистые отходы после роспуска в воде сохраняли свою эластичность и большую способность сопротивляться изгибающим усилиям.



Рис. 1. Микрофотография отходов на основе МККР-130 после роспуска (×400)

Fig. 1. Microphoto of MKRR-130 wastes after a repulping (x400)

Отсутствие жесткого сцепления между волокнами при использовании распущенных обрезков (рис. 1) позволяло материалу не терять упругость при изгибе без потери прочности за счет точечного сцепления волокон и их хорошей работы на изгиб. При смешении отходов с фосфатной связкой последняя "поглощала" тонкодисперсную фракцию, что свидетельствует об определенном физико-химическом сродстве материалов (рис. 2).



Рис. 2. Микрофотография отходов на основе МККР-130 в составе прослойки с АБФС (×400) Fig. 2. Microphoto of MKRR-130 wastes in an interlayer with alumina-boron-phosphate binder (x400)

В процессе термообработки на поверхности волокон появлялись новообразования – продукты кристаллизации связки, которые связывали волокна между собой и способствовали повышению прочности изделий.

Для достижения хорошей адгезии и нерасслаеваемости слоистой конструкции был подобран способ предварительной обработки рулонных слоев. Наиболее эффективным оказалось сочетание увлажнения одного из слоев 5% раствором фосфатной связки, а другого - водой. При использовании только фосфатных связок нижний слой оттягивал воду из прослойки, создавая дисбаланс в распределении связующего по толщине изделия. Образцы были хрупкими, налипали на огнеупорную площадку. При увлажнении водой слои имели неровную поверхность, сильно пушились, так как внутри них волокна не были связаны в достаточной степени. Выбранный нами способ в значительной мере уравновешивал распределение фосфатного связующего и воды. Полученные образцы были равноплотными, ровными; лишь изредка наблюдалось незначительное пушение верхних слоев.

Для подбора состава композиционной прослойки варьировали соотношение между связующим и волокнистым наполнителем в прослойке от 1:0,5 до 1:4. Образцы подвергали визуальному осмотру и определяли их свойства (рис. 3).

При повышенном содержании волокнистой части прочность композиции снижалась вследствие ухудшения смачивания волокон фосфатной связкой и, следовательно, недостаточного сцепления волокон с матрицей.



Рис. 3. Влияние состава композиционной прослойки на прочность слоистого материала с использованием АБФС (а) и АХФС (б). Вид волокнистого материала: 1,3 - МКРР-130 (сплошные линии), 2,4 - МКРРХ-150 (пунктирные линии) Fig. 3. Influence of the composite interlayer composition on the lamellar material strength with using alumina-boron-phosphate binder (a) and alumina-chromium-phosphate binder (б). Mullite-siliceous fiber: 1, 3 - MKRR-130 (solid lines); 2, 4 - MKRRC-150 (dotted lines)

При малом содержании вяжущего изделия легко поддавались изгибающим усилиям и расслаивались в месте контакта слоев. Увеличение содержания связки в прослойке позволяло сохранять пластичность готовых изделий, и при испытании на прочность образцы прогибались без потери целостности, тем самым компенсируя напряжения изгиба и увеличивая прочность данного материала.

Как и следовало ожидать, увеличение содержания связки приводило к одновременному росту прочности и плотности материала. При соотношении волокнистые отходы : АБФС, равном 1:4, образцы достигали максимальной прочности, однако связка полностью пропитывала образцы, достигая огнеупорной площадки, на которой производили термическую обработку образцов; в результате последние прилипали к подложке. Аналогичную картину наблюдали и при соотношениях волокнистые отходы : АХФС 1:3 и 1:4, причем в последнем случае материалы становились также более хрупкими. Кроме того, в процессе нагружения свежеприготовленных образцов излишки связующего вытекали, что приводило к потерям дорогостоящего компонента.

В связи с этим были выбраны как оптимальные следующие соотношения:

- волокнистые отходы на основе МКРР: АБФС – 1:3;

- волокнистые отходы на основе МКРР: АХФС – 1:2;

- волокнистые отходы на основе МКРРХ: АБФС/АХФС – 1:3.

Некоторые различия в характеристиках композиций, содержащих различные марки муллитокремнеземистых волокон и разные связки, в значительной степени могут быть обусловлены неоднородной смачиваемостью. Известно, что волокнистые материалы в процессе изготовления обрабатывают замасливателем, ухудшающим смачивание волокна и роспуск рулонного материала, поэтому нами было проверено влияние ПАВ на процесс роспуска волокнистых отходов и на прочность слоистых композиций (табл. 1). Полученные результаты свидетельствуют о том, что введение ПАВ при роспуске волокнистых отходов не приводит к изменению прочностных характеристик, т.к. его влияние распространяется только на волокно, входящее в состав прослойки, и не касается рулонного слоистого материала, который роспуску не подвергается. В связи с этим, использование данных веществ в технологии получения слоистых изделий типа «сэндвич» нами было признано нецелесообразным.

# Таблица 1 Влияние ПАВ на прочность слоистых материалов на АБФС (СВЧ-печь, 5 мин)

# *Table 1.* Surface-active substances influence upon the fibrous material strength with alumina-boron-phosphate binder (microwave oven, 5 min)

| ПАВ         | Предел прочности на изгиб о <sub>изг</sub> ,<br>МПа |
|-------------|---|
| Отсутствует | $\frac{1.9 \pm 0.5}{2.7 \pm 0.3}$                   |
| ТЭА         | $\frac{1,5 \pm 0,1}{2,4 \pm 0,2}$                   |
| Смачиватель | $\frac{1.9 \pm 0.7}{2.6 \pm 0.3}$                   |

Примечание: В числителе приведены данные для волокнистого материала МКРР-130, а в знаменателе – для МКРРХ-150

Note: Data for MKRR-130 fibers are given in numerator, and for MKRRC-150 fibers -in a denominator

Были проведены параллельные испытания двух видов термообработки заготовок: в муфельной печи (300°С) и в СВЧ-печи. Было установле-

но, что обработка образцов в муфельной печи в течение ~ 20 мин с точки зрения достигаемой прочности на изгиб тождественна 5 мин нагрева в микроволновом поле.

В слоистых материалах типа «сэндвич» возможно использование различных видов отходов, образующихся как на стадии производства изделий, так и при утилизации уже отработанной теплоизоляции. С точки зрения утилизации большего объема отходов желательно добиться максимальной толщины прослойки в составе слоистого изделия. Однако при увеличении доли промежуточной композиции снижается роль ограждающих слоев рулонного материала, обеспечивающих прочность и устойчивость при изгибающих нагрузках. Варьирование содержания отходов в составе прослойки показало, что прочность изделий сохраняется высокой вплоть до содержания отходов ~ 67 % (табл. 2). Дальнейший рост количества отходов нежелателен из-за сильного охрупчения композита.

Таблица 2

# Влияние содержания отходов в слоистых материалах на прочность изделий

 Table 2. The influence of wastes content in fibrous materials upon the product strength

|            | Объемная                 | и масса р <sub>v</sub> , | Предел прочности на                |               |  |
|------------|--------------------------|--------------------------|------------------------------------|---------------|--|
| Содержание | кг/м <sup>3</sup>        | , для:                   | изгиб о <sub>изг</sub> , МПа, для: |               |  |
| отходов, % | МКРР-                    | МКРРХ-                   | MI/DD 120                          | МКРРХ-        |  |
|            | 130                      | 150                      | MKPP-150                           | 150           |  |
| 22         | $210 \pm 50$             | $360 \pm 10$             | $0,6 \pm 0,1$                      | $1,4 \pm 0,2$ |  |
|            | $290 \pm 10$             | $280\pm10$               | $1,3 \pm 0,2$                      | $1,2 \pm 0,1$ |  |
| 50         | $430 \pm 30$             | $370 \pm 10$             | $8,9 \pm 0,9$                      | $2,2 \pm 0,1$ |  |
| 50         | $360 \pm 10$             | $370 \pm 10$             | $4,9 \pm 0,3$                      | $3,6 \pm 0,2$ |  |
| 60         | $460 \pm 20$             | $\underline{400\pm10}$   | $4,1 \pm 0,1$                      | $2,5 \pm 0,3$ |  |
| 00         | $400\pm10$               | $380 \pm 10$             | $12,9 \pm 0,7$                     | $2,4 \pm 0,1$ |  |
| 67         | $\underline{460 \pm 30}$ | $\underline{440 \pm 10}$ | $13 \pm 3$                         | $4,7 \pm 0,1$ |  |
| 0/         | $420 \pm 30$             | $420 \pm 10$             | $8,2{\pm}0,8$                      | $3,0 \pm 0,7$ |  |

Примечание: В числителе приведены данные для АБФС, а в знаменателе – для АХФС

Note: Data for alumina-boron-phosphate binder are given in numerator, and alumina-chromium-phosphate binder - in a denominator

Выбор оптимального количества вводимых волокон следует осуществлять, учитывая не только достигаемую прочность, но и объемную массу изделия, поскольку последняя влияет на его теплопроводность. С уплотнением материала, а значит, с уменьшением размера пор, теплопроводность при высоких температурах снижается за счет уменьшения теплопередачи лучеиспусканием и конвекцией.

Для всего изученного диапазона доли отходов в композиции (33-67 %) определили коэффициент теплопроводности слоистых материалов (табл. 3).

#### Таблица З

#### Теплопроводность слоистых материалов, содержащих волокнистые отходы *Table 3.* The heat conductivity of fibrous materials comtaining fiber wastes

| containing fiber wastes |  |                |  |  |  |
|-------------------------|--|----------------|--|--|--|
|                         | Коэффициент те                                 | плопроводности |  |  |  |
| Вид волокон в           | слоистого материала, Вт/(м <sup>2</sup> ·K), с |                |  |  |  |
| отходах                 | использованием                                 |                |  |  |  |
|                         | АБФС   | АХФС           |  |  |  |
| MI/DD 120               | 0,033-0,037                                    | 0,032-0,035    |  |  |  |
| MKPP-150                | 0,032-0,038                                    | 0,031-0,045    |  |  |  |
| MICDDV 150              | 0,038-0,045                                    | 0,037-0,045    |  |  |  |
| MIKPPA-130              | 0,036-0,048                                    | 0,036-0,048    |  |  |  |

Примечание: В числителе приведены данные для температуры 398К, в знаменателе – для 573 К

Note: Data for the temperature 398 K are given in a numerator, and the temperature 573 K - in the denominator

При увеличении содержания отходов в изделии, как правило, наблюдается постепенное повышение коэффициента теплопроводности материала при условии роста объемной массы изделий.

При использовании отходов, подвергнутых роспуску в воде, волокна с помощью фосфатных связок соединяются между собой путем образования точечных контактов, состоящих из кристаллических новообразований фосфатного состава. При этом, между волокнами сохраняется воздушный зазор, который значительно уменьшает теплопроводность материала независимо от массы прослойки.

Сопоставление полученных результатов по теплопроводности с характеристиками теплоизоляции, выпускаемой в заводских условиях, показало, что полученные нами изделия не уступают зарубежным. Так, например, алюмосиликатное волокно фирмы Каоwool (США) имеет более высокую теплопроводность: 0,1-0,14 Вт/( $M^2$ ·K). Алюмосиликатные волокна фирмы Triton Kaowool (Англия) имеют теплопроводность, близкую к значениям полученных нами композитов: 0,03-0,04 Вт/( $M^2$ ·K).

Таким образом, показана возможность использования отходов волокнистой теплоизоляции в качестве компонента композиционного связующего в слоистых конструкциях с хорошими теплофизическими и механическими характеристиками.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Кащеев И.Д., Стрелов К.К., Мамыкин П.С. Огнеупоры для промышленных агрегатов и топок: Справочник. Кн. 1. М.: Интермет Инжиниринг. 2000. 663 с.; Kashcheyev I.D., Strelov K.K., Mamykin P.S. Refractories for industrial units and furnaces.Handbook. Book.1. M.: Intermet Engineering. 2000. 663 p. (In Russian).
- 2. Мазур В.Л., Рябов А.И., Мазур В.В. // Новые огнеупоры. 2005. № 4. С. 51-56;

Mazur V.L., Ryabov A.I., Mazur V.V. // Novye ogneupory. 2005. N 4. P. 51-56 (in Russian).

- Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Лысов С.А. // Огнеупоры и техническая керамика. 2008. № 9. С. 12-16.; Коsenko N.F., Filatova N.V., Lysov S.A. // Ogneupory i tekhnicheskaya keramika. 2008. № 9. Р. 12-16 (in Russian).
- Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Смирнова М.А. // Экология и промышленность России. 2004. № 4. С. 12-13; Kosenko N.F., Filatova N.V., Smirnova M.A. //Ecologia i promyshlennosť Rossii. 2004. N 4. P. 12-13 (in Russian).
- Соков В.Н., Соков В.В., Шелковкина Н.В. // Новые огнеупоры. 2002. № 3. С. 38-45;
   Sokov V.N., Sokov V.V., Shelkovkina N.V. // Novye ogneupory. 2002. N 3. P. 38-45 (in Russian).
- Филатова Н.Ф., Колотилова К.В., Ларина Л.М. Докл. V Межд. конф. "Персп. полим. комп. материалы. Альтернат. технологии. Переработка. Применение. Экология". Caparob. 2010. C. 465-467;
   Filatova N.V., Kolotilova K.V., Larina L.M. Presentations of V Int. Konf. "Prospective Polymer Composition Materials. Alternative Technologies. Processing. Application. Ecology. Saratov. 2010. P. 465-567 (in Russian).
- Кривенко П.В., Бродько О.А., Мохорт Н.А. // Будівництво України. 1996. № 6. С. 31-34.
   Krivenko P.V., Brod'ko O.A., Mokhort N.A. // Budivnitstvo Ukrainy. 1996. № 6. Р. 31-34 (in Russian).
- Дергапуцкая Л.А., Серова Л.В. // Огнеупоры. 1990.
   № 12. С. 8-11.;
   Depreprint L.A., Sereve, L.V. // Осредирсти 1000.

**Dergaputskaya L.A., Serova L.V.** // Ogneupory.1990. N 12. P. 8-11 (in Russian).

- Овчинников Н.Л., Макаров В.В., Косенко Н.Ф. Тез.докл. IV Межд. науч. конф. "Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация". Иваново. 2006. С. 191;
   Ovchinnikov N.L., Makarov V.V., Kosenko N.F. Theses of IV Int. Conf. "Kinetics and mechanism of crystallization. Nanokrystallization. Biokrystallization". Ivanovo. 2006. P. 191 (in Russian).
- Филатова Н.В., Макаров В.В., Косенко Н.Ф. Сб. науч. тр. Межд. Научно-практич. конф. "Соврем. направления теорет. и эксперим. исследований" Т. 3. Одесса. 2006. С. 75-77;

Filatova N.V., Makarov V.V., Kosenko N.F. Proceedings of scientific-practical conf. "Modern directions of theoret. and experim. studies " V. 3. Odessa. 2006. P. 75-77 (in Russian).

- Филатова Н.В., Никитина О.А., Косенко Н.Ф. Докл. IV Межд. конф. "Перспект. полим. комп. материалы. Альтернат. технол. Переработка. Применение. Экология" (Композит-2007). Саратов. 2007. С. 323-325; Filatova N.V., Nikitina O.A., Kosenko N.F. Presentations of IV Int. Konf. "Prospective Polymer Composition Materials. Alternative Technologies. Processing.Application. Ecology. Saratov. 2007. Р. 323-325 (in Russian).
   Сычев М.М. Неорганические клеи. Л.: Химия. 1986. 152 с.;
- 12. Сычев М.М. Неорганические клей. Л.: Химия. 1986. 152 с.; Sychyov M.M. Inorganic glues. L.: Khimiya. 152 р. (in Russian).
- Копейкин В.А., Климентьева В.С., Красный Б.Л. Огнеупорные растворы на фосфатных связующих. М.: Металлургия. 1986. 102 с.;
   Кореіукіп V.А., Kliment'eva V.S., Krasnyiy B.L. Refractory solutions on phosphate binders. М.: Metallurgia. 102 р. (in Russian).
- Копейкин В.А., Румянцев П.Ф. В сб.: Физико-химические и технологические основы жаростойких цементов и бетонов. М.: Наука. 1986. С. 73-83;
   Корејуkin V.A., Rumyantsev P.F. Collection: Physicalchemical bases of heat-resistente cements and concretres.

M.: Nauka. 1986. P. 73-83 (in Russian).

- Косенко Н.Ф., Филатова Н.В., Фукина Т.А. // Неорганич. материалы. 2004. Т. 40. N 10. С. 1276-1280;
   Коsenko N.F., Filatova N.V., Fukina T.A. // Neorganich. materialy. 2004. V. 40. N 10. P. 1276-1280 (in Russian).
- Судакас Л.Г. Фосфатные вяжущие системы. СПб: РИА "Квинтет". 2008. 260 с.;

Кафедра технологии керамики и наноматериалов

**Sudakas L.G.** Phosphate cements systems. SPb: RIA "Kvintet". 2008. 260 p. (in Russian).

 Литовский Е.Я., Пучкелевич Н.А. Теплофизические свойства огнеупоров. М.: Металлургия. 1982. 150 с.; Litovskiy E.Ya., Puchkelevich N.A. Heat-physical properties of refractories. М.: Metallurgia. 150 p. (in Russian).

УДК 542.941.7 / 547.518

## Н.В. Верещагина, Г.Б. Захарова, Т.Н. Антонова, И.Г. Абрамов

#### ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ЦИКЛООЛЕФИНОВ

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

Изучены закономерности гидрирования ряда циклоолефинов, а так же ненасыщенных кислородсодержащих алициклических соединений водородом в присутствии суспендированного в жидкой фазе палладиевого катализатора, а именно, 1 % Pd/C. Тонкие композитные слои аморфный углерод – палладий обеспечивают нано-размерность частиц металла (20-900) нм. Оценены показатели процесса в зависимости от параметров его проведения. Сопоставлена реакционная способность двойных связей гидрируемых соединений.

Ключевые слова: жидкофазное гидрирование, циклооктадиен, циклооктен, непредельные алициклические кислородсодержащие соединения, нано-катализаторы

Циклоолефины С8...С12 – 1,5-циклооктадиен, 1,5-циклодекадиен, 1,5,9-циклододекатриен, получаемые в результате освоения процессов циклической олигомеризации 1,3-бутадиена, являются доступным сырьевым источником для получения алициклических соединений различной функциональности. Среди функциональных производных циклоолефинов - кислородсодержащие соединения, а именно, циклоалифатические гидропероксиды, спирты, кетоны, моно- и диэпоксиды, диолы, высшие алифатические дикарбоновые кислоты, представляющие интерес в качестве полупродуктов и мономеров для композитов и полимерных материалов [1]. В частности, циклооктен, получаемый в результате гидрирования 1,5-цис, цис-циклооктадиена, интересен как мономер в производстве синтетического каучука - полиоктенамера, получаемого фирмой «Байер» под торговым названием «Вистанекс» [2].

В последние годы в качестве катализаторов гидрирования двойных связей олефиновых соединений с успехом используются мелкодисперсные катализаторы на основе металлов платиновой группы [3]. Их высокая активность позволяет проводить процесс гидрирования в мягких условиях при атмосферном давлении [4]. В настоящей работе представлены результаты гидрирования 1,5-цис, цис-циклооктадиена (ЦОД) в циклооктен (ЦОен), а так же ряда ненасыщенных кислородсодержащих производных ЦОДа, а, именно, 5,6-эпокси-цис-циклооктена (эпоксида), 4-циклооктен-1-она (кетона) и 5-циклооктен-1,2-диола (диола) в соответствующие насыщенные соединения в присутствии катализаторов этого типа.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Ненасыщенные алициклические соединения подвергали гидрированию в жидкой фазе на кинетической установке замкнутого типа, а так же в реакторе с мешалкой, моделирующем реактор идеального смешения. Процесс проводили в присутствии суспендированного катализатора, а, именно, Pd, нанесенного на аморфный уголь с содержанием Pd 1,0 % масс. Углеродная матрица препятствует агломерации частиц металла и обеспечивает наноразмерность катализатора [5]. При его использовании в условиях интенсивного перемешивания трехфазная система становится псевдогомогенной. Необходимая интенсивность перемешивания (250 – 300 мин<sup>-1</sup>) установлена по данным о зависимости скорости реакции от частоты качания реактора при проведении реакции на установке замкнутого типа и от числа оборотов мешалки при осуществлении процесса в проточной системе.

Результаты эксперимента оценивали путем анализа кинетических кривых поглощения водорода, которые имели достаточно широкую область стационарной скорости процесса. Значение этой скорости использовали в качестве оценочной величины реакционной способности двойных связей гидрируемых соединений. Состав гидрогенизата и содержание целевых продуктов определяли методом газо-жидкостной хроматографии.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было установлено, что при использовании 1% Pd/C при атмосферном давлении двойные связи ЦОД гидрируются дифференцированно, то есть последовательно. Детальный анализ продуктов гидрирования показывает отсутствие исходного ЦОД в продуктах гидрирования при поглощении эквимолярного количества водорода и образование циклооктана при превышении предела эквимолярности. В результате такой последовательности появляется возможность получения циклооктена высокой степени чистоты.

При изучении влияния температуры на процесс гидрирования ЦОД определена эффективная энергия активации этой реакции, которая составила 64 кДж/моль (табл. 1). Полученное значение согласуется с литературными данными о кинетических параметрах гидрирования ненасыщенных соединений с использованием палладиевых катализаторов [6]. Скорость реакции пропорциональна концентрации катализатора в интервале от 2 до 7 г/л, дальнейшее увеличение концентрации катализатора не приводит к повышению скорости гидрирования (рис. 1).

## Температура и скорость реакции гидрирования 1,5цис, цис-циклооктадиена С <sub>кат</sub> - 7 г/л *Table 1.* Temperature and rate of hydrogenation reac-

Таблица 1

|        | tion of 1,5-cis-cyclooct | adiene                      |  |  |  |
|--------|--------------------------|-----------------------------|--|--|--|
| Т, К   | <i>W</i> , моль/(л·мин)  | $E_{\Theta\Phi}$ , кДж/моль |  |  |  |
|        | без растворителя         | Я                           |  |  |  |
| 343    | 0,0380                   |                             |  |  |  |
| 348    | 0,0525                   | 63,2±2,5                    |  |  |  |
| 353    | 0,0733                   |                             |  |  |  |
| толуол |                          |                             |  |  |  |
| 323    | 0,0086                   |                             |  |  |  |
| 333    | 0,0178                   | 63,9±2,5                    |  |  |  |
| 343    | 0,0343                   |                             |  |  |  |

Проведено сопоставление реакционной способности двойной связи ЦОД по отношению к

другим циклоолефинам, в частности дициклопентадиену (ДЦПД) и ЦОену. Кинетические кривые поглощения водорода, представленные на рис. 2, показывают, что по своей реакционной способности ЦОД уступает ДЦПД и превосходит ЦОен.



Рис. 1. Влияние количества катализатора на скорость гидрирования. Растворитель-толуол,  $C_{o\ IQQ}-1.04$ моль/л, температура $-333\ K$ 

Fig. 1. The influence of catalyst quantity on the hydrogenation reaction rate. Solvent-toluene,  $C_{o IIOI} - 1.04 \text{ mol/l}$ , temperature – 333 K







Как видно из данных, представленных на рис. 2, проведение процесса гидрирования ДЦПД при температуре 343 К нецелесообразно ввиду высокой скорости поглощения водорода. В то же время, показанное различие в реакционной способности двойных связей ЦОД и ЦОена создает дополнительное условие селективного получения ЦОена в процессе гидрирования ЦОД.

При исследовании влияния продолжительности реакции на процесс гидрирования ЦОДа в ЦОен с детальным анализом получаемых продуктов методом газо-жидкостной хроматографии было обнаружено, что при неполной конверсии исходного циклодиена в продуктах гидрирования появляется некоторый промежуточный продукт (рис. 3 б), который исчезает при полном насыщении двойной связи (рис. 3 а). Промежуточным продуктом, может быть структурный изомер 1,5цис,цис-циклооктадиена – 1,5-цис,транс-циклооктадиен (цис, транс-изомеризация).



Fig. 3. Results of gas-liquid chromatography: a) 1-cyclooctene, 2cyclooctane; 6) 1.5-cis,cis-cyclooctadiene, 2- intermediate compound, 3 - cis-octene

Целевой продукт гидрирования ЦОД по данным ИК-спектроскопии идентифицируется как цис-циклооктен. Таким образом, двойная связь ЦОДа, которая не подвергалась гидрированию, не изомеризуется на данном катализаторе.

При изучении закономерностей гидрирования ненасыщенных кислородсодержащих алициклических соединений принималась во внимание возможность восстановления наряду с двойными связями цикла кислородсодержащих фрагментов молекул эпоксида и кетона. Однако, нами установлено, что в присутствии используемого катализатора при атмосферном давлении селективно гидрируется лишь двойная связь цикла. В продуктах реакции отсутствуют какие-либо примеси к целевым продуктам гидрирования.

Установлено, что эффективность насыщения двойной связи водородом определяется природой ненасыщенного кислородсодержащего соединения. В указанных условиях (табл. 2) скорость поглощения водорода при гидрировании эпоксида ~ на порядок превышает эту величину для ЦОДа. Повышение скорости поглощения водорода по сравнению с ЦОДом имеет место и для диола, и для кетона. Циклооктен в указанных условиях гидрированию не подвергается.

Согласно данным табл. 2, реакционная способность двойной связи указанных соединений в процессе гидрирования уменьшается в ряду:



Полученные результаты свидетельствуют о том, что кислородсодержащая группа гидрируемого соединения способствует насыщению двойной связи молекулы. Электрофильный атом кислорода функциональной группы может взаимодействовать с л-электронами двойной связи через кольцо, что вполне возможно для алициклических соединений со средним размером цикла [7], и, таким образом, способствовать регибридизации двойной связи. В результате двойная связь молекулы активируется и реакционная способность ее в процессе гидрирования повышается.

По-видимому, взаимодействие с л-электронами двойной связи 5,6-эпокси-цис-циклооктена менее предпочтительно для атома кислорода карбонильной группы 4-циклооктен-1-она, что повидимому определяется конформационной структурой их молекул [7].

#### Таблица 2

Реакционная способность соединений в процессе гидрирования. C<sub>0</sub> = 0,6 моль/л, растворитель – толуол, Скат – 4 г/л, температура – 313 К

Table 2. Reactivity of compounds in a hydrogenation process.  $C_0 = 0.6$  mol/l, solvent – toluene,  $C_{\kappa a \tau} - 4$  g/l, t

| emperat | ure – 313 | 5 K |
|---------|-----------|-----|
|         |           |     |

|                           | Скорость поглощения во-     |
|---------------------------|-----------------------------|
| Соединение                | дорода, W·10 <sup>3</sup> , |
|                           | моль / (л·мин)              |
| 5,6-эпокси-цис-циклооктен | 28,33                       |
| 5-циклооктен-1,2-диол     | 6,25                        |
| 4-циклооктен-1-он         | 3,08                        |
| циклооктадиен             | 1,10                        |
| цис-циклооктен            | -                           |

Предварительные исследования процессов гидрирования кислородсодержащих ненасыщенных соединений, указанных в табл. 2, показали, что способность к насыщению двойной связи кислородсодержащих соединений может быть повышена путем изменения внешних условий процесса гидрирования, таких как температура, природа растворителя, концентрация катализатора.

## ЛИТЕРАТУРА

- Антонова Т.Н. Алициклические соединения со средним размером цикла. Окислительные превращения. Реакционная способность. LAP LAMBERT Academic Publishing Gmb & Co. KG. Saarbrücken. 2011; Antonova T.N. Alicyclic compounds with average size of cycle. Oxydative transformation. Reactivity. LAP LAM-BERT Academic Publishing Gmb & Co. KG., Saarbrücken. 2011.
- Фельдблюм В.Ш. Синтез и применение непредельных углеводородов. М.: Химия. 1982. 208 с.; Feldblyum V.Sh. Synthesis and application of unsaturated hydrocarbons. М.: Khimiya. 1982. 208 p. (in Russian).
- Стефогло Е.Ф. Газожидкостные реакторы с суспендированным катализатором. Новосибирск: Наука. Сиб. отд. 1990. 232 с.;

**Stefoglo E.F.** Gas-Liquid Reactors with Suspended Catalyst. Novosibirsk: Nauka. 1990. 232 p.(in Russian).

- Антонова Т.Н., Абрамов И.А., Фельдблюм В.Ш., Абрамов И.Г., Данилова А.С. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. С. 386-389; Antonova T.N., Abramov I.A., Feldblyum V.Sh., Abramov I.G., Danilova A.S. // Petroleum Chemistry. 2009. V. 49. N 5. P. 366-368.
- Нечитайлов А. А., Звонарева Т. К., Ременюк А. Д // Тез. док. XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М.: Наука. 2007. Т. 3. С. 211; Nechitaiylov A.A., Zvonareva T.K., Remenyuk A.D. // Book of Abstracts of XVIII Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Moskow. 2007. V. 3. P. 211 (in Russian).
- Боресков Г. К. Механизм катализа. Природа каталитического действия. Новосибирск: Наука. 1984. Ч. 1. 213 с.; Boreskov G. K. Catalysis mechanism. Nature of catalytic action. Novosibirsk: Nauka. 1984. Ch. 1. 213 с. (in Russian).
- Потапов В.М. Стереохимия. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия. 1988. 464 с.; Ротароу V.М. Stereokhimiya. М.: Khimiya. 1988. 464 p. (in Russian).

УДК 678.027.3

## Г.М. Гончаров, А.А. Ломов, И.С. Гуданов, Ю.Б. Лаврентьев, П.П. Юрыгин

# ЧИСЛЕННОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА РАЗМЕРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ СОЭКСТРУЗИИ ТРУБЧАТЫХ ИЗДЕЛИЙ ИЗ РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ

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

Представлены основные особенности технологии соэкструзии кольцевых профилей из резиновых смесей. Предложен метод численного расчета гидродинамики процесса стратифицированного течения вязкоупругих жидкостей. Решена задача определения размерных параметров агрегированных полимерных изделий с учетом постэкструзионного разбухания.

Ключевые слова: соэкструзия, резиновые смеси, экструзионная головка, кабельная изоляция

Соэкструзия является основным способом выпуска многослойных профильных изделий [1], с помощью которого в химической технологии получают такие погонажные изделия как детали автомобильных покрышек, оконные уплотнители, упаковочную пленку, листы для термоформования тары, медицинские трубки, изоляцию кабельных изделий. Производство двух последних еще только набирает обороты, но уже считается одним из перспективных. Особый интерес представляет процесс обкладки кабельной жилы, формующее оборудование которого отличается сложностью профилирующих каналов. Необходимость производства изоляции в многослойном исполнении обусловлена высокими эксплуатационными требованиями горной, судовой, строительной и других отраслей производств, где используются силовые кабели. Например, изоляция шахтных кабелей, имея в основе 2-4 слоя, сочетает в себе физико-механические свойства различных марок резиновых смесей, полиэтиленов и термопластов. В результате изделие может работать в условиях интенсивного трения, тяжения, гибов без видимых деформаций, задиров и трещин. Тем самым повышается мобильность изделий и ресурс их ходимости [2]. При этом, в сравнении с ламинированием, соэкструзия отличается малой стадийностью, большей производительностью и хорошим качеством стыка слоев. Однако размерное качество труднодостижимо, т.к. требует учета множества факторов, влияющих на процесс. Среди основных можно выделить деформирование межматериальной поверхности (рис. 1), различную вязкоупругую природу дублируемых материалов, геометрию границ области индивидуального и совместного деформирования [3].



Рис. 1. Структура стратифицированного потока в кольцевом канале

Fig. 1. Stratified flow structure in annular channel

Типовая экструзионная головка для производства двухслойной кабельной изоляции приведена на рис. 2. Отметим, что для изолирующего покрытия высокого качества важно не допускать между слоями экран-изоляция посторонних включений (пузырьки воздуха, капли воды и прочие инородные тела). Этого можно добиться только одновременным наложением всех слоев за один проход (соэкструзией), исключая контакт слоев внутреннего экрана и изоляции с окружающей средой и избегая явления деформационной волны.



Рис. 2. Дуплексная головка для обкладки кабельной жилы изоляцией Fig. 2. Duplex head for cable core insulation Гидродинамика процесса соэкструзии достаточно сложна и исследовалась ранее, в основном, на примере ньютоновских и аномальновязких жидкостей, при этом в рассмотрение не попадало размерообразование стратифицированного потока. Данная статья посвящена изучению причин вязкоупругого деформирования граничной и межматериальной поверхностей во многом определяющих размерное качество агрегированных кольцевых профилей.

С целью прогнозирования качества агрегированного профиля необходимо иметь математическую модель поведения материалов в процессе их стратифицированного течения. Данная модель должна включать в себя все возможные сочетания влияющих на процесс соэкструзии факторов, а также оценку действия этих факторов на качество получаемой продукции. Необходимо отметить, что часть параметров, отражающих качество получаемого изделия, нельзя оценить непосредственно в ходе технологического процесса соэкструзии (например, толщины отдельных слоев, а также внутренние перегревы локального характера). Поэтому разрабатываемая модель процесса должна доопределять некоторые из параметров, по которым можно судить о качестве получаемого изделия. Математическая модель стратифицированного течения вязкоупругих сред включает в себя следующие граничные условия.

На границе со стенкой канала

$$v_x = v_y = v_z = 0; \quad T = T_{c_T};$$
$$\omega = -\left[\frac{3(\psi_{OL,OP,OS} - \psi_{L,P,S})}{rn^2\rho} + \frac{\omega_{OL,OP,OS}}{2}\right],$$

где n – расстояние по нормали к стенке от ближайшей к стенке узловой точки O до ее проекции L, P, S на стенку;  $\psi$  – функция тока; r – расстояние от оси потока до проекции точки на стенке L, P, S.

Для межфазной поверхности контакта:

- кинематическое условие (отсутствие проскальзывания материалов относительно друг друга на границе раздела)

$$\begin{cases} v^{A} n^{A} = v^{B} n^{B} = v_{\Sigma} n^{\Sigma} = 0 \\ t^{A} v^{A} = t^{B} v^{B} ; \\ t^{B} v^{A} = t^{A} v^{B} ; \end{cases}$$

- динамическое условие (свободное деформирование границы раздела по вязкоупругому механизму)

$$\begin{cases} t^{A} \sigma^{A} = t^{B} \sigma^{B}; \\ t^{B} \sigma^{A} = t^{A} \sigma^{B}; \\ \sigma^{A} n^{\Sigma} = \sigma^{B} n^{\Sigma} = 0 \end{cases}$$

где  $n^A$ ,  $n^B$ ,  $n^{\Sigma}$  – нормаль к поверхностям материала *A*, *B* и поверхности раздела соответственно;  $t^A$ ,  $t^B$  – касательная к поверхностям материала *A*, *B*;  $\sigma^A$ ,  $\sigma^B$  – нормальные напряжения со стороны первого и второго материала.

Для входа в питающие каналы:

$$v_x^A = 0; \ v_y^A = 0; \ v_z^A = v_0^A; \ \omega = 0; \ T = T_0;$$
$$\psi = \frac{1}{2} \rho v_0 \left( x^2 + y^2 \right);$$
$$v_x^B = 0; \ v_y^B = 0; \ v_z^B = v_0^B; \ \omega = 0; \ T = T_0;$$
$$\psi = \frac{1}{2} \rho v_0 \left( x^2 + y^2 \right).$$

Для выхода из дублирующего канала:

$$\frac{\partial \psi}{\partial z} = 0; \ \frac{\partial \omega}{\partial z} = 0; \ \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0; \ v_x = 0; \ v_y = 0; \ \frac{\partial T}{\partial z} = 0.$$

В рамках указанных допущений стратифицированное течение описывается системой уравнений сохранения в компонентной форме:

- уравнение неразрывности

$$\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z} = 0;$$

- уравнение движения

$$\begin{split}
\rho\left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x\frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z\frac{\partial v_x}{\partial z}\right) &= -\frac{\partial p}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zx}}{\partial z};\\
\rho\left(\frac{\partial v_y}{\partial t} + v_x\frac{\partial v_y}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_y}{\partial y} + v_z\frac{\partial v_y}{\partial z}\right) &= -\frac{\partial p}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zy}}{\partial z};\\
\rho\left(\frac{\partial v_z}{\partial t} + v_x\frac{\partial v_z}{\partial x} + v_y\frac{\partial v_z}{\partial y} + v_z\frac{\partial v_z}{\partial z}\right) &= -\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{\partial \tau_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial \tau_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial \tau_{zz}}{\partial z};
\end{split}$$

- уравнение энергии

$$\rho c \left( v_x \frac{\partial T}{\partial x} + v_y \frac{\partial T}{\partial y} + v_z \frac{\partial T}{\partial z} \right) = k \left[ \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right] + \Phi.$$

В качестве реологического уравнения состояния использовалась модель Максвелла с верхними конвективными членами, которую в декартовой прямоугольной системе координат можно представить в следующей форме:  $T = T_1 + T_2$ ;

$$\vec{T}_{1} = \frac{DT_{1}}{Dt} + T_{1} \cdot \nabla_{v}^{T} - T_{1} \cdot \nabla_{v}; \ T_{1} + \lambda \vec{T}_{1} = 2\eta_{1}D; \ T_{2} = 0$$

где  $\nabla$  – символ, ставящийся над верхней конвективной производной;  $\lambda = \eta/G$  – время релаксации, показывающее, что при прекращении движения напряжение сдвига уменьшается как  $\exp(-t/\lambda)$ .

Для реологического закона компоненты тензора напряжений выражаются через компоненты тензора скоростей деформации в виде

$$\tau_{xx} = 2\eta \frac{\partial v_x}{\partial x}; \ \tau_{yy} = 2\eta \frac{\partial v_y}{\partial y}; \ \tau_{zz} = 2\eta \frac{\partial v_z}{\partial z};$$

$$\tau_{xy} = \tau_{yx} = \eta \left( \frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right);$$
  
$$\tau_{xz} = \tau_{zx} = \eta \left( \frac{\partial v_x}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial x} \right);$$
  
$$\tau_{yz} = \tau_{zy} = \eta \left( \frac{\partial v_y}{\partial z} + \frac{\partial v_z}{\partial y} \right).$$

В результате численного решения гидродинамической задачи наложения кабельной изоляции получены распределения напряжений и давления в расчетной области совместного течения вязкоупругих жидкостей. На рис. 3 показаны линии тока и распределения результирующей скорости потока для чисел Вейссенберга We=1,0 и Рейнольдса Re=0,1. Подчеркнем, что в разных точках области течения поведение вязкоупругих жидкостей различно, что определяется уровнем напряжений.



Рис. 3. Линии тока двухслойного потока на выходе из фильеры Fig. 3. The streamlines of two-layer flow at the outlet of the die



Рис. 4. Изолинии напряжений сдвига в двухслойном потоке Fig. 4. Isolines of shear stresses in a two-layer flow

Из требований выполнения закона сохранения расхода следует, что струя, выходящая из канала, должна сужаться. Этот эффект известен для низкомолекулярных жидкостей, не проявляющих высокоэластических свойств. Коэффициент сужения составляет 0,87. Для используемых же в данном случае резиновых смесей реализуется упругое восстановление, обусловленное высокоэластическими деформациями. На рис. 3 и 4 это явление отчетливо заметно. В выходном сечении формующей головки наблюдается резкое увеличение поперечного сечения струи, и только на некотором расстоянии от выхода струя начинает сужаться. Также из рис. 4 хорошо видно, что вблизи неподвижной линии раздела жидкости, твердого тела и окружающей воздушной среды образуется область резкого возрастания нормальных и касательных напряжений, которые при превышении критических значений вызывают огрубление поверхности изделия.

В дальнейшем большие градиенты напряжений сохраняются в приповерхностном слое экструдата, что качественно соответствует существующим численным данным. Отметим, что при больших значениях числа We численные значения нормальных и касательных напряжений увеличиваются. А поскольку первая разность главных напряжений возрастает, значит, возрастает степень проявления ориентационного эффекта макромолекул резиновых смесей. Это, в свою очередь, говорит о том, что при изменении релаксационных свойств экструдата в сторону увеличения, напряжения могут достигать критических значений, достаточных для повышения вероятности наступления проскальзывания ориентированных участков материала по стенке формообразующего инструмента [4]. Серией численных опытов установлено, что длина таких участков незначительна, однако при несоблюдении режимных параметров процесса могут наблюдаться явления поверхностного огрубления в виде «акульей кожи».

Помимо высокоэластических свойств, причиной возникновения пиковых значений нормальных и касательных напряжений вблизи линии

Кафедра технологических машин и оборудования

трехфазного контакта является перестраивание профиля скоростей материалов в канале по направлению к выходу [5]. Для оценки вклада данной причины в процесс размерообразования необходимо моделирование стратифицированного течения с учетом предыстории деформирования материальных потоков. Реализация такого обобщенного подхода позволит не только повысить точность прогнозирования размерного качества погонажных изделий, но и скорректировать проектирование формующего инструмента.

## ЛИТЕРАТУРА

- Гончаров Г.М., Гуданов И.С., Лаврентьев Ю.Б., Ломов А.А. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2008. №1. С. 6-9;
   Goncharov G.M., Gudanov I.S., Lavrentiev Yu.B., Lomov A.A. // Khimicheskoe I gazovoe mashinostroenie. 2009. № 1. P. 6-9 (in Russian).
- Григорьян А.Г., Дикерман Д.Н., Пешков И.Б. Производство кабелей и проводов с применением пластмасс и резин. М.: Энергоатом-издат. 1992. 304 с.; Grigoryan A.G., Dikerman D.N., Peshkov I.B. Manufacture of cables and wires using plastics and rubbers. M.: Energoatomizdat. 1992. 304 p. (in Russian).
- Раувендааль К. Выявление и устранение проблем в экструзии. СПб.: Профессия, 2008. 344 с.; Rauvendaal K. Identification and elimination of problems in extrusion. Spb.: Professiya. 2008. 344 p. (in Russian).
- Кутузова М.А. Влияние эффекта пристенного скольжения на течение упруговязкой жидкости в канале формующего инструмента: Дис. ... к.т.н. КГТУ. Казань. 2006. 138 с.;
   Китигоча М.А. Effect of wall slip on viscoelastic fluid flow

in a forming tool channel. Candidate dissertation for technical sciences. KSTU. Kazan. 2006. 138 p. (in Russian).

 Амер М.А-Р. Математическое моделирование течения вязкоупругой жидкости в канале вискозиметра с падающим грузом: Дис. ... к. т. н. КГТУ. Казань. 2007. 125 с.; Amer M.A-P. Mathematical modeling of viscoelastic fluid flow in a viscometer channel with a falling weight. Kandidate dissertation for technical sciences. KSTU. Kazan. 2007. 125 p. (in Russian).

# Е.И. Сипкина<sup>\*</sup>, О.В. Лебедева<sup>\*</sup>, Ю.Н. Пожидаев<sup>\*</sup>, М.А. Покровская<sup>\*\*</sup>, Т.В. Раскулова<sup>\*\*</sup>

НОВЫЕ СОРБЕНТЫ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ПЛАТИНЫ (IV) НА ОСНОВЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

> (\*Иркутский государственный технический университет, \*\*Ангарская государственная техническая академия) e-mail: pozhid@istu.edu.

Методом золь-гель синтеза получены новые сорбционные материалы на основе кремнийорганических мономеров и сополимеров 1-(винилоксиэтокси)-пропиленоксида-2,3 с винилхлоридом. Формирование структуры сорбентов является результатом образования полувзаимопроникающих сеток. Сорбционные материалы характеризуются высокой термической и химической стабильностью и проявляют сорбционную способность по отношению к ионам платины (IV) в кислых растворах.

Ключевые слова: золь-гель синтез, кремнийорганические композиты, платина, сорбционная емкость, коэффициенты межфазного распределения

# ВВЕДЕНИЕ

Повышение эффективности извлечения металлов из различных сред является актуальной проблемой современных технологических процессов, в частности, гидрометаллургии благородных и цветных металлов.

В настоящее время успешно развиваются эффективные и экономичные методы извлечения благородных и цветных металлов, основанные на применении ионообменных и комплексообразующих сорбентов [1]. Сорбционная активность таких материалов зависит от содержания в них функциональных групп, природы сорбируемого иона, условий сорбции и т.д.

Высокой сорбционной емкостью характеризуются комплексообразующие полифункциональные сорбенты с азотсодержащими группами: алифатические и ароматические амины, пиридиновые, пиразольные и некоторые другие азотсодержащие гетероциклические фрагменты [2-6]. Сорбционная способность таких сорбентов по отношению к металлам платиновой группы связана с возможностью протонирования азотсодержащих функциональных групп в кислых средах, что обеспечивает взаимодействие с ними ацидокомплексов платиноидов [2-4].

В химии и технологии платиновых металлов распространено применение хлоридных и сульфатно-хлоридных сред. Поэтому изучение сорбционного поведения именно хлорсодержащих комплексов является наиболее актуальным [7].

Одним из методов, позволяющим получать сорбенты с ценным комплексом свойств, является золь-гель синтез [3]. Например, для создания высокоэффективных сорбентов для извлечения благородных металлов широко используются кремнийсодержащие органо-неорганические композиты [8-10], сформированные на основе органических полимеров и кремнийорганических производных.

Целью представленной работы являлся синтез и дальнейшее исследование сорбционных свойств композитов на основе сополимеров 1-(винилоксиэтокси)-пропиленоксида-2,3 (ВГЭ) и винилхлорида (ВХ) и кремнийорганических производных: N,N-бис(3-триэтоксисилилпропил) тиокарбамида (БТМ-3) и 2-([триэтоксисилилпропил]-амино)пиридина (ТЭАП).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сополимеры на основе ВГЭ-ВХ синтезировали согласно [11]. Получение композитов методом золь-гель синтеза на основе сополимеров и БТМ-3 проводили при комнатной температуре по следующей методике: 0,7 г сополимера ВГЭ-ВХ растворяли в 6 мл диметилформамида (ДМФА) и 4 мл этилового спирта. К полученному раствору приливали 0,508 г БТМ-3 и 2 мл 0,1 М раствора КОН.

Формирование композитов на основе сополимеров ВГЭ-ВХ и ТЭАП проводили в отсутствие щелочи, так как раствор ТЭАП имеет щелочной характер: 0,7 г сополимера растворяли в 6 мл ДМФА и 4 мл этилового спирта. К полученному раствору приливали 0,299 г ТЭАП. В обоих случаях наблюдалось помутнение смеси, желирование раствора и образование нерастворимого осадка. Образовавшийся осадок многократно промывали водой и спиртом и высушивали в вакуумэксикаторе до постоянной массы.

Структуру и состав композитов определяли и доказывали с помощью элементного анализа (Si, N, Cl, S, C, H) и ИК-спектроскопии. Элементный анализ образцов проводили на газоанализаторе фирмы "Thermo Finnigan". ИК спектры получены на спектрометре "Specord IR-75" в таблетках КВг и вазелиновом масле, а также на спектрометре "Bruker IFS-25". Исследование структуры поверхности синтезированных композитов проводили методом сканирующей электронной микроскопии на приборе "Philips-525-M". Кривые термогравиметрического анализа образцов снимали на дериватографе фирмы "MOM" (Венгрия) при скорости нагрева на воздухе 5 град-мин<sup>-1</sup>, максимальная температура 700 °С, чувствительность ДТА –1/5–10.

Исследование сорбции Pt (IV) осуществляли из модельного раствора, содержащего 20-160 мг/л извлекаемого металла. Стандартный раствор готовили из соли H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O марки "х.ч." в дистиллированной воде. Определение содержания ионов металла в растворе осуществляли фотометрическим методом с использованием фотоколориметра КФК-2 [7].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс гидролитической поликонденсации N,N-бис(3-триэтоксисилил-пропил)тиокарбамида (БТМ-3) и 2-([триэтоксисилилпропил]амино)пиридина (ТЭАП) в присутствии сополимера ВГЭ-ВХ приводит к образованию пространственно сшитых кремнийсодержащих композитов в соответствии со схемами (1, 2):

$$\begin{array}{c|c} OEt & OEt \\ I \\ EtO-Si(CH_2)_3NHCNH(CH_2)_3Si-OEt \\ I \\ OEt \\ S \\ OEt \\ \end{array} + H_2O \xrightarrow[-EtOH]{}$$

$$\xrightarrow{\text{-EtOH}} \frac{1/n[O_{1.5}Si(CH_2)_3NHCNH(CH_2)_3SiO_{1.5}]_n}{\underset{S}{\overset{OEt}{\text{EtO}}-\underset{I}{\overset{Si}{\text{Si}}(CH_2)_3NH}} + H_2O \xrightarrow{-EtOH} (1)$$

В присутствии щелочи (0,1 М раствор КОН) этот процесс протекает с высокой скоростью [12], что неприемлемо для создания сорбционных материалов на основе кремнийорганических мономеров и сополимеров, так как может привести к образованию их механической смеси. Для более мягкого протекания процесс гидролитической поликонденсации ведут в среде 98%-ого этанола и атмосферной влаги.

Синтезированные вещества представляют собой порошкообразные твердые продукты ко-

ричневого цвета, нерастворимые в кислотах и органических растворителях и обладающие высокой термической устойчивостью (температура разложения достигает 250 °C).

Методом сканирующей электронной микроскопии доказано, что синтезированные материалы состоят из частиц правильной формы размером от 1,25 до 2,5 мкм.

Указанные материалы представляют собой полувзаимопроникающие сетки, химически не связанные, но не разделимые из-за механического переплетения цепей [9]. Это утверждение подтверждается сохранением их однородности и массы после обработки высококипящими органическими растворителями (ксилол, диметилсульфоксид) и водными растворами минеральных кислот (HCl 5 моль/л, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 5 моль/л).

Данные элементного анализа и характеристические полосы поглощения в ИК спектрах полученных композитов представлены в таблице. Как и ожидалось, в ИК спектрах образцов (рис. 1а, б) имеются полосы поглощения в области 1000-1200 см<sup>-1</sup>, характеризующие валентные колебания силоксановой связи [10]. При этом полоса поглощения в области 680–690 см<sup>-1</sup>, относящаяся к колебаниям связи С-С1 в сополимере ВГЭ-ВХ, также остается неизменной.

Исходя из данных элементного анализа рассчитано соотношение сополимера ВГЭ-ВХ и кремнийорганической составляющей (таблица).

Таблица Данные элементного анализа и ИК спектроскопии композитов

*Table.* Data of the element analysis and infrared spectroscopy of composites

| Состав                     | Характеристические полосы    |      | Содержание,<br>% |      |        |
|----------------------------|------------------------------|------|------------------|------|--------|
| композита поглощения, см ' |                              | Ν    | Si               | S    |        |
| ВГЭ-ВХ /                   | 3300, 1570 (N-H), 1350 (C=S) | 5 14 | 0 70             | 6 18 | 1 15.1 |
| БТМ-3                      | 1000-1200 (Si-O), 680 (C-Cl) | 5.14 | 2.19             | 0.40 | 1.15.1 |
| ВГЭ-ВХ /                   | 1435, 1464 (C=N); 1541(N-H)  | 1 54 | 3 81             | _    | 3.1    |
| ТЭАП                       | 1000-1200 (Si-O), 680 (C-Cl) | 1.54 | 5.61             | _    | 5.1    |

Примечание: \*- соотношение сополимера ВГЭ-ВХ и кремнийорганического полимера

Note:\*- ratio of VGE-VC copolymer and silica-organic polymer

Полученные образцы были исследованы на сорбционную способность по отношению к ионам Pt (IV). Детальное изучение свойств рассматриваемых сорбционных материалов при извлечении Pt (IV) включало определение времени установления сорбционного равновесия и температуры, а также построение изотерм сорбции, на основании которых были проведены расчеты сорбционной емкости и значений межфазных коэффициентов распределения.



Рис. 1. ИК спектры композитов на основе сополимера ВГЭ-ВХ/ТЭАП (а) и сополимера ВГЭ-ВХ/БТМ-3 (б) Fig. 1. IR spectra of composites on the base of VGE-VC/TEAP copolymer (a) and VGE-VC/BTM-3 copolymer (б)

Сорбционная активность синтезированных материалов является результатом не только физической сорбции за счет развитой поверхности кремниевого носителя, но и хемосорбции за счет образования ионно-координированных комплексов Pt (IV) с функциональными группами сорбентов (3, 4).

В ИК спектре сорбента на основе сополимера ВГЭ-ВХ/БТМ-3, насыщенного Рt (IV), наблюдается смещение полосы валентных колебаний связи N-H (1625 см<sup>-1</sup>) на 25 см<sup>-1</sup> в высокочастотную область и заметное понижение интенсивности полосы деформационных колебаний N-H (1558 см<sup>-1</sup>). Появление в ИК спектре сорбента на основе сополимера ВГЭ-ВХ/ТЭАП, насыщенного металлом, полос поглощения в области 400-300 см<sup>-1</sup> однозначно свидетельствуют об образовании связи металл-азот в твердой фазе.

Повышение концентрации соляной кислоты в интервале 0.25-3.0 моль/л (рис. 2, кр. 2) приводит к понижению сорбционной активности сорбционного материала на основе сополимера ВГЭ-ВХ/БТМ-3 за счет повышения устойчивости ацидокомплексов Pt (IV) в растворе [8]. В случае образца ВГЭ-ВХ/ТЭАП концентрация HCl практически не оказывает влияния на его сорбционную активность (рис. 2, кр. 1).



При выбранном значении кислотности среды (0,5 моль/л) полное сорбционное равновесие в системах достигается после 3 часов контакта сорбентов с раствором ацидокомплекса  $[PtCl_6]^{2-}$  (рис. 3).

Важным фактором, определяющим сорбционное равновесие, является температура. Изотермы сорбции ионов Pt (IV) при температурах 298 К, 318 К и 338 К свидетельствуют о сорбционной способности данных материалов (рис. 3).



Рис. 2. Влияние концентрации HCl на извлечение Pt (IV) при 25 C°: 1 – сополимер ВГЭ-ВХ/ТЭАП; 2 – сополимер ВГЭ-ВХ/БТМ-3 Fig. 2. Influence of HCl concentration on Pt (IV) extraction at 25 C°: 1 – VGE-VC/TEAP copolymer; 2 – VGE-VC/BTM-3 copolymer

Максимальную эффективность извлечения Pt (IV) в 1 М растворе HCl, наибольшие значения сорбционной емкости (70 мг/г) и коэффициента межфазного распределения (1430 см<sup>3</sup>/г), обнару-



Рис. 3. Влияние времени контакта на извлечение Pt (IV) при 298 К: 1 – сополимер ВГЭ-ВХ и ТЭАП; 2 – сополимер ВГЭ-ВХ и БТМ-3





Рис. 4. Изотермы сорбции Pt (IV) при 298 K (1), 318 K (2) и 338 K (3) сорбентом на основе сополимера ВГЭ-ВХ/БТМ-3 (а) и сополимера ВГЭ-ВХ/ ТЭАП (б)



живает образец на основе сополимера ВГЭ-ВХ/БТМ-3 при температуре 298 К (рис. 4а). Сорбционная емкость и коэффициент межфазного распределения образца на основе сополимера ВГЭ-ВХ/ТЭАП при температуре 298 К составили, соответственно, 28 мг/г и 167 см<sup>3</sup>/г (рис. 46).

Регенерация сорбционных материалов осуществлялась 10%-ным раствором тиомочевины в растворе соляной кислоты (pH 1). Степень десорбции платины при контакте с раствором десорбента в течение одного часа при температуре кипения составила 98-99%.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Скороходов В.И., Горяева О.Ю., Набойченко С.С. // Цветные металлы. 2004. № 5. С. 38-41; Skorokhodov V.I., Goryaeva O.Yu., Naboiychenko S.S. // Tsvetnye Metally. 2004. N 5. P. 38-41 (in Russian).
- Симанова С.А., Кукушкин Ю.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. Вып. 8. С. 3-15;
   Simanova S.A., Kukushkin Yu.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1985. V. 28. N 8. P. 3-15 (in Russian).
- Лебедева О.В., Пожидаев Ю.Н., Шаглаева Н.С., Поздняков А.С., Бочкарева С.С. // Химическая технология. 2010. Т. 11. № 1. С. 20-25; Lebedeva O.V., Pozhidaev Yu.N., Shaglaeva N.S., Pozdnyakov A.S., Bochkareva S.S. // Khimicheskaya Tekhnologiya. 2010. V. 11. N 1. P. 20-25 (in Russian).
- Симанова С.А., Кукушкин Ю.Н. // Пробл. современной химии координац. соединений. 1992. Вып. 10. С. 125-130;

Кафедра химической технологии топлива

Simanova S.A., Kukushkin Yu.N. // Probl. sovremennoiy khimii koordinats. soedineniy. 1992. V. 10. P. 125-130 (in Russian).

- Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука. 1993. 173 с.;
   Myasoedova G.V., Savvin S.B. Chelating sorbents. М.: Nauka. 1993. 173 р. (in Russian).
- Чопабаева Н.Н., Ергожин Е.Е., Таирова Б.Т. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 117-118; Chopabaeva N.N., Ergozhin E.E., Tairova B.T. // Izv.

Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 9. P. 117-118 (in Russian).

- Аналитическая химия металлов платиновой группы. / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: УРСС. 2003. 592 с.; Analytical chemistry of metals of platinum group. / Ed.Yu.A. Zolotov. M.: URSS. 2003. 592 p. (in Russian).
- Воронков М.Г., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н. // Журнал прикладной химии. 1996. Т. 69. Вып. 5. С. 705-718; Voronkov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1996. V. 69. N 5. P. 705-718 (in Russian).
- 9. Voronkov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N. // Appl. Organomet. Chem. 2000. V. 14. P. 287-313.
- Voronkov M., Vlasova N., Pozhidaev Yu., Belousova L., Grigoryeva O. // Polym. Adv. Technol. 2006. V. 17. P. 506-511.
- Халиуллин А.К., Салауров В.Н., Раскулова Т.В., Шибанова Е.Ф., Волкова Л.И., Трофимов Б.А. // ЖПХ. 1996. Т. 69. № 4. С. 653-656;
   Khaliullin A.K., Salaurov V.N., Raskulova T.V., Shibanova E.F., Volkova L.I., Trofimov B.A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1996. V. 69. N 4. P. 653-656 (in Russian).
- Слинякова И.Б., Денисова Т.И. Кремнийорганические адсорбенты. Получение, свойства, применение. Киев: Наукова думка. 1988. 192 с.;
   Slinyakova I.B., Denisova T.I. Organic silicone sorbents. Receiving, properties, application. Kiev: Naukova Dumka. 1988.192 p. (in Russian)

УДК 547.22:66.094.17

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

# ПОБОЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В РЕАКЦИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ НИТРОБЕНЗОЛА И ЕГО ЗАМЕЩЕННЫХ НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ

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

Жидкофазная каталитическая гидрогенизация является эффективным методом получения ароматических аминов, имеющих важное практическое значение. В статье рассмотрена кинетика гидрогенизации нитробензола, 2-нитроанизола и 4-нитроанилина в водных растворах 2-пропанола на скелетном никеле при различных температурах.

Ключевые слова: жидкофазная гидрогенизация, 2-пропанол, дегидрирование, скелетный никель, нитробензол, 2-нитроанизол, 4-нитроанилин

Разработка методов научно-обоснованного выбора оптимальных условий проведения реакций гидрогенизации невозможна без знания кинетических параметров, а также выяснения причин и учета возможных побочных процессов. В связи с этим, исследования, направленные на изучение

кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов и выбор условий проведения процесса, представляются актуальными и имеющими практическую значимость.

Цель работы – изучение кинетики реакций гидрогенизации нитробензола (НБ), 2-нитроанизола (2НАН) и 4-нитроанилина (4НА) на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола и определение роли побочных процессов, сопровождающих гидрогенизацию замещенных нитробензолов.

Исследование кинетических закономерностей реакций гидрогенизации НБ, 2НАН и 4НА проводили статическим методом в закрытом реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном давлении водорода по методике [1]. Условия проведения эксперимента позволяли полностью исключить влияние внешнего массопереноса на наблюдаемые скорости реакции. В ходе гидрогенизации волюмометрическим методом измеряли скорости поглощения водорода, в качестве аналитического метода контроля использовали газожидкостную хроматографию. При выбранных условиях эксперимента степень превращения исходного соединения соответствовала 100%, а количества промежуточных продуктов не превышали 1 %.

По данным эксперимента при наличии на кинетических кривых областей постоянных значений наблюдаемой скорости реакции  $r^{0}_{hada}$  рассчитывали константы скоростей  $k^{0}_{hada}$  по уравнению 1:

$$k_{\mu a \delta \pi}^{0} = \frac{\rho_{\kappa}}{c_{H_{2}}^{0} \left(\widetilde{P}_{o \delta u \mu} - \widetilde{B}\right)} r_{H_{2}}^{0} , \qquad (1)$$

где  $\rho_{\kappa}$  – объемная плотность катализатора, равная 4,5 г/см<sup>3</sup> [2]; с<sub>H2</sub><sup>0</sup> – растворимость водорода в растворителе при температуре опыта по Бунзену [3];  $\tilde{P}_{o \delta u q}$  – общее относительное давление в опыте;  $\tilde{B}$  – относительное равновесное давление паров растворителя при температуре опыта.

При согласованных размерностях  $c_{\rm H}^{0}$  и  $r_{\rm набл}^{0}$  значения  $k_{\rm набл}^{0}$  имели размерность с<sup>-1</sup>. Значения скоростей и констант скоростей, характеризующих процесс на поверхности катализатора, рассчитывали по наблюдаемым скоростям и константам скоростей реакций гидрогенизации решением трансцендентных уравнений 2 и 3 с учетом уравнения 4 в соответствии с методикой, изложенной в [5-7]:

$$r_{na\delta,n}^{0} = \frac{3r_{s}^{0}(PRcthPR-I)}{(PR)^{2}},$$

$$k_{_{Hafon}}^{0} = \frac{3k_s^{0} \left(PRcthPR - 1\right)}{\left(PR\right)^2},$$
(3)

(2)

$$P = \left[\frac{r_s^0}{c_{H_2}^0 \cdot D^*}\right]^{1/2} = \left[\frac{k_s^0}{D^*}\right]^{1/2},$$
 (4)

где R – радиус частиц катализатора; P – модуль Тиле,  $D^*$  – эффективные коэффициенты диффузии реагирующих веществ по данным [4],  $c_{\rm H_2}^{0}$  – растворимость водорода в растворителе при температуре опыта по Бунзену [3];  $r_{\rm s}^{0}$ ,  $k_{\rm s}^{0}$  – значения скоростей и констант скоростей на поверхности катализатора, P – параметр реакции.

При расчетах были использованы средние значения  $c_{\rm H}^{0}$ , *B* и *D*\*, приведенные в работах [4, 5] для расчета констант скоростей реакций гидрогенизации, протекающих в макрокинетической области.

Уравнения 2 и 3 решали вариационным методом по специально разработанной программе, которая позволяла проводить расчеты по соответствующим экспериментальным значениям при известных значениях радиуса частиц R и коэффициента диффузии D\*. При неизвестных значениях R и  $D^*$  решали систему уравнений 2 и 3 для 2÷4 радиусов частиц с варьированием констант и эффективных коэффициентов диффузии. В работе использовали катализаторы с размерами частиц: 2, 3.2, 4.5, 8, 17 мкм. Программа предусматривала возможность проведения расчетов с использованием, как средних радиусов частиц катализатора, так и функций распределения числа частиц по радиусу, а также вычисления погрешностей. При погрешности в величине  $k_{\rm H}^{0}$ , равной 10 %, погрешности в  $k_s^0$  не превышали 25 %. Отношение значений данных констант скоростей определяет степень использования поверхности катализатора [8]. Значения степени использования при температурах 298 и 333 К, соответственно f<sub>298</sub> и f<sub>333</sub>, приведены в табл. 1.

## Таблица 1

Кинетические параметры реакции гидрогенизации

4НА на скелетном никеле в водных растворах 2пропанола. Условия опыта:  $P_{H2}=0,1$  МПа;  $g_{\kappa a \tau}=0,25$  г,  $r_{\kappa a \tau}=3,2$  мкм,  $V_{\varkappa,\varphi.}=80$  см<sup>2</sup>;  $C_{4HA}=3\cdot10^{-2}$  моль/л

*Table 1.* Kinetic parameters of hydrogenation reaction of 4NA on skeletal nickel in agues solutions of 2-propanol. Conditions of reaction:  $P_{H2}=0.1$  MPa;  $g_{Kar}=0.25$  g,  $r_{m}=3.2$  µm V  $_{m}=80$  cm<sup>2</sup>: Cau = 3:10<sup>-2</sup> mol/l

| ∎ <sub>кат</sub> — Ј | ••• μm, v <sub>solv</sub>     | - ov cm,                    | $C_{4NA} - 5.10$ | 11101/1   |
|----------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------|-----------|
| $x_2$                | $k_{\rm H}^{0},  { m c}^{-1}$ | $k_{\rm s}^{0},{ m c}^{-1}$ | $f_{298}$        | $f_{333}$ |
| 0,03                 | 355                           | 410                         | 0.87             | 0.66      |
| 0,19                 | 195                           | 210                         | 0.93             | 0.76      |
| 0,31                 | 122                           | 125                         | 0.98             | 0.88      |
| 0,55                 | 83                            | 85                          | 0.98             | 0.93      |
| 0.68                 | 110                           | 115                         | 0.98             | 0.90      |
| 1.00                 | 100                           | 102                         | 0.99             | 0.93      |

При обсуждении кинетики реакций гидрогенизации замещенных нитробензолов неоднократно отмечалось [8,9], что степень использования поверхности катализатора f, равная отношению скоростей  $r_s^{0}/r_{\rm H}^{0}$  или констант скоростей  $k_s^{0}/k_{\rm H}^{0}$  для водных растворов 2-пропанола тем ниже, чем выше наблюдаемая скорость реакции. В работе использовали водные растворы 2-пропанола с различным содержанием спирта, мольные доли 2-пропанола ( $x_2$ ) приведены в табл. 1.

Если реакция гидрогенизации протекает в макрокинетической области, в частности, в условиях внутридиффузионного торможения по восстановителю, не исключены активные взаимодействия с адсорбированным водородом или "*сняmue*" водорода. Количество "*снятого*" водорода, может быть рассчитано из условий материального баланса как разница между количеством водорода, фиксируемого из газовой фазы, и необходимым его количеством на образование всех продуктов реакции.

Недостаток водорода, особенно в начальной фазе реакции, может быть частично восполнен за счет протекания параллельного процесса дегидрирования растворителя. Известно [10], что алифатические спирты, в частности 2-пропанол, подвергаются дегидрированию, а образующийся водород характеризуется средней энергией связи с поверхностью и обладает высокой активностью в реакциях гидрогенизации. Данное положение хорошо согласуется с результатами работ [11-13].

# Таблица 2 Характеристики реакций гидрогенизации НБ, 2НАН и 4НА в водных растворах 2-пропанола на скелетном никеле

*Table 2.* Characteristics of hydrogenation reaction of NB, 2NAN, and 4NA on skeletal nickel in aqeous solutions of 2-propanol

| Соединение    | $x_2$ | $q_{\rm H}$ ,   | <i>С</i> <sub>ац.</sub> , | g <sub>R</sub> , |
|---------------|-------|-----------------|---------------------------|------------------|
|               |       | ммоль           | ммоль                     | моль/кі кат      |
|               | 1.00  | $0.20 \pm 0.05$ | 32.4                      | —                |
| Цитробоцоод   | 0.68  | $0.21 \pm 0.02$ | 36.5                      | $0.35 \pm 0.10$  |
| питробензол   | 0.19* | -               | 40.0*                     | $1.30\pm0.10$    |
|               |       |                 |                           | *                |
|               | 1.00  | 0.11±0.05       | 9.5                       | 0.88±0.1         |
| 2-нитроанизол | 0.68  | $0.40 \pm 0.05$ | _                         | 0.75±0.1         |
|               | 0.19* | _               | 29.2*                     | _                |
|               | 1.00  | $0.06 \pm 0.01$ | 2.6                       | 0.65±0.1         |
| 4             | 0.68  | $0.10 \pm$      | 5.0                       | 0.63±0.1         |
| 4-нитроанилин | 0.19* | 0.01            | 7.2*                      | _                |
|               |       | _               |                           |                  |

\* – данные [10]

В табл. 2 приведены величины адсорбции НБ, 2НАН и 4НА –  $g_{\rm R}$ , количество "*снятого*" водорода  $q_{\rm H}$ , участвующего в реакции, и стационарные концентрации ацетона  $C_{\rm au}$  – продукта дегидрирования 2-пропанола [10]. Экспериментально установлено, что наблюдается пропорциональное изменение между количеством "*снятого*" водорода и концентрацией образующегося ацетона. При обсуждении кинетики реакций гидрогенизации большинство авторов придерживается мнения о независимом характере адсорбции водорода и органических соединений [12, 13], вопрос о характере адсорбции растворителя остается открытым. Согласно [13], "*снятие*" водорода инициирует процесс дегидрирования растворителя, так как при высоких степенях заполнения поверхности катализатора водородом 2-пропанол не адсорбируется. Данный факт, скорее всего, свидетельствует о конкурирующем характере адсорбции между водородом и растворителем, а не органическим соединением и водородом.

# ЛИТЕРАТУРА

- Нищенкова Л.Г., Гостикин В.П., Белоногов К.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. Вып. 9. С. 1310-1314;
   Nishchenkova L.G., Gostikin V.P., Belonogov K.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1978. V. 21. N 9. P. 1310-1314 (in Russian).
- Улитин М.В., Барбов А.В., Гостикин В.П., Шалюхин В.А. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497-505; Ulitin M.V., Barbov A.V., Gostikin V.P., Shalyukhin V.A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1993. V. 66. N 3. P. 497-505 (in Russian).
- Нищенкова Л.Г., Улитин М.В., Горелов В.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. № 11. С. 22-27; Nishchenkova L.G., Ulitin M.V., Gorelov V.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1990. V. 33. N 2. P. 41-45 (in Russian).
- Саттерфильд Ч.Н. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир. 1984. 520 с.;
   Satterfild Ch.N. Practical course of heterogeneous catalysis. M.: Mir. 1984. 520 р. (in Russian).
- Комаров С.А., Гостикин В.П., Филиппенко Л.К., Белоногов К.Н. Сб.: Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1978. С. 75-78;
   Котагоv S.A., Gostikin V.P., Filippenko L.K, Belonogov K.N. Collection: Problems of kintics and catalysis Ivanovo.
- 1978. Р. 75-78 (in Russian).
  6. Гостикин В.П. Исследование кинетики жидкофазных каталитических реакций в стационарных и нестационарных условиях // Кинетика-3. Сб. III Всес. конф.: Калинин. 1980. Т. 1. С. 107-114;
  Gostikin V.P. The study of catalytic reactions in liquid phase at stationary and non-stationary conditions. Kinetika 3. Collection of III All-Russia. Conf. Kalipin. 1980. Т. 1.

phase at stationary and non-stationary conditions. Кinetika -3. Collection of III All-Russia. Conf. Kalinin. 1980. Т. 1. P. 107-114 (in Russian). **Гостикин В.П.** Сб.: Вопросы кинетики и катализа. Ива-

Гостикин В.П. Сб.: Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1985. С. 3-9;
 Gostikin V.P. Collection: Problems of kinetics and cataly-

sis. Ivanovo. 1985. Р. 3-9 (in Russian).
8. Белоногов К.Н., Гостикин В.П., Нищенкова Л.Г. // Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. № 2. С. 468-473;
Belonogov K.N., Gostikin V.P., Nishhenkova L.G. // Kinetika i kataliz. 1978. V. 19. N 2. Р. 468-473 (in Russian).

 Гостикин В.П., Белоногов К.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1967. Т. 10. № 1. С. 43-47; Gostikin V.P., Belonogov K.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1967. V. 10. N 1. P. 43-47 (in Russian).

- Виноградов С.В., Улитин М.В., Лефедова О.В. // Журн. физ. химии. 1999. Т. 73. № 11. С. 1937-1942;
   Vinogradov S.V., Ulitin M.V., Lefedova O.V. // Zhurn. Phys. Khimii. 1999. V. 73. N 11. P. 1937-1942 (in Russian).
- 11. SHI Qi-xun, Rongwen LV, ZHANG Zhu-xia, ZHAO Defeng. Advances in heterogeneous catalytic Transfer Hydrogenation of Aromatic Nitro Compounds. // The Proceedings

of the 3rd international Conference of Functional Molecules. Dalian 116012, P.R. China. 2006. P. 54-58.

- Sunitha Tadepalli S., Raghunath Halder, Adeniyi Lawal // Chemical Engineering Science. Japan. 2006. V. 62. P. 2663-2678
- Permoud L., Candy J.P., Didillon B., Jacquot R., Basset J.M. // Studies in Surface Sciense and Catalysis. 2000. V. 130. P. 2057-2062.

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

#### УДК 541.64 :541.65:541.128:546.742

# Д.Ф. Гришин, И.С. Ильичев, Н.Б. Валетова, И.Д. Гришин

# АЛКИЛГАЛОГЕНИДЫ В НИКЕЛЬ-КАТАЛИЗИРУЕМОМ СИНТЕЗЕ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

(Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского) e-mail: grishin@ichem.unn.ru

Изучены особенности полимеризации метилметакрилата в присутствии каталитической композиции на основе дибромида бис(трифенилфосфин)никеля, цинковой пыли и галогенсодержащих инициаторов. Оценено влияние строения алкилгалогенидных инициаторов на выход полиметилметакрилата. Разработаны методы синтеза флуоресцентных блок-сополимеров на основе метилметакрилата и 2,7-дийодфлуорена с участием комплексов никеля.

**Ключевые слова:** радикальная полимеризация, комплексы никеля, металлокомплексный катализ, метилметакрилат, флуоресцентные полимеры

#### ВВЕДЕНИЕ

Радикальная полимеризация, протекающая по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polymerization – ATRP), является одним из наиболее эффективных подходов для получения полимеров с заданным молекулярно-массовым распределением, а также синтеза супрамолекулярных структур [1-3]. Системы, работающие по механизму ATRP, являются многокомпонентными и включают в себя инициатор – как правило, органический галогенид, и катализатор, состоящий из переходного металла и лигандной оболочки. Известно, что полимеризация метилметакрилата (ММА) в присутствии дибромида бис(трифенилфосфин)никеля и этил-а-бромизобутирата может протекать до глубоких конверсий [2]. В исследованиях нашей группы [4-7] проанализированы особенности полимеризации ряда виниловых мономеров, включая ММА, стирол и др., в присутствии никелевых катализаторов и цинковой пыли, а также арилгалогенидных инициаторов. В данной

работе в плане развития указанных исследований и разработки новых эффективных инициирующих систем и композиций изучено влияние строения органического фрагмента галогенсодержащих инициаторов на полимеризацию ММА и проведен сравнительный анализ их активности, в том числе по сравнению с активностью классического радикального инициатора – динитрила азоизомасляной кислоты (ДАК), а также осуществлен синтез флуоресцентных полимеров с участием никельсодержащих систем.

# ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворители, алкилгалогениды и мономеры очищали по стандартным методикам [8]. Активирование цинковой пыли проводили по Клемменсену [9]. Комплекс NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> получали согласно методике [10] из NiBr<sub>2</sub> и трифенилфосфина в тетрагидрофуране (ТГФ). Никель бромид и оксид алюминия – коммерческие продукты, трифенилфосфин и ДАК очищали перекристаллизацией из этанола и метанола соответственно. Физикохимические константы использованных соединений соответствуют данным литературы.

Проведение полимеризации осуществляли по методике [5]. Молекулярно-массовые характеристики полимеров анализировали методом гельпроникающей хроматографии (ГПХ). Условия анализа описаны в [6]. Анализ полимеров методом времяпролетной масс-спектрометрии MALDI-TOF проводили на приборе "Bruker Microflex LT"по методике [11].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Ранее показано, что полимеризация акриловых мономеров в присутствии никелевого катализатора, йодбензола и цинковой пыли протекает по радикальному механизму [7]. В этой связи представлялось целесообразным провести сравнительный анализ влияния компонентов никельсодержащей каталитической системы на синтез ПММА в присутствии классического инициатора -ДАК. Полимеризация ММА в присутствии ДАК проходит до 96 %-ой конверсии за 5 часов (табл. 1, № 1). При добавлении (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> выход полимера падает незначительно, однако наблюдается снижение молекулярной массы (ММ) образцов (табл. 1, № 2). Введение в систему хлороформа, способного инициировать полимеризацию по механизму ATRP в присутствии солей переходных металлов, к ДАК и комплексу (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> не оказывает влияния на выход полимера – реакция идет до блока, однако, молекулярная масса ПММА снижается фактически в два раза (табл. 1, № 3). По-видимому, дополнительное инициирование полимеризации за счет реакции алкилгалогенида (R-X) с комплексом никеля приводит к образованию большего количества реакционных центров, что является вероятной причиной падения ММ. Добавка цинковой пыли в дополнение к комплексу никеля, к хлороформу и ДАК еще сильнее снижает ММ полимера, что свидетельствует о генерировании большего числа инициирующих центров и, соответственно, растущих цепей (табл. 1, № 4). В данном случае реализуется инициирование полимеризации, протекающей по двум параллельными путям: за счет распада ДАК и при взаимодействии хлороформа и нульвалентного никеля, образованного при восстановлении комплекса (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> цинковой пылью. Интересно отметить, что совместное присутствие ДАК и комплекса никеля с цинком почти полностью ингибирует полимеризацию ММА (табл. 1, № 5), т.е. в этом случае исключается выход радикалов в объем либо происходит их быстрая гибель. Совместное действие (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> и цинковой пыли без инициатора, как было показано ранее [4], не вызывает полимеризацию ММА. Однако ДАК в отсутствие других компонентов инициирующей системы полимеризует ММА до блока (табл. 1,  $\mathbb{N}$  1). Это означает, что именно комплекс нульвалентного никеля, образованный in situ при взаимодействии (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> с цинковой пылью, приводит к гибели радикалов.

Введение в систему хлороформа (табл. 1, № 4), резко изменяет реакционную способность катализатора: протекание реакции окислительного присоединения CHCl<sub>3</sub> к комплексу Ni<sup>0</sup> становится основным процессом.

Замена хлороформа на йодбензол в качестве инициатора приводит к уменьшению выхода полимера (табл. 1, № 6, 7). Введение трифенилметана не вносит существенных изменений в количество образующегося ПММА, но значительно уменьшает его ММ, т.е. трифенилметан выступает передатчиком цепи (табл. 1, № 7, 8). Эти факты служат дополнительным доказательством радикальной природы полимеризации ММА в присутствии (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>/Zn/R-X.

Таблица 1

Совместное действие двух инициирующих систем [ДАК и (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>/Zn/CHCl<sub>3</sub>] на полимеризацию MMA

*Table 1.* The combined action of two initiating systems [AIBN and (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>/Zn/CHCl<sub>3</sub>] on the polymerization of MMA

| № | [Инициа<br>мол 9   | тор],<br>%    | [Zn],<br>мол % | [(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NiBr <sub>2</sub> ],<br>мол % | Выход,<br>% | M <sub>n</sub> | PDI  |
|---|--------------------|---------------|----------------|---|-------------|----------------|------|
| 1 | ДАК                | 0.1           | -              | -   | 96          | 253500         | 3.41 |
| 2 | ДАК                | 0.1           | -              | 0.7   | 93          | 152900         | 1.94 |
| 2 | ДАК                | 0.1           |                | 0.7   | 0.4         | 74000          | 1.70 |
| 3 | CHCl <sub>3</sub>  | 2.5           | -              | 0.7   | 94          | 74900          |      |
| 4 | ДАК                | ДАК 0.1 5 0.7 | 00             | 25200   | 2.02        |                |      |
| 4 | CHCl <sub>3</sub>  | 2.5           | 3              | 0.7   | 99          | 55200          | 2.05 |
| 5 | ДАК                | 0.1           | 5              | 0.7   | 5           | 10600          | 1.87 |
| 6 | CHCl <sub>3</sub>  | 2.5           | 5              | 0.7   | 97          | 45900          | 2.10 |
| 7 | PhI                | 2.5           | 5              | 0.7   | 27          | 35600          | 3.06 |
| 0 | PhI                | 2.5           | 5              | 0.7   | 24          | 2200           | 1.02 |
| 0 | Ph <sub>3</sub> CH | 2.5           | 5              | 0.7   | 24          | 2300           | 1.92 |

Примечание: здесь и в табл. 2, 3:  $T = 65^{\circ}C$ , время – 5 ч; MMA – 100 мол.%.  $M_n$  и PDI – среднечисленная молекулярная масса и индекс полидисперсности соответственно Note: Here and in *Table*. 2, 3,  $T = 65^{\circ}C$ , time – 5 h; MMA -100 mol.%. Mn and PDI - average molecular weight and polydispersity index respectively

Структура ПММА, полученного в присутствии добавок трифенилметана, подтверждена результатами MALDI-TOF масс-спектрометрии. На спектре, приведенном на рис. 1, видны 5 серий сигналов, соответствующих макромолекулам с

определенными концевыми группами. Расстояние между соседними сигналами в этих группах составляет 100 Да, что соответствует ММ звена ПММА. Абсолютные значения ММ позволяют предположить природу концевых групп макромолекул. Наиболее интенсивная серия сигналов (1) соответствует полимерным макрокатионам, на одном конце которых находится трифенилметильная группа, а на втором – концевая двойная связь, образующаяся при обрыве цепи за счет βгидридного элиминирования, координированных с катионом натрия, используемым для ионизации. Так, сигнал при 1664,4 Да, вероятно, соответствует полимеру, содержащему 9 звеньев ММА и рассмотренные концевые группы (243.3+100.18+ +99.1+23=1166,2; в масс-спектре есть сигнал при 1165,4 Да, что хорошо соответствует рассчитанному значению). Трифенилметильная концевая группа. предположительно, содержится и в макромолекулах, отвечающих группам сигналов 3 и 5. При этом для макрокатионов группы 3 логично предположить строение  $(Ph_3C(MMA)_xINa)^+$ , а для группы 5 -  $(Ph_3C(MMA)_x)^+$ , то есть это макрокатионы, от которых под действием лазерного облучения отщепились частицы иодида натрия. Абсолютные значения ММ, рассчитанные для данных частиц (243.3+100.1.7+126.9+23=1093.9 и 243.3+100.19=1144.2) хорошо соотносятся с абсолютными значениями, приведенными на рисунке (1093,2 и 1042,3). Наличие трифенилметильных групп в структуре полимерных молекул подтверждает предположение о передачи цепи на трифенилметан в ходе полимеризации.

Вторая и четвертая серии сигналов соответствуют макрокатионам, содержащим в голове молекулы фенильную группу из йодбензола как инициатора. Строение макрокатионов можно представить следующим образом:  $(Ph(MMA)_xINa)^+$  и  $(Ph(MMA)_x)^+$ . Рассчитанные для данных частиц абсолютные значения MM хорошо соотносятся с наблюдаемыми в спектре: 77.1+100.1·10=1078 (сигнал при 1077.2) и 77.1+100.1·9+126.9+23=1127.9 (сигнал при 1125.6). Как и в рассмотренном выше случае, видны сигналы от исходных макромолекул с адсорбированным катионом натрия и от продуктов, получаемых при отщеплении иодида натрия.

Нами также был проанализирован методом MALDI-TOF масс-спектрометрии образец ПММА, полученный в присутствии (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>/Zn/C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Br (табл. 2, № 3). Анализу подверглась низкомолекулярная фракция образца. В представленном на рис. 2 спектре видна лишь одна серия пиков, отличающихся массовыми числами на 100 единиц. Абсолютные значения m/z соответствуют макрокатионам, в голове которых содержится циклогексильный фрагмент, на конце атом брома и координированный катион натрия. Так для ПММА, содержащего, например, 24 звена ММА в спектре должен наблюдаться сигнал при 100.124+83.1+79.9+23=2588.4. В спектре присутствует сигнал при 2587.3, что находится в хорошем соответствии с рассчитанным значением.



Fig. 1. The mass spectrum of PMMA sample obtained in the presence of triphenylmethane, PhI,  $(PPh_3)_2NiBr_2$  and zinc dust



Рис. 2. Масс-спектр образца ПММА, полученного в присутствии циклогексилбромида, (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> и цинковой пыли Fig. 2. The mass spectrum of PMMA sample obtained in the presence of cyclohexylbromide, (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> and zinc dust

Процессы, происходящие в исследуемой системе, можно описать следующей схемой:



5

Интермедиат (3) распадается с образованием радикала R<sup>•</sup>, который реагирует с мономером, образуя полимерную цепь, и комплекс одновалентного никеля Ni(I)X(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, окисляемого органическим галогенидом с образованием трехвалентного никелевого комплекса. В свою очередь, данный комплекс распадается на радикал R•, также участвующий в стадии роста цепи, и исходный комплекс двухвалентного никеля Ni<sup>(II)</sup>X<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Таким образом, природа органического галогенида должна оказывать существенное влияние на ход реакции вследствие образования интермедиатов различного строения.

В этой связи, нами были изучены особенности полимеризации ММА в присутствии никелевого катализатора и галогенсодержащих инициаторов, имеющих в своем составе первичные, вторичные и третичные радикалы. Установлено, что при полимеризации ММА в присутствии каталитической системы (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>/Zn/RX, выход полимера падает в рядах: этил- $\alpha$ -бромизобутират (ЭБИБ) > бромистый изоамил (табл. 2, № 5, 6) и 2,3-дибромбутан > 1,2-дибромэтан (табл. 2, № 5, 6) и 2,3-дибромбутан > 1,2-дибромэтан (табл. 2, № 15, 14), что прямо пропорционально изменению устойчивости соответствующих радикалов: третичный > вторичный > первичный. Полученные результаты согласуются с данными работы [12], в соответствии с которыми активность алифатических бромидов, а также фенилбромида в реакции сопряженного присоединения с винильными соединениями (метилакрилат, MMA, метилвинилкетон и акрилонитрил) в присутствии аналогичных комплексов никеля – NiCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> снижается с уменьшением стабильности соответствующих свободных радикалов в ряду: третичные > вторичные > первичные.

Сопоставление выходов ПММА, полученных с использованием систем на основе (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>/Zn и алкилгалогенидов, показало, что большинство исследуемых алкилгалогенидов являются малоэффективными инициаторами полимеризации: конверсия мономера достигает лишь небольших значений (табл. 2). Это можно объяснить неустойчивостью полученных радикалов и интермедиата состава RNi(II)X(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, образующегося, в данном случае, в небольших количествах из-за протекания побочной реакции β-гидридного элиминирования [13].

При полимеризации ММА в присутствии NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и цинка, в качестве органического инициатора был использован 1-бромо-1-фенилэтан (табл. 2, № 8). Указанный инициатор достаточно эффективен при полимеризации стирола с участием медных [14] и рутениевых [15] комплексов по механизму ATRP. При этом в системе генерируется устойчивый бензильный радикал за счет разрыва связи С – Br. Следует отметить, что замена фенильной группы на метильную в этом инициаторе приводит к резкому снижению выхода полимера (табл. 2, № 4, 8), т.е. образующийся на промежуточной стадии вторичный изопропильный радикал менее устойчив по сравнению с вторичным бензильным радикалом, что также подтверждает вышеизложенное предположение о зависимости активности инициатора от устойчивости образующихся на промежуточной стадии радикалов.

Полимеризация в присутствии изоамилйодида прошла до 14 % за 5 часов (табл. 2, № 7) по сравнению с аналогичными инициаторами, содержащими бром и хлор (табл. 2, № 6, 1), что согласуется с ранее полученными сведениями о влиянии природы атома галогена в молекуле инициатора на выход образующихся полимеров [5, 16, 17].

Сравнительный анализ влияния инициаторов на основе хлорпроизводных метана различного строения – хлористого метилена (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), хлороформа (CHCl<sub>3</sub>) и четыреххлористого углерода (CCl<sub>4</sub>) показал, что последний является менее активным, чем хлороформ (табл. 2, № 10-12), что хорошо согласуется с данными литературы [18].

Результаты исследования полимеризации ММА в присутствии комплексов никеля и вицинальных дибромидов (табл. 2, № 14, 15), свидетельствуют о том, что выход полимера возрастает при переходе к инициатору с более пространственно разветвленным стабильным радикалом.

Таблица 2

|    | <i>Table 2</i> . Forymerization of                                   | wiviA in the pres | ence of $(\mathbf{F} \mathbf{F} \mathbf{H}_3)_2 \mathbf{F}$ | IDI'2/ ZII/AIKA |      |
|----|--|-------------------|---|-----------------|------|
| N₂ | AlkX   | Выход, %          | M <sub>n</sub>  | $M_{w}$         | PDI  |
| 1  | $CH_3(CH_2)_4Cl$   | 4                 | 4100  | 16000           | 3.95 |
| 2  | $(CH_3)_2C(Ph)CH_2Cl$  | 5                 | 16500   | 45000           | 2.72 |
| 3  | $C_6H_{11}Br$  | 6                 | 385600  | 2455400         | 6.37 |
| 4  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHBr                                 | 3                 | -   | -               | -    |
| 5  | $(CH) C(P_{r})C(O)OCH$   | 25                | 306000  | 548900          | 1.79 |
| 5  | $(CH_3)_2C(BI)C(O)OC_2H_5$   | 55                | 6300  | 8200            | 1.31 |
| 6  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br | 4                 | 3800  | 9100            | 1.31 |
| 7  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> I  | 14                | 26800   | 72000           | 2.69 |
| 8  | CH <sub>3</sub> CH(Ph)Br   | 17                | 7800  | 40400           | 5.15 |
| 9  | CH <sub>3</sub> I  | 6                 | -   | -               | -    |
| 10 | $CH_2Cl_2$   | 4                 | 4000  | 10400           | 2.57 |
| 11 | CHCl <sub>3</sub>  | 43                | 59600   | 130200          | 2.19 |
| 12 | $\mathrm{CCl}_4$   | 18                | -   | -               | -    |
| 13 | $CH_2 = CCl_2$   | 4                 | 5400  | 8000            | 1.47 |
| 14 | $CH_2(Br)CH_2(Br)$   | 9                 | 255000  | 732800          | 2.87 |
| 15 | CH <sub>3</sub> CH(Br)CH(Br)CH <sub>3</sub>                          | 17                | 846700  | 1751200         | 2.07 |
| 16 | CH <sub>2</sub> =CHCH <sub>2</sub> Br                                | 28                | 25500   | 99300           | 3.89 |
| 17 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl                     | 46                | 31300   | 224400          | 7.17 |
| 18 | C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> I                                      | 14                | 27300   | 57800           | 2.12 |

Полимеризация MMA в присутствии (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>/Zn/AlkX *le 2*. Polymerization of MMA in the presence of (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>/Zn/AlkX

Примечание: мольное соотношение: Zn :  $(PPh_3)_2NiBr_2$  : AlkX : MMA = 2.5 : 0.125 : 2.5 : 100. M<sub>W</sub> – среднемассовая молекулярная масса

Note: Molar ratio: Zn:(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>: AlkX: MMA = 2.5: 0.125: 2.5: 100. M<sub>W</sub> - the weight-average molecular weight

Использование в качестве инициаторов аллилбромида, бензилхлорида или этил-αбромизобутирата, содержащих в своей структуре относительно стабильные радикалы, показало, что по сравнению с другими алкилгалогенидами, использованными в данной работе, они являются одними из самых активных агентов полимеризации. Это подтверждает, что галогенпроизводные, содержащие более стабильные радикалы являются лучшими инициаторами для синтеза ПММА (табл. 2, № 5, 16, 17). Наибольший выход полимера достигается в присутствии бензилхлорида, который образует большее количество макроцепей, а сам инициатор генерирует бензильные радикалы. Реакция β-гидридного элиминирования в данном случае невозможна вследствие отсутствия Вводородов.

Анализ результатов полимеризации ММА в присутствии ряда алкилгалогенидов в качестве инициаторов показал, что наиболее активными среди них являются хлористый бензил, ЭБИБ и хлороформ, при этом два последних чаще всего используются при осуществлении полимеризации по механизму ATRP [19, 20]. Вместе с тем, необходимо отметить, что выходы полимеров, полученных при использовании этих инициаторов, (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> и цинковой пыли, оказались умеренными. С целью их повышения была проведена полимеризация MMA с увеличенными концентрациями катализатора и цинковой пыли с наиболее активными инициаторами.

Так, проведение полимеризации ММА при увеличении концентрации (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> в 4.5 раза и цинковой пыли в 2 раза в присутствии йодбензола приводит к получению полимера с 27 %-ым выходом (табл. 3, № 1). Использование в качестве инициатора четыреххлористого углерода способствует увеличению выхода полимера с одновременным уменьшением ММ (табл. 3, № 2), что, вероятно, связано с высокой степенью передачи цепи на CCl<sub>4</sub>. При использовании хлороформа значения M<sub>n</sub> полимера в ~ 10 раз больше, чем при применении CCl<sub>4</sub>, и полимеризация MMA протекает до глубоких степеней превращения (табл. 3, № 3). Как и следовало ожидать, с повышением температуры увеличивается выход полимера (табл. 3, № 3 и 4). Конверсия мономера также возрастает в случае замены йодбензола на фенилэтилбромид, этил-α-бромизобутират и хлористый бензил (табл. 3, № 5-7), что объясняется неустойчивостью образующихся интермедиатов - продуктов окислительного присоединения нульвалентного никеля к алкилгалогенидам [21] по сравнению с арилгалогенидным никелевым интермедиатом, т.к. радикалы, выходящие в объем, при этом более стабильны. В результате этого возникает большое количество полимерных цепей, что подтверждается уменьшением ММ полимера. Предельная конверсия (~99 %) достигается уже за 3 часа с участием инициирующей системы с использованием хлористого бензила, что, вероятно, связано с образованием интермедиата AlkNiCl(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, образующего при распаде большее количество относительно устойчивых бензильных радикалов, зарождающих большее количество растущих цепей (табл. 3, № 7).

Таблица З

| Полимеризация ММА в присутствии (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> NiBr <sub>2</sub> , |
|--|
| Zn и наиболее активных инициаторов   |
| Table 3. Polymerization of MMA in the presence of                                    |
| $(PPh_3)_2$ NiBr <sub>2</sub> , Zn and most active initiators                        |

|  | D  |  |  |   |
|--|--|--|--|---|
| Инициатор  | Выход,<br>%  | $M_n$  | $M_{\rm w}$  | PDI   |
| PhI  | 27   | 35600  | 108900   | 3.06  |
| $CCl_4$  | 74   | 5400   | 14000  | 2.06  |
| CUCI   | 92   | 50400  | 83500  | 1.66  |
| CHCI <sub>3</sub>                                | 97*  | 45900  | 96200  | 2.10  |
| CH <sub>3</sub> CH(Ph)Br                         | 91   | 11700  | 77800  | 6.68  |
| $(CH_3)_2C(Br)C(O)OC_2H_5$                       | 99   | 9700   | 27500  | 2.82  |
| C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl | 99<br>(за 3 ч)   | 11800  | 29200  | 2.47  |
|  | Инициатор<br>PhI<br>CCl <sub>4</sub><br>CHCl <sub>3</sub><br>CH3CH(Ph)Br<br>(CH3)2C(Br)C(O)OC2H5<br>C <sub>6</sub> H5CH2Cl | Инициатор         Викод,<br>%           PhI         27           CCl <sub>4</sub> 74           CHCl <sub>3</sub> 92           97*         97*           CH <sub>3</sub> CH(Ph)Br         91           (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(Br)C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 99           C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl         99           (за 3 ч)         (за 3 ч) | $\begin{tabular}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$ | Инициатор         Вилод,<br>%         M <sub>n</sub> M <sub>w</sub> PhI         27         35600         108900           CCl <sub>4</sub> 74         5400         14000           CHCl <sub>3</sub> 92         50400         83500           CHCl <sub>3</sub> 97*         45900         96200           CH <sub>3</sub> CH(Ph)Br         91         11700         77800           (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C(Br)C(O)OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> 99         9700         27500           C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>2</sub> Cl         99         11800         29200 |

Примечание: мольное соотношение: Zn :  $(PPh_3)_2NiBr_2$  : AlkX : MMA = 5 : 0.7 : 2.5 : 100. \*Температура синтеза – 70°С

Note: molar ratio: Zn:  $(PPh_3)_2NiBr_2$ : AlkX: MMA = 5: 0.7: 2.5: 100. \* The temperature synthesis – 70°C

Анализ полученного полимера методом ГПХ позволил оценить возможный характер концевых групп. Так, для переосажденных образцов ПММА наблюдается сигнал в УФ-детекторе, работающего на длине волны 254 нм. Это означает, что в структуре полимера содержатся сопряженные фрагменты ММА с двойной связью. Такой фрагмент может быть образован в результате  $\beta$ -гидридного элиминирования с участием переходного металла:

$$\begin{array}{c} CH_{3} \\ R-CH_{2}-\overset{I}{\underset{O}{\leftarrow}}C \overset{O}{\underset{OCH_{3}}{\leftarrow}} \\ & & \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_{2} \\ HNiXL_{2} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_{2} \\ HNiXL_{2} \\ \end{array}$$

$$\begin{array}{c} CH_{2} \\ HNiXL_{2} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} (5) \\ \end{array}$$

Высказанное предположение подтверждается данными масс-спектрометрического анализа ПММА, полученного в присутствии CCl<sub>4</sub> (рис. 3). В масс-спектре наблюдается 4 серии линий, отстоящих друг от друга на 100 Да. Наиболее интенсивная из них (4) соответствует макрокатионам состава CCl<sub>3</sub>(MMA)<sub>x</sub>ClNa<sup>+</sup>. Их образование происходит в соответствии с классической схемой ATRP. Серия 2 соответствует макрокатионам, содержащим в голове молекулы трихлорметильную группу, а на конце полимерной цепи двойную связь. Судя по абсолютным значениям MM для серий 1 и 3, соответственно, логично предположить следующие структуры: H(MMA)<sub>x</sub>CH<sub>2</sub>C(COOCH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>Na<sup>+</sup> и H(MMA)<sub>x</sub>ClNa<sup>+</sup>. По-видимому, появление в го-

лове макромолекулы атома водорода обусловлено протеканием рассмотренного выше β-гидридного элиминирования с образованием никельгидридного комплекса, который, в дальнейшем, инициирует полимеризацию. Наличие непредельного фрагмента в полимерах серий 1 и 2 и обусловливает поглощение в УФ-области.



Рис. 3. Масс-спектр образца ПММА, полученного в присутствии четыреххлористого углерода, (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> и цинковой пыли. Fig. 3. The mass spectrum of PMMA sample obtained in the presence of carbon tetrachloride, (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub> and zinc dust

Исследуемые каталитические системы на основе комплексов никеля позволяют проводить синтез флуоресцентных полимеров на основе ММА и галогенпроизводных флуорена, в частности 2,7-дийодфлуорена:



В результате указанной реакции выделены полимеры, обладающие флуоресценцией голубым либо голубовато-зеленым светом при помещении их под УФ-свет с длиной волны 365 нм. Строение блок-сополимеров ПММА-полифлуорен доказано методом ИК-спектроскопии: совокупность полос при 1726 и 1151 см<sup>-1</sup> свидетельствует о присутствии в полимере сложноэфирной группы ПММА, а сигналы при 3054, 1604 и 727 см<sup>-1</sup> подтверждают наличие ароматических колец в изучаемом полимере. Кроме того, методом MALDI-TOF массспектрометрии в спектре синтезированного сополимера отчетливо проявляются группы пиков, отличающихся на 100 единиц, которые соответствуют макромолекулам с разным количеством звеньев ММА, что подтверждает наличие в блоксополимере метилметакрилатных звеньев. Также в масс-спектре наблюдается группа пиков, различающихся на 164 единицы, что соответствует молекулярному звену флуорена. ГПХ анализ синтезированного сополимера флуорена с ММА свидетельствует об унимодальном характере ММР и описывается диапазоном масс в интервале 3000-40000 с полидисперсностью 1,3-1,6 в зависимости от условий синтеза.

В УФ-спектрах полученных блок-сополимеров наблюдается полоса с максимумом 200–220 нм и два интенсивных пика в области 290–315 нм, что характерно для сопряженных ароматических систем. Абсолютные значения коэффициентов погашения имеют значения порядка 10-4–10-5, что также характерно для сильно сопряженных систем. Следовательно, анализ спектра позволяет сделать однозначный вывод о присутствии в блоксополимере флуореновых фрагментов.

Таким образом, проведение сравнительного анализа влияния компонентов каталитической системы (PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NiBr<sub>2</sub>/Zn/RX на синтез ПММА в присутствии классического инициатора (ДАК) свидетельствует о радикальной природе полимеризации ММА. Оценено влияние строения органического фрагмента на активность алкилгалогенидов, как инициаторов, при полимеризации ММА в присутствии дибромида бис(трифенилфосфин)-никеля и цинковой пыли, и установлено, что выходы ПММА падают в ряду инициаторов:  $C_{6}H_{5}CH_{2}Cl > (CH_{3})_{2}C(Br)C(O)OC_{2}H_{5} > CHCl_{3} =$  $=CH_3CH(Ph)Br > CCl_4$ . Показано, что каталитические композиции на основе комплексов никеля позволяют синтезировать блок-сополимеры, обладающие флуоресценцией голубым цветом. Полимеры такого типа перспективны в плане разработки органических светодиодных материалов [22].

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований и Министерства образования и науки РФ.

Авторы выражают благодарность Федотовой Т.В. и Забелиной Н.Ю. за помощь в выполнении некоторых экспериментов.

## ЛИТЕРАТУРА

- Di Lena F., Matyjaszewski K. // Prog. Polym. Sci. 2010. V. 35. P. 959-1021.
- Moineau G., Minet M., Dubois Ph., Teyssie Ph., Senninger T., Jerome R. // Macromolecules. 1999. V. 32. N 1. P. 27-35.
- 3. Гришин Д.Ф. // Высокомолекул. соед. 2008. Т. 50 А. № 3. С. 373-398;

Кафедра химии нефти и нефтехимического синтеза

**Grishin D.F.** // Polymer Science. Ser. A. 2008. V. 50. N 3. P. 221-242.

- Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Прохорова М.Г., Белецкая И.П. // Изв. АН. Сер. хим. 2006. № 11. С. 2027-2029;
   Grishin D.F., Valetova N.B., Il`ichev I.S., Prokhorova M.G., Beletskaya I.P. // Russian Chemical Bulletin. 2006. V. 55. N 11. P. 2106-2108.
- 5. Ильичев И.С., Валетова Н.Б., Москалев М.В., Гришин Д.Ф. // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 4. С. 556-561;

**Ilitchev I.S., Valetova N.B., Moskalev M.B., Grishin D.F.** // Kinetics and Catalysis. 2008. V. 49. N 4. P. 531-536.

- Гришин Д.Ф., Ильичев И.С., Валетова Н.Б. // Высокомолекул. соед. 2009. Т. 51 Б. № 3. С. 522-529; Grishin D.F., Il`ichev I.S., Valetova N.B. // Polymer Science. Ser. B. 2009. V. 51. N 3-4. Р. 89-95.
- Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Гришин Д.Ф. // Журнал прикладной химии. 2010. Т. 83. Вып. 5. С. 843-848;
   Valetova N.B., Il`ichev I.S., Grishin D.F. // J. Appl. Chem. 2010. V. 83. N 5. P. 895-900.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. М.: ИЛ. 1958. 520 с.; Weissberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E. Organic Solvents. Intersci. Publ. Inc. New York. 1955 (in Russian)
- Физер Л., Физер М. Реагенты для органического синтеза. Т. 5. М.: Мир. 1971. Т. 5. 567 с.; Fieser L.F., Fieser M. Reagents for Organic Synthesis. John Wiley and Sons. New York, 1969. V. 2.
- 10. Venanzi L.M. // J. Chem. Soc. 1958. N 2. P. 719-724.
- Гришин И.Д. // Масс-спектрометрия. 2012. Т. 9. № 3. С.189-196;
   Grishin D.F. .// Mass-spectrometriya. 2012. V. 9. N 3.
- Р. 189-196 (in Russian)
  12. Лебедев С.А., Лопатина В.С., Сорокина Р.С., Берестова С.С., Петров Э.С., Белецкая И.П. // Изв. АН. Сер. хим. 1987. № 11. С. 2508-2511;
  Lebedev S.A., Lopatina V.S., Sorokina R.S., Berestova S.S., Petrov E.S., Beletskaya I.P. // Russian Chemical Bulletin. 1987. V. 36. N 11. P. 2329-2332.
- Fahey D.R., Mahan J.E. // J. Am. Chem. Soc. 1976. V. 98. N 15. P. 4499-4503.
- 14. Patten T. E., Xia J., Abernathy T., Matyjaszewski K. // Science 1996. V. 272. N 3. P. 866 – 868.
- Kotan Y., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 1998. V. 31. N 23. P. 5582 – 5587.
- Matyjaszewski K., Gaynor S.G., Wang J.-S. // Macromolecules. 1995. V. 28. N 11. P. 2093-2095.
- Tatemoto M., Oka M. // Contemp. Topics Polym. Sci. 1984. N 4. P. 763-777.
- Uegaki H., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M. // Macromolecules. 1997. V. 30. N 8. P. 2249-2253.
- Matyjaszewski K., Jo S.M., Paik H.-J., Shipp D.A. // Macromolecules. 1999. V. 32. N 28. P. 6431-6438.
- Rosen B.M., Percec V. // Chemical Reviews. 2009. V.109. N 11. P. 5086-5111.
- Fahey D.R., Mahan J.E. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. N 8. P. 2501-2510.
- 22. Романова И.В. // Электроника. 2012. № 6. С. 50-55; Romanova I.V. // Elektronika. 2012. N 6. P. 50-55 (in Russian).

## В.А. Панкратов, О.А. Сдобникова, Н.С. Шмакова

# СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ

(Московский государственный университет пищевых производств) e-mail: natashashmakov@yandex.ru, vital93@bk.ru, sen\_spring@mail.ru

Синтезирован ряд новых поверхностно-активных моно- и бис-четвертичных аммониевых солей с двумя гидрофобными радикалами. Исследованы их поверхностноактивные и антимикробные свойства. С использованием их в качестве добавок получены пленочные полимерные материалы на основе эфиров целлюлозы и полиолефинов. Показана перспектива применения таких пленок для упаковки пищевых продуктов.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, четвертичные аммониевые соли, эфиры целлюлозы, полиолефины

Четвертичные аммониевые соли являются главными представителями катионных ПАВ. От других поверхностно-активных веществ их выгодно отличает кристаллическое агрегатное состояние, способность работать как в кислой, так и в щелочной среде, а главное, антимикробная активность. Основным препятствием на пути их широкого использования во многих отраслях хозяйства стоит высокая, по сравнению с анионными и неионогенными ПАВ, цена. Вследствие этого и исследованы четвертичные соли значительно слабее, чем другие типы ПАВ. Тем не менее, высокая биологическая активность позволяет их эффективно применять в лекарственных средствах, моющих и дезинфицирующих композициях, а также при переработке полимеров [1].

Ранее нами были синтезированы отдельные представители этого класса веществ, все они содержали оксиметиленовые группы при четвертичном атоме азота [2, 3]. Показана бактерицидная активность этих веществ [4].

Как правило, четвертичные соли имеют один катионный центр и один гидрофобный радикал. Для расширения областей их применения мы синтезировали и исследовали группу солей, содержащих два гидрофобных радикала при одном и том же или при разных атомах азота.

Моночетвертичные соли получали из вторичных аминов или насыщенных азотистых гетероциклов исчерпывающим, либо ступенчатым их алкилированием высшими алкилбромидами и хлорметиловыми эфирами:

$$(C_2H_5)_2NH + 2RBr \longrightarrow \left[R_2N(C_2H_5)_2\right]^{+}Br^{-1}$$





Формулы солей приведены в табл. 1.

Таблица 1 Моночетвертичные соли строения [RR' NR''<sub>2</sub>]<sup>+</sup> Hal<sup>-</sup> Table 1. Mono-quaternary salt of structure [RR' NR''<sub>2</sub>]<sup>+</sup> Hal<sup>-</sup>

|          |                         | 1 13                            |  |               |     |                         |
|----------|-------------------------|---------------------------------|--|---------------|-----|-------------------------|
| №<br>п/п | Условные<br>обозначения | R                               | R′   | R''2N         | Hal | Т <sub>пл</sub> ,<br>°С |
| 1.       | ДЭ-100 <sup>2</sup>     | $C_{10}H_{21}$                  | C <sub>10</sub> H <sub>21</sub>                  | $(C_2H_5)_2N$ | Br  | 88                      |
| 2.       | ДЭ-120 <sup>2</sup>     | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>                  | $(C_2H_5)_2N$ | Br  | 59                      |
| 3.       | ДЭ-150 <sup>2</sup>     | C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> | C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>                  | $(C_2H_5)_2N$ | Br  | 144                     |
| 4.       | ДЭ-160 <sup>2</sup>     | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub>                  | $(C_2H_5)_2N$ | Br  | 72                      |
| 5.       | ППN-120/12              | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | $C_{12}H_{25}OCH_2$                              | пиперидин     | Cl  | 126                     |
| 6.       | ППN-120 <sup>2</sup>    | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>                  | пиперидин     | Br  | 150                     |
| 7.       | $M\Phi-120^{2}$         | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>                  | морфолин      | Br  | 150                     |
| 8.       | $M\Phi - 150^2$         | C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> | C <sub>15</sub> H <sub>31</sub>                  | морфолин      | Br  | 165                     |
| 9.       | MΦ-120/11               | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> OCH <sub>2</sub> | морфолин      | Cl  | 140                     |
| 10.      | MΦ-120/12               | $C_{12}H_{25}$                  | $C_{12}H_{25}OCH_2$                              | морфолин      | Cl  | 176                     |

Бис-четвертичные соли синтезированы взаимодействием высших галогеналканов или хлорметиловых эфиров высших спиртов с третичными диаминами по схеме:

$$2\text{ROCH}_2\text{Cl} + (\text{CH}_3)_2\text{N-}(\text{CH}_2)_n\text{-}\text{N}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow$$

$$\rightarrow \left[ \text{ROCH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2 - (\text{CH}_2)_n - \text{N}(\text{CH}_3)_2 - \text{CH}_2\text{OR} \right]^{2+} 2\text{Cl}^{-1}$$

Другой путь – реакция высших третичных аминов с дибромалканами, бис-хлорметиловыми эфирами гликолей или хлорексом:

$$R-NR'_{2} + Br(CH_{2})_{n}Br \longrightarrow [RNR'_{2}-(CH_{2})_{n}-NR'_{2}R]^{2+2}Br^{-1}$$
$$R-NR'_{2} + ClCH_{2}O-(CH_{2}CH_{2}O)_{n}-CH_{2}CH \rightarrow CH_{2}CH \rightarrow$$

$$\rightarrow [RNR'_2-CH_2O(CH_2CH_2O)_n-CH_2NR'_2R]^{2+}2CI$$

Таблица 2

| Строение и свойства бис-четвертичных солей [R-NR'2-X-NR'2-R] <sup>2+</sup> 2Hal <sup>-</sup>                           |     |
|--|-----|
| Table 2. Structure and properties of bis-quaternary salts [R-NR' <sub>2</sub> -X-NR' <sub>2</sub> -R] <sup>2+</sup> 2H | Hal |

|          | 1                       |                                 | man propos                        | <u> </u>  | ,   | ••• L-•                 |                                     |  |  |          |
|----------|-------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|---|-----|-------------------------|-------------------------------------|--|--|----------|
| №<br>п/п | Условные<br>обозначения | R                               | R′ <sub>2</sub> N                 | Х   | Hal | Т <sub>пл</sub> ,<br>°С | Поверх<br>натяжен<br>ных рас<br>при | ностное<br>ние вод-<br>створов<br>20°С | Бактерицидные разве-<br>дения водных раство-<br>ров при экспозиции<br>20 мин<br>при 20°С |          |
|          |                         |                                 |                                   |   |     |                         | 1%-                                 | 0,5%-                                  | Золотистый   | Кишечная |
|          |                         |                                 |                                   |   |     |                         | ного                                | ного                                   | стафилокок   | палочка  |
| 1        | XM-100                  | $C_{10}H_{21}$                  | $(CH_3)_2N$                       | $CH_2OCH_2$   | Cl  |                         | 37,8                                | 38,4                                   | 1:2000   | 1:2000   |
| 2        | XM-10                   | $C_{10}H_{21}OCH_2$             | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N | CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>  | Cl  |                         | 31,6                                | 35,0                                   | 1:10000  | 1:2000   |
| 3        | ХМЭ-10                  | $C_{10}H_{21}OCH_2$             | $(C_2H_5)_2N$                     | CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>  | Cl  |                         | 32,2                                | 34,2                                   | 1:1000   | 1:1000   |
| 4        | ХЛ-100                  | C10H21                          | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>                  | Cl  |                         | 27,5                                | 29,1                                   | 1:1000   | 1:2000   |
| 5        | ХЛ-160                  | C16H33                          | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>                  | Cl  | 80                      | 34,4                                | 38,7                                   | 1:2000   | 1:2000   |
| 6        | ЭД-110                  | $C_{11}H_{23}$                  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N | $CH_2CH_2$  | Br  | 165                     | 29,0                                | 29,0                                   |  |          |
| 7        | ЭД-12                   | $C_{12}H_{25}OCH_2$             | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N | $CH_2CH_2$  | Cl  |                         | 28,5                                | 32,0                                   |  |          |
| 8        | ЭД-120                  | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N | $CH_2CH_2$  | Br  | 167                     | 27,6                                | 27,9                                   |  |          |
| 9        | ЭД-140                  | C14H29                          | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N | $CH_2CH_2$  | Br  | 143                     | 35                                  | 33,9                                   |  |          |
| 10       | ЭД-160                  | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N | $CH_2CH_2$  | Br  | 140                     |                                     |  |  |          |
| 11       | ЭДЭ-12                  | $C_{12}H_{25}OCH_2$             | $(C_2H_5)_2N$                     | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>   | Cl  |                         | 28,4                                | 34,6                                   |  |          |
| 12       | ЭДЭ-120                 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | $(C_2H_5)_2N$                     | CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>   | Br  | 182                     | 30,5                                | 30,5                                   |  |          |
| 13       | ЭДЭ-160                 | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> | $(C_2H_5)_2N$                     | $CH_2CH_2$  | Br  | 125                     |                                     |  |  |          |
| 14       | МД-120                  | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N | $CH_2$  | Br  | 162                     | 31                                  | 29,5                                   |  | 1:3000   |
| 15       | ЭДП-120                 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | пиперидин                         | $CH_2CH_2$  | Br  | 126                     | 32,9                                | 33,2                                   |  |          |
| 16       | ТМП-120                 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | пиперидин                         | (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>   | Br  | 150                     | 36                                  | 36,2                                   |  |          |
| 17       | ЭГ-100                  | C10H21                          | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N | CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>                 | Cl  |                         | 36,2                                | 38,4                                   | 1:2000   | 1:1000   |
| 18       | ЭГ-160                  | C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N | CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub>                 | Cl  | 56                      | 45,5                                | 49,1                                   | 1:2000   | 1:1000   |
| 19       | ДГ-10                   | $C_{10}H_{21}OCH_2$             | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N | CH <sub>2</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> | Cl  |                         | 33,3                                | 35,1                                   | 1:2000   | 1:10000  |
| 20       | ДГ-100                  | $C_{10}H_{21}$                  | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N | CH <sub>2</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> OCH <sub>2</sub> | Cl  |                         | 40,9                                | 44,5                                   | 1:10000  | 1:20000  |
| 21       | ДГЭ-100                 | $C_{10}H_{21}$                  | $(C_2H_5)_2N$                     | $CH_2(OCH_2CH_2)_2OCH_2$  | Cl  |                         | 34,2                                | 36,7                                   | 1:1000   | 1:2000   |
| 22       | МДЭ-120                 | $C_{12}H_{25}$                  | $(C_2H_5)_2N$                     | $CH_2$  | Br  |                         | 31                                  | 29                                     |  | 1:3000   |
| 23       | ПТЭ-120                 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | $(C_2H_5)_2N$                     | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>   | Br  | 196                     | 38                                  | 40                                     |  |          |
| 24       | ПТП-120                 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | пиперидин                         | (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>   | Br  | 168                     | 36                                  | 36                                     |  |          |
| 25       | ПТМ-120                 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | морфолин                          | $(CH_2)_4$  | Br  | 189                     | 38,3                                | 40,4                                   |  | 1:10000  |
| 26       | ГМ-120                  | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N | $(CH_2)_6$  | Br  | 185                     | 26                                  | 26                                     |  |          |
| 27       | ГМП-120                 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | пиперидин                         | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>   | Br  | 204                     | 40                                  | 38,5                                   |  | 1:3000   |
| 28       | ГММ-120                 | C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> | морфолин                          | (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub>   | Br  | 230                     | 32,5                                | 32,9                                   |  | 1:3000   |
| 29       | ОМЭ-120                 | C12H25                          | $(C_2H_5)_2N$                     | $(CH_2)_6$  | Br  | 119                     | 40                                  | 41                                     |  | 1:3000   |



$$\left[C_{12}H_{25}N(CH_{3})_{2}-(CH_{2})_{6}-N(CH_{3})_{2}C_{12}H_{25}\right]^{2+} 2HO \longrightarrow N = N \longrightarrow SO_{3}^{-}(2)$$

В качестве третичных аминов использовали также высшие N-алкил-пиперидины и морфолины. Строение и свойства бис-четвертичных солей приведены в табл. 2.

Качественный и количественный анализ поверхностно-активных четвертичных солей

удобно проводить фотометрическим методом, используя их комплексообразование с кислыми азокрасителями.

Получены комплексы синтезированных солей с тропеолином-000 (1,2).

Эти комплексы совершенно не растворимы в воде и спирте, но хорошо растворимы в хлороформе.



УФ спектр комплекса 1 приведен на рис. 1.

Интенсивность поглощения при длине волны 490 нм подчиняется закону Ламберта – Бэра в сравнительно узком интервале концентраций, порядка тысячных долей процента (рис. 2).



Рис. 2. Калиоровочные прямые для четвертичных аммоние вых солей: *I*- ГМЭ-120; *2*- ДЭ-120<sup>2</sup> Fig. 2. Calibration lines for the quaternary ammonium salts: *I*- GME-120; *2*- DE-120<sup>2</sup>

Для точного количественного определения четвертичной соли следует строить калибровочную кривую на каждое вещество отдельно. Но при грубой оценке содержания ПАВ (например, в сточных водах) можно использовать единые кривые для группы соединений.

Большинство бис-четвертичных солей представляют собой твердые кристаллические вещества, растворимые в воде. Многие могут быть перекристаллизованы из безводного этилацетата. Соли, содержащие оксиметиленовые группы в гидрофобном радикале или в мостике между атомами азота, весьма гигроскопичны, не все из них имеют четкую точку плавления.

Поверхностное натяжение водных растворов определялось методом отрыва кольца. Водные

растворы большинства солей устойчивы, многие в течение года сохраняют прозрачность, поверхностную активность и антимикробные свойства. Исключение составляют соли, содержащие две оксиметиленовые группы при одном атоме азота; при небольшом нагревании они гидролизуются, например:

 $[C_{10}H_{21}OCH_2N(C_2H_5)_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2N(C_2H_5)_2CH_2OC_{10}H_{21}]^{2+}2Cl^- + 4H_2O \longrightarrow$ 

#### $\rightarrow$ 2C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>OH + HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH + 4CH<sub>2</sub>O + 2(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH<sup>•</sup> HCl

Испытания бактерицидной активности солей проводили по стандартной методике ВНИИДИС [4]. Все бис-четвертичные соли обладают выраженным бактерицидным действием как в отношении грамположительных, так и грамотрицательных микроорганизмов, примерно, на уровне моночетвертичных солей. Препараты ПТМ-120, ГМП-120, ОМЭ-120 испытывались только в отношении кишечной палочки по методу определения чувствительности к антибактериальным препаратам.

Антимикробные свойства ПАВ могут сохраняться и при их введении в полимерные материалы.

В технологиях синтеза и переработки полимеров анионные и неионогенные ПАВ используются при получении композиционных материалов на основе природных полимеров и эластомеров. ПАВ способствуют лучшему распределению ингредиентов, их совместимости, что приводит к облегчению перерабатываемости смесей и улучшению физико-механических свойств материалов [5]. Катионные ПАВ в этих целях, практически, не применяются.

При создании экологически безопасных упаковочных материалов используются эфиры целлюлозы. В пластифицированный триацетином, диацетат целлюлозы (ДАЦ) для улучшения биоразлагаемости и снижения цены вводят крахмал, однако этот наполнитель повышает вязкость расплава, что ухудшает перерабатываемость материала.

Мы исследовали влияние добавок четвертичных солей на вязкость расплавов наполненного и ненаполненного ДАЦ, а также на физикомеханические свойства полимерных материалов. Реологические свойства исследовали на приборе ИИРТ методом капиллярной вискозиметрии.

Кривые течения расплавов композиций показывают, что при введении в полимерную матрицу катионных ПАВ (как моно-, так и бисчетвертичных) характер течения расплава не меняется, однако абсолютное значение эффективной вязкости заметно уменьшается. Еще более эффективно использование четвертичных солей в случае наполненных полимеров. На рис. 3 видно снижение на порядок вязкости системы этилцеллюлоза – триацетин – крахмал при внесении добавки ал-коксиметилпиридинийхлорида.



Рис. 3. Зависимость эффективной вязкости от напряжения сдвига для модифицированных расплавов этилцеллюлозных композций: 1- этилцеллюлоза и пластификатор; 2- этилцеллюлоза, пластификатор и наполнитель; 3- этилцеллюлоза, пластификатор, наполнитель и ПАВ

Fig. 3. The dependence of the effective viscosity on the shear stress for the modified melt compositions from ethylcellulose: *1*ethylcellulose and the plasticizer; *2*- ethylcellulose, plasticizer and filler; *3*- ethylcellulose, plasticizer, filler and surfactant

Сравнительные испытания физико-механических свойств образцов ДАЦ с добавками четвертичных солей проводились на разрывной машине по ГОСТ 14236-69. Эти добавки повышают и относительное удлинение, и разрушающее напряжение при разрыве (рис. 4).



Рис. 4. Кривые растяжения для модифицированных образцов ДАЦ: 1- контроль, 2-ДАЦ с моно-четвертичной солью, 3- ДАЦ с бис-четвертичной солью Fig. 4. The curves for tensile specimens of modified cellulose

diacetate: *1*- control, *2*- cellulose diacetate with mono-quaternary salt, *3*- cellulose diacetate with bis-quaternary salt

Взаимодействие ПАВ с полиолефинами ранее вообще не изучалось, однако именно полиэтиленовая пленка является главным упаковочным материалом для пищевых продуктов. Мы сделали попытки ввести в полиолефины стандартный препарат ЦТАБ (цетилтриметиламмонийбромид), а также синтезированные нами монои бис-четвертичные соли, обладающие хорошими антимикробными свойствами. Методом экструзии были получены полиэтиленовые и полипропиленовые пленки, содержащие от 0,1 до 3% четвертичных солей. Реологические и структурно-механические свойства пленок приведены в табл. 3.

Таблица З

Реологические и структурно-механические свойства плёнок из ПЭВП

*Table 3.* Rheological and structural mechanical properties of films of HDPE

| Содержание  | Baakoeti             | Разрушающее          | Относительное              |  |
|-------------|----------------------|----------------------|----------------------------|--|
| добавки в   | $\Pi_{2} \cdot 10^5$ | напряжение           | удлинение при              |  |
| ПЭВП        | 115 10               | σ <sub>r</sub> , MΠa | разрыве є <sub>г</sub> , % |  |
| 0%          | 1,3                  | 55                   | 250                        |  |
| ЦТАБ 0,5%   | 1,9                  | 65                   | 350                        |  |
| ЦТАБ 3%     | 1,9                  | 55                   | 500                        |  |
| ЭД-160 0,5% | 1,2                  | 60                   | 320                        |  |
| ЭД-160 3%   | 0,9                  | 70                   | 350                        |  |

Антимикробная активность модифицированных полиэтиленовых пленок определялась по зоне задержки роста плесневого гриба Мисог. Полученные пленки обладают выраженной фунгицидной активностью как в концентрации 3%, так и в концентрации 0,5%. Кроме того, на основании результатов микробиологических исследований по определению общей бактериальной обсемененности, включающей определение видового и группового составов микроорганизмов, установлено, что модифицированный полимерный материал ингибирует рост грамположительных и грамотрицательных бактерий.

Полимерные пленки с добавками ЧАС могут найти применение для упаковки товаров подверженных высокой степени контаминации.

## ЛИТЕРАТУРА

 Абрамзон А.А., Боброва Л.Е., Зайченко Л.П. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества. Л.: Химия. 1984. 392 с.;
 Аbramzon А.А., Bobrova L.E., Zaiychenko L.P. Surface

phenomena and surfactants. L.: Khimiya. 1984. 392 p. (in Russian).

- Комков И.П., Панкратов В.А. // ЖПХ. 1966. Т. 39. Вып. 8. С. 1858-1860;
   Коткоч І.Р., Pankratov V.A. // Zhurn. Prikl. Khimii.1966. V. 39. N 8. P. 1858-1860 (in Russian)
- 3. Комков И.П., Панкратов В.А. // ЖПХ. 1970. Т. 43. Вып. 6. С. 1371-1376;

**Komkov I.P., Pankratov V.A.** // Zhurn. Prikl. Khimii.1970. V. 43. N 6. P. 1371-1376 (in Russian).

 Вашков В.И., Комков И.П., Одинец Е.Е., Панкратов В.А. Бактерицидные свойства поверхностно-активных солей четвертичных аммониевых оснований с алкоксиметильными радикалами при азоте. // Сб. тр. ЦНИДИ. М. 1969. Вып. 20. С. 22-26;

Vashkov V.I., Komkov B.P., Odinets E.E., Pankratov V.A. Bactericidal properties of surface-active salts of quater-

nary ammonium bases with alkoxymethyl radicals at nitrogen. // Collection of proceedings of TSNIDI.1969. N 20. P. 22-26 in Russian).  Романова Т.В., Фомин А. Г., Донцов А.А. // Каучук и резина. 1988. № 8. С. 15-18; Romanova T.V., Fomin A.G., Dontsov А.А. // Kauchuk i resina. 1988. N 8. Р. 15-18 (in Russian).

Кафедра биоорганической химии

УДК 678.552

# А.С. Высоковский, И.С. Коротнева, А.В. Комин, Е.А. Полякова

# БИОКОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ЛАТЕКСОВ И ПРИРОДНЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ

(Ярославский государственный технический университет) e-mail: vysokovskiyas@ystu.ru; korotnevais@ystu.ru; kominav@ystu.ru

Разработаны биокомпозиционные полимерные материалы на основе водных дисперсий поливинилацетата, карбоксилсодержащего бутадиен-стирол-бутилакрилатметакриламидного графт-сополимера, карбоксилсодержащего бутадиен-метилметакрилатного сополимера и высокомолекулярных природных полисахаридов для изготовления элементов декора.

Ключевые слова: синтетический полимер, биокомпозиционный материал, вязкость, загущающий агент, пластификатор

В последние годы возрос интерес к материалам на основе природных полимеров, таких как крахмал и хитин, структура которых позволяет им участвовать в круговороте веществ и поэтому быть экологически безопасными. Природные полимеры под влиянием различных микроорганизмов или продуцируемых ими ферментов разлагаются на низкомолекулярные вещества, участвующие в метаболизме простейших форм жизни [1].

Композиции полисахаридов с синтетическими полимерами должны достаточно быстро деградировать под воздействием окружающей среды: химических (кислород воздуха, вода), физических (солнечный свет, тепло) и биологических (бактерии, грибы, дрожжи, насекомые) факторов. Эти факторы действуют синергически и в конечном итоге приводят к фрагментации полимера за счет деструкции макромолекул и превращения их в низкомолекулярные соединения, способные участвовать в естественном круговороте веществ в природе [1].

Данная работа посвящена получению биокомпозиционного материала на основе природных высокомолекулярных несахароподобных полисахаридов и синтетических латексов для изготовления элементов декора. В качестве связующих были опробованы различные синтетические полимерные дисперсии.

Между синтетической полимерной матрицей и природным наполнителем необходимо создать высокое адгезионное или аутогезионное взаимодействие, которое обеспечит монолитность материала [2].

Одним из самых распространенных адгезивов, выпускаемых промышленностью и характеризующихся невысокой стоимостью, является клей на основе дисперсии поливинилацетата (ДФ 49/2, 5C). Поэтому в работе проведено исследование по его использованию в качестве связующего.

Используя результаты работ [3,4], проводились исследования по применению водных дисперсий карбоксилсодержащего бутадиен-метилметакрилатного сополимера (БМК) [3] и карбоксилсодержащего бутадиен-стирол-бутилакрилатметакриламидного графт-сополимера (КБСК) [4] в высокоадгезированных системах, поэтому эти латексы были синтезированы и апробированы для изготовления биокомпозиционного материала.

Коллоидно-химические характеристики латексов, используемых для получения композиционного материала, определяющие их свойства, представлены в таблице.

|                      |                | Таблица    |
|----------------------|----------------|------------|
| Коллоидно-химические | характеристики | синтетиче- |
| ских                 | латексов       |            |

| Марка ла-<br>текса | C.O.,<br>% | σ, мН/м | η, c | $D_{ m cp}$ , нм |
|--------------------|------------|---------|------|------------------|
| БМК                | 42         | 40,2    | 10   | 165              |
| КБСК               | 37         | 65,1    | 13   | 150              |
| ДФ 49/2, 5С        | 51         | 35,2    | 35   | 350              |

Table. Colloid-chemical properties of synthetic latexes

Примечание: С.О. – содержание сухих веществ,  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $\eta$  – условная вязкость,  $D_{cp}$  - средний диаметр частиц

Note: C.O. - solid residue,  $\sigma$  - surface tension,  $\eta$  – relative viscosity,  $D_{cp}$  - particles average diameter

В работе установлено, что для лучшего совмещения и смешивания компонентов на шнековом аппарате требуется определенная условная вязкость водной дисперсии полимера (η), которая по визкозиметру ВЗ-4 должна составлять не менее 30 сек. Этому условию удовлетворяла только водная дисперсия поливинилацетата ДФ 49/2 5С (таблица). Для регулирования вязкости латексов БМК и КБСК изучено влияние загущающего агента – раствора натриевой соли КМЦ (рисунок).

Характер загущения определяется природой и концентрацией загущающего агента и стабилизирующих латекс низкомолекулярных поверхностно-активных веществ. Загущение может протекать как за счет образования агрегатов частиц при адсорбции на них полимерных молекул, так и путем растворения этих молекул в водной фазе с образованием непрерывной структурной сетки.



Рис. Регулирование вязкости латексов КБСК и БМК-30 раствором натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы: *I* – КБСК, 2 – БМК; η – условная вязкость латекса; ω – количество натриевой соли карбоксиметилцеллюзы
Fig. Regulation of the viscosity of KBSK and BMK-30 latexes with solution of sodium carboxymethyl cellulose: *I* – KBSK, 2 – BMK; η – relative viscosity; ω – amount of sodium carboxymethyl cellulose

В качестве наполнителей использованы высокомолекулярные природные полисахариды, выбор которых обусловлен их высокой биодеградируемостью, невысокой стоимостью, доступностью. При получении композиционного материала, кроме полимерной матрицы и наполнителя, необходимы пластификатор, загуститель и другие. Для улучшения смачивания наполнителя дисперсиями полимеров, снижения склонности частиц к агломерации поверхность порошкообразных наполнителей обрабатывалась поверхностноактивными веществами (DisponilAES 63, Сульфонол НП-3).

Для облегчения смешения природного и синтетического полимеров, а также для предотвращения преждевременного высыхания композиционного материала при формовании из него изделий в качестве пластификатора использовали вазелиновое масло.

С использованием указанных компонентов были получены образцы биокомпозиционного материала, из которых затем формовались изделия кубической формы, затвердевающие на воздухе при комнатной температуре, что является специфической особенностью нового композиционного материала. Изделия подвергали испытаниям ударом, падением и намачиванием по ГОСТ Р 51555-99 и после этого анализировали процент их разрушения. Наилучшие показания получены для образцов, приготовленных с использованием в качестве связующего КБСК и БМК, в которых разрушение при всех видах испытаний составило не более 0,01 % от их первоначальной массы.

Для установления возможности биодеградируемости композиционного материала по окончании срока его эксплуатации, на образцы биокомпозита были инкубированы плесневые микромицеты родов Aureobasidium и Acremonium, которые являются эффективными биодеструкторами полимерных материалов [5]. На восьмые сутки инкубации обнаружен активный рост плесневых культур на образцах композиционного материала. Микромицеты, проникая в образец, свое воздействие начинают с природного наполнителя, споры концентрируются на нем, и в результате своего роста и развития они пронизывают всю структуру полимерного композита тем самым, создавая концентрации напряжения, распорные усилия и нарушая аморфную область синтетического полимера, что сопровождается дефектообразованием. Обнаружена потеря формы и прочности образцов композиционного материала, а также с помощью микроскопических исследований установлена дефективность зерен полисахаридов и истончение полимерных нитей, связывающих их, вследствие развития и роста мицелия микромицетов на поверхности и в толще образцов.

Таким образом, в результате исследования установлены качественные составы новых био-

композиционных материалов на основе синтетических латексов с большим содержанием природных полимеров, что обеспечивает их высокую степень биодеградируемости.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Суворова А.И., Тюкова И.С. // Высокомолекулярные соединения. 2008. Т. 50. № 7. С. 1162-1171.; Suvorova A.I., TyukovaI.S. // Vysokomolekulyarnye soedineniya. 2008. V. 50. N 7. P. 1162-1171 (in Russian).
- Любин Д. Справочник по композиционным материалам. М.: Машиностроение. 1988. 448 с.; Lyubin D. Composite handbook. M.: Mashinostroenie. 1988. 448 p.(in Russian).
- Коротнева И.С., Петухов А.Б., Миронова Н.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1997. Т. 40. Вып. 2. С. 74-78.;

Korotneva I.S., Petukhov A.B., Mironova N.M. // Izv. Vyssh.Uchebn.Zaved.Khim.Khim.Tekhnol. 1997. V. 2. N 2. P. 74-78 (in Russian).

- Высоковский А.С., Голиков И.В., Коротнева И.С., Курбатов В.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 75-77; Vysokovskiy A.S., Golikov I.V., Korotneva I.S., Kurbatov V.G. // Izv. Vyssh.Uchebn.Zaved.Khim.Khim.Tekhnol. 2012. V. 55. N 11. P. 75-77 (in Russian).
- Лугаускас А.Ю., Микульскене А.И., Шляужене Д.Ю. Каталог микромицетов-биодеструкторов полимерных материалов. М.: Химия. 1987. 345 с.; Lugauskas A.Yu., Mikulskene A.I., Shlyauzhene D. Catalog of micromycetes-biodestruktors of polymeric materials.-M.: Khimiya. 1987. 345 p. (in Russian).

Кафедра химии и технологии биологически активных и высокомолекулярных соединений

УДК 54.057

## Е.А. Данилова, А.В. Талакуева, Р.М. Галиев, Т.В. Кудаярова, М.К. Исляйкин

# УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ 2-ИМИНО-4-ТИОБИУРЕТА

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

# Проведена детализация ранее запатентованного способа получения 2-имино-4тиобиурета взаимодействием дициандиамида с тиосульфатом натрия в слабокислой среде.

## Ключевые слова: дициандиамид, тиомочевина, амидинтиомочевина, 2-имино-4-тиобиурет, синтез

Тиомочевина и ее производные являются универсальными промежуточными продуктами для синтеза диоксида тиомочевины, красителей, антипиренов, ускорителей вулканизации, средств защиты растений, пестицидов, ингибиторов коррозии [1-6] и лекарственных препаратов на основе тиазола (например, антисептических, наркотических и туберкулостатических) [7-9]. 2-Имино-4-тиобиурет не только используется для синтеза антигистаминовых  $H_2$ -рецепторов (фамотидин (*famotidine*) [10] но и сам является эффективным антигипоксантом [11]. В настоящее время интерес к 2-имино-4-тиобиурету вызван еще и тем, что он является активным звеном при проведении анионтемплатных самосборочных процессов [11, 12].

В экспериментальной фармакологии широко известен антигипоксант амтизол (3,5диамино-1,2,4-тиадиазол, получаемый из 2-имино-4-тиобиурета), который был рекомендован Фармакологическим комитетом Минздрава РФ в качестве эталонного препарата при изучении антигипоксических свойств новых соединений [13] и успешно прошел клинические испытания. Однако внедрение в практическое здравоохранение сдерживается, в частности, из-за отсутствия удобной технологии его производства.

Целью наших исследований является разработка технологически приемлемого, экологически безопасного производства 2-имино-4тиобиурета, обладающего высоким качеством продукта и низкой себестоимостью.

Ранее нами сообщалось о новом способе получения 2-имино-4-тиобиурета (гутимина, гуанилтиомочевины, амидинотиомочевины), заключающегося во взаимодействии дициандиамида с тиосульфатом натрия в слабокислой среде (схема) [14-16].

$$H_2N-C-NH-C≡N + Na_2S_2O_3 + H_2O + 2H_2SO_4 → NH$$

$$\rightarrow H_2N-C-NH-C-NH_3^+ \cdot HSO_4^- + 2NaHSO_4 (1)$$

$$NH = S$$

$$H_2N-C-NH-C-NH_3^+ \cdot HSO_4^- + NaOH → NH = S$$

$$\rightarrow H_2N-C-NH-C-NH_2 + NaHSO_4 + H_2O (2)$$

$$NH = S$$

$$CxeMa$$
Scheme

В настоящей работе мы предлагаем компактную лабораторную технологию данного способа, базирующегося на сокращении числа стадий.

#### СИНТЕЗ БИСУЛЬФАТА 2-ИМИНО-4-ТИОБИУРЕТА

#### Таблица 1

#### Таблица загрузок на одну операцию получения бисульфата 2-имино-4-тиобиурета *Table 1.* Table of downloads per one operation of obtaining bisulphate of 2-imino-4-thiobiuret

| 0                 | _      |          |                   |        |            |
|-------------------|--------|----------|-------------------|--------|------------|
| Наименование      | Мол.   |          | Плот-             | Объем  | Количество |
| CLIDER            | масса, | Масса, г | ность,            | мп     | вещества,  |
| сырыя             | г/моль |          | г/см <sup>3</sup> | 141,71 | моль       |
| Дициандиамид      | 84,08  | 8,4      | 1,40              | 6,0    | 0,1        |
| Тиосульфат на-    |        |          |                   |        |            |
| трия пентагидрат  | 248,17 | 27,3     | 1,715             | 15,9   | 0,11       |
| Вода для раство-  |        |          |                   |        |            |
| рения             | 18,02  | 50       | 0,9982            | 50     | 2,77       |
| Серная кислота:   |        |          |                   |        |            |
| а) серная кислота | 98,08  | 16,78    | 1,834             | 36,6   | 0,11       |
| б) вода           | 18,02  | 50,34    |                   |        |            |
| Вода на           |        |          |                   |        |            |
| промывку          | 18,02  | 50       | 0,9982            | 50     | 2,77       |

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную обратным холодильником, мешалкой

(для интенсификации процесса) и термометром (0 -100 °C), загружаем при температуре 20 ±2 °C смесь, состоящую из 8,4 г дициандиамида, 27,3 г тиосульфата натрия пентагидрата и 50 мл воды. Включаем перемешивание и начинаем нагревание реакционной массы на водяной бане на электроплитке, температура должна находиться в пределах 60 ÷ 65 °С (в течение 30 мин ведем визуальный контроль за полнотой растворения кристаллов). В полностью прозрачный раствор добавляем 36,6 мл 25%-ой серной кислоты из капельной воронки в течение 50 мин. Затем реакционную массу перемешиваем еще 3 ч, поддерживая температуру в пределах 60 ÷ 65 °C. По окончании выдержки проводим очистную фильтрацию на воронке Бюхнера. Количество отфильтрованной серы составляет 0,22 г. Из фильтрата объемом 115 мл в течение 24 ч при комнатной температуре выпадает белый осадок бисульфата 2-имино-4-тиобиурета, который отфильтровываем на воронке Бюхнера в течение 10 мин и промываем 50 мл (2 х 25 мл) воды. Далее проводим сушку бисульфата 2-имино-4-тиобиурета в сушильном шкафу при температуре 70±5 °С в течение 1,5 ч до постоянной массы вещества. Растираем полученное вещество в ступке в течение 5 минут. Определяем температуру плавления полученного вещества в течение 20 мин, она составляет 184÷186 °С.

Бисульфат 2-имино-4-тиобиурета – это белый, блестящий кристаллический порошок массой 12, 11 г.

Выход по стадии 56, 06 %.

ПОЛУЧЕНИЕ 2-ИМИНО-4-ТИОБИУРЕТА

Таблица 2

|           |                                 |  |         |            | 0                 |            |                |
|-----------|---------------------------------|--|---------|------------|-------------------|------------|----------------|
| Мо п/п    | Нанионование стрия              | аименование сырья Мол. масса, Масс. доля, Масса, 1 | Масса в | Плотность, | Объем,            | Количество |                |
| J¶≌ 11/11 | паименование сырья              | г/моль   | %       | Iviacca, I | г/см <sup>3</sup> | МЛ         | вещества, моль |
| 1         | Бисульфат                       | 214,26   |         | 10         |                   |            | 0,046          |
| 1         | 2-имино-4-тиобиурета            |  |         | 10         |                   |            |                |
| 2         | Вода                            | 18,02  |         | 125        | 0,9982            | 125        | 6,93           |
| 2         | Водный раствор ам-              |  |         | 0.1        | 0.01              | 10         |                |
| 3         | миака:                          |  |         | 9,1        | 0,91              | 10         |                |
|           | а) аммиак                       | 17,0   | 15      | 1,55       |                   |            | 0,09           |
|           | б) вода                         | 18,02  | 85      | 7,55       |                   |            |                |
|           | Раствор едкого натра:           |  |         | 5,58       |                   |            |                |
| 4         | <ul><li>а) едкий натр</li></ul> | 39,99  | 30      | 1.67       | 1,328             | 4,2        | 0,04           |
|           | б) вода                         | 18,02  | 70      | 3,91       |                   |            |                |

Таблица загрузок на одну операцию получения 2-имино-4-тиобиурета *Table 2*. Table of downloads per one operation of obtaining 2-imino-4-thiobiuret

В фарфоровый стакан емкостью 250 мл помещаем 10 г бисульфата 2-имино-4-тиобиурета и 125 мл воды, ставим на плитку и нагреваем в течение 10 минут до 60 °С, контроль температуры ведем с помощью термометра (0-100°С). Затем к полученному раствору добавляем 10 мл 15 %-го аммиака и перемешиваем реакционную массу в течение 2-х минут. Далее в этот же стакан добавляем 4,2 мл 30 %-го раствора едкого натра и проводим перемешивание смеси в течение 4-х мин. В

конце перемешивания температура реакционной массы составляет 55°С. Полученный раствор охлаждаем в течение суток в холодильнике. Затем в течение 50 минут выдерживаем при комнатной температуре, и отфильтровываем образовавшийся осадок на воронке Бюхнера (10 мин). Полученный 2-имино-4-тиобиурет сушим в сушильном шкафу

при 70 °С в течение 1 ч. Масса полученного 2-имино-4-тиобиурета составила 4,37 г.

# Выход по стадии составил 79,3 %.

Аппаратурное оформление данной технологии представлено в виде принципиальной технологической схемы (рисунок).



Рис. Принципиальная технологическая схема производства 2-имино-4-тиобиурета: 1,8 – реактор; 3-7 – мерники; 2,9 – фильтры; 10 – сборник фильт

Fig. Principal technology scheme of 2-imino-4-thiobiuret production: 1,8 - reactor; 3-7 - gage tank; 2, 9 - filters; 10 - filtrate storage

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 12-03-00364а.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Пешков С.И., Золотухина Е.В., Чайка М.Ю., Крысанов В.А., Кравченко Т.А. // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 8. С. 1493-1500;
 Peshkov S.V., Zolotukhina E.V., Chaiyka M.Yu., Krysanov V.A., Kravchenko T.A. // Rus. Journal of

Physical Chemistry A. 2008. V. 82. N 8. P. 1327-1333.

- Данилова Е.А., Меленчук Т.В., Судьина Е.Е., Исляйкин М.К. Патент РФ № 2373205. 2009;
   Danilova E.A., Melenchuk T.V., Sud'ina E.E., Islyaiykin M.K. RF Patient N 2373205. 2009 (in Russian).
- Байклз Н., Сегал Л. Целлюлоза и ее производные. Т 2. М.: Мир. 1974. Т. 2. 510 с.;
   Bayklz N., Segal L. Cellulose and cellulose derivatives. М.: Mir. 1974. V. 2. 510 p. (in Russian).
   Mini V.T.E., Mathew C., Kuriakose A.P., Francis D.J. //
- Journal of Materials Science. 1995. V. 30. N 8. P. 2049-2054.
- Рибэль Х.-Й., Ферстер Х., Древес М.В., Дамен П., Фойхт Д., Понтцен Р. Пат. РФ. № 2245333. 2003; Ribel H.-J., Ferster H., Dreves M.V., Damen P., Feucht, D., R. Ponttsen P. RF Patient N 2245333. 2003 (in Russian).
- 6. **Прошин А.П., Логанина В.И., Кислицина С.Н.** // Изв. вузов. Строительство. 2003. № 2. С. 38-44;

**Proshin A.P., Loganina V.I., Kislitsina S.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Stroitelstvo. 2003. N 2. P. 38-44 (in Russian).

- Samba T., Funahasi Y., Ono N., Yamamoto Y., Sagi N.H., Asada M., Yoshimatsu K., Wakabayashi T. // Clin.Cancer Res. 2004. V. 10. P. 1430 – 1438.
- Slawinski J., Gdaniek M. // Eur. J. Med. Chem. 2005. V. 40. P. 377 – 389.
- 9. Chen Q., Rao P.N.P., Knaus E.E. // Bioorg. Med. Chem. 2005. V. 13. P. 2459 2468.
- 10. **Машковский М.Д.** Лекарственные средства. М.: 2002. 540 с;

Mashkovskiy M.D. Medicaments. M.: 2002. 540 p. (in Russian).

- Лукк М.В., Зарубина И.В., Шабанов П.Д. // Психофармакология и биологическая наркология. 2008. Т. 8. Вып. 1–2. Ч. 1. С. 2255-2263;
   Lukk M.V., Zarubina I.V., Shabanov P.D. // Psychopharmacology and biological narcology. 2008. V. 8. Part.I. 1-2. P. 2255-2263 (in Russian).
- 12. Vilar R. // Eur. J. Inorg. Chem. 2008. P. 357-367.
- Amendola V., Fabbrizzi L // Chem. Commun. 2009. V. 5. P. 513-531.
- Лукьянова Л.Д. Методические рекомендации к экспериментальному изучению препаратов, предназначенных для клинического изучения в качестве антигипоксических средств. М.: Наука. 1990. 18 с.;

Luk'yanova L.D. Guidelines on a study of drugs for clinical learning as antihypoxants. M.: Nauka. 1990. 18 p.

Меленчук Т.В., Данилова Е.А., Таланова В.А., Исляйкин М.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 10. С. 125 - 127;
 Melenchuk T.V., Danilova E.A., Talanova V.A., Islyaikin М.К. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. P. 125 - 127 (in Russian);

НИИ Макрогетероциклов, кафедра технологии тонкого органического синтеза Данилова Е.А., Меленчук Т.В., Коновалова Е.А., Исляйкин М.К. Патент РФ. № 2381215. 2010;
 Danilova Е.А., Melenchuk T.V., Konovalova Е.А., Islyaikin М.К. RF Patient N 2381215. 2010 (in Russian).

УДК 547.458.8-615.1/.4

# Е.А. Мезина, Л.И. Макарова, И.М. Липатова

# ХИТОЗАН-ВОЛОКНИСТЫЕ МАТРИЦЫ ДЛЯ ПРОЛОНГИРОВАННОГО ВЫДЕЛЕНИЯ ЛЕКАРСТВЕННОГО ПРЕПАРАТА ЛИДОКАИНА

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН) e-mail: aay@isc-ras.ru

# Исследовано влияние способа получения и состава полимерно-текстильных пролонгаторов на основе нетканых материалов и хитозанов с различной степенью деацетилирования на скорость высвобождения из них лекарственного препарата лидокаина.

Ключевые слова: хитозан, лекарственные препараты, нетканый материал, аппликации, роторно-импульсный аппарат

В настоящее время хорошо известен и успешно используется способ придания текстильным изделиям медицинского назначения дополнительных лечебных свойств путем введения лекарственных препаратов (ЛП) в волокнистый материал, используемый для производства этих изделий. Такими изделиями могут быть повязки, аппликации, раневые покрытия. Для пролонгации действия лекарственных препаратов и закрепления их на текстильном субстрате используют растворы или гидрогели природных полисахаридов, таких как, например, альгинат натрия или эфиры целлюлозы, которые служат полимерной матрицей для вводимых препаратов [1, 2]. В последнее время неуклонно возрастает интерес исследователей, работающих в области биологии, медицины и текстильной химии, к такому важному представителю природных полисахаридов, как хитозан [3-5]. Уникальные физико-химические свойства хитозана, его совместимость с тканями человека, биодеградируемость, бактерицидность, хорошая пленкообразующая и сорбционная способность позволяют считать его перспективным полимерным пролонгатором для контролируемого высвобождения ЛП [6].

В работах [3, 4] продемонстрировано влияние различных факторов (термических воздействий, изменения качества растворителя, обработки поверхностно-активными веществами, введения гибкоцепного полимера) на транспортные свойства хитозановых пленок по отношению к антибиотику левомицетину. Однако в данных работах исследовались хитозановые пленки без текстильной подложки. Волокнистая основа, инкорпорируемая в раствор полисахарида при пропитке, также оказывает влияние на структуру образующего полимерного слоя, поэтому транспортные свойства такой полимерно-волокнистой матрицы могут существенно отличаться от таковых для свободной полимерной пленки.

Целью настоящей работы явилось получение и исследование транспортных свойств по отношению к лекарственному препарату лидокаину полимерно-текстильных пролонгаторов (аппликаций) на основе льносодержащих нетканых материалов и хитозанов с различной степенью деацетилирования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали 2 образца хитозана отечественного производства («Биопрогресс», г.
Щелково), которые имели близкие значения средневязкостной молекулярной массы ( $M_{\eta}$ ), но различные степени деацетилирования (СД):  $M_{\eta}$ =5·10<sup>5</sup>, СД=0,82 (образец XT1) и  $M_{\eta}$ =5,5·10<sup>5</sup>, СД= 0,60 (образец XT2).

Для изготовления аппликаций использовали льносодержащие нетканые материалы на основе отбеленного льняного волокна двух составов: лен 30%, полипропилен 70% (HM1) и лен 50%, вискоза 50% (HM2). Оба нетканых материала имели поверхностную плотность 90 г/м<sup>2</sup>.

Растворы хитозанов (аппреты) для нанесения на нетканый материал готовили растворением навески хитозанов в водных растворах 2%-ной уксусной кислоты при перемешивании в течение 4-5 ч. Концентрация хитозанов XT1 и XT2 в растворах составляла 3 и 2 мас% соответственно. Часть растворов перед использованием подвергалась механической активации.

Механическую активацию растворов хитозана осуществляли в лабораторном роторноимпульсном аппарате (РИА) в режиме рецикла. Рабочая камера аппарата образована ротором и статором, цилиндрические кольца которых имеют прямоугольные каналы. Средний зазор между вращающимися и неподвижными элементами рабочей камеры 0,3 мм. Скорость вращения ротора (n) составляла 5000 об·мин<sup>-1</sup>, что соответствует градиенту скорости сдвига 17,4·10<sup>4</sup> с<sup>-1</sup>. Продолжительность обработки составляла 10 с.

Определение динамической вязкости растворов хитозана проводили на ротационном вискозиметре «PEOTECT 2» с рабочим узлом «цилиндр в цилиндре» при  $25\pm0,5^{\circ}$ С в диапазоне скоростей сдвига  $0,2-1,3\cdot10^3$  с<sup>-1</sup>.

Аппликации изготавливали аппретированием льносодержащего нетканого материала растворами хитозана, в которые перед этим был введен лекарственный препарат (лидокаин) в количестве 2% масс. Аппретирование производили либо методом импрегнирования (пропитки с отжимом между резиновыми вальцами), либо методом шпредингования (поверхностного нанесения с помощью шаблонной рамки и ракли). После аппретирования материалы высушивали при 40°С.

Скорость выхода ЛП с поверхности аппретированного материала определяли методом маломодульной ступенчатой экстракции. Завешенные фрагменты аппликаций помещали в водную среду в термостатируемых кюветах при гидромодуле M=6 и температуре 37°С. Через фиксированные промежутки времени экстракт отделяли от образца, разбавляли и определяли в нем концентрацию лидокаина (С<sub>лп</sub>, мас%) спектрофотомет-

рическим методом с использованием калибровочных графиков при  $\lambda$ =262 нм (спектрофотометр «CARY 100»). К образцу каждый раз добавляли новую порцию чистой среды. Степень высвобождения ЛП (CB, %), т.е. количество десорбированного с волокнистого материала препарата за конкретный промежуток времени и отнесенное к исходному его содержанию на материале, рассчитывали по формуле:

$$CB = \frac{C_{\Pi\Pi} \cdot V}{\omega \cdot m_{\pi} \cdot \Pi} \cdot 100 \%,$$

где V – объем экстракта, мл;  $m_{m\kappa}$  – масса волокнистой основы, г;  $\omega$  – массовая доля лидокаина в сухой пленке аппрета в десятичных дробях;  $\Pi$  – количество нанесенного на материал аппрета по сухому веществу, %.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Аппликации на основе нетканого материала с иммобилизованными на нем биологически активными веществами предназначены для лечения местных поражений кожи, а также для трансдермального введения лекарственных препаратов. Выбор льносодержащих волокнистых материалов в качестве текстильной основы аппликаций обусловлен хорошими гигиеническими свойствами этих материалов и тем, что хитозан имеет высокое сродство к льняному волокну, что облегчает пенетрацию хитозановых растворов в межволоконное пространство.

Способность полимерных пленок высвобождать введенные низкомолекулярные вещества, в частности лекарственные препараты, определяется их надмолекулярной структурой, которая закладывается уже на стадии приготовления формовочного раствора. К факторам, определяющим структуру хитозановых пленок, относится степень деацетилирования (СД) хитозана, численно равная доле глюкозаминных звеньев в макромолекулах. Соответственно, доля, получаемая вычитанием СД из единицы, приходится на остаточные Nацетилглюкозаминные звенья. В данной работе использованы образцы хитозана с различной степенью деацетилирования (0,82 и 0,60). Кроме того, структуру пленок можно существенно изменить, подвергнув исходные растворы хитозана интенсивным механическим воздействиям [7]. В данной работе для механической активации растворов хитозана использовали роторно-импульсный аппарат (РИА). В таких аппаратах наиболее важными факторами воздействия на структуру обрабатываемых жидких полимерных материалов являются ультразвуковые колебания, кавитация, а также высокие сдвиговые напряжения, которым жидкость подвергается в узких зазорах между

элементами ротора и статора. Для хитозанов с относительно высокой СД (0,80÷0,90) обработка в аппарате, как правило, вызывает снижение вязкости растворов и повышение плотности упаковки макромолекул в пленках, сформованных из этих растворов [7]. Иная картина наблюдается при обработке растворов хитозанов с низкой СДА (<0,70). Кривые течения, представленные на рис. 1, иллюстрируют различный отклик использованных растворов хитозанов XT1 и XT2 на механическое воздействие. Если обработка раствора XT1 приводит к снижению его структурированности (рис. 1, кр. 1 и 1а), то в случае раствора ХТ2 увеличение угла наклона кривой течения свидетельствует об увеличении структурной составляющей вязкости и снижении текучести. Это, по-видимо-му, можно объяснить реализацией гидрофобных взаимодействий между остаточными N-ацетилглюкозаминными участками макромолекул в условиях действия кавитации и сдвиговых напряжений. Ограничение подвижности макромолекул должно приводить к образованию более рыхлой структуры пленок, образующихся из механически активированных растворов при высыхании.

lg η, Πa·c



Рис. 1. Кривые течения исходных(1,2) и механически обработанных в РИА (1А, 2А) растворов хитозана XT1(1,1А) и XT2 (2,2A) Fig. 1. Flow curves of initial (1,2) and mechanically treatmented

in RIA (1A, 2A) chitosan solutions XT1(1,1A) and XT2 (2,2A)

Исходные и механически обработанные растворы хитозанов были использованы для получения аппликаций. На рис. 2 приведены кинетические кривые выхода лидокаина в водную среду из волокнисто-хитозановых аппликаций. Эффект пролонгации оценивали по времени высвобождения 85% лекарственного препарата, нанесенного на материал (горизонтальная пунктирная линия). Коэффициент пролонгации рассчитывали как отношение времени выхода 85% ЛП из аппретированного образца к времени выхода такого же количества ЛП из волокнистого материала без аппрета [8]. Полученные данные приведены в таблице.



Рис. 2. Кинетические кривые десорбции лидокаина из хитозан-волокнистых аппликаций, номера соответствуют аппретам, приведенным в таблице



Из данных, приведенных в таблице, следует, что для одних и тех же пар хитозан - волокнистый материал время высвобождения ЛП больше в случае аппретирования методом пропитки. Этот экспериментальный материал позволяет сделать вывод об армирующем действии волокнистой основы, инкорпорированной в полимерную пленку при плюсовании (пропускании между сдавливающими валами). Об армирующем действии волокнистой основы свидетельствует и тот факт, что более растворимый образец ХТ1, нанесенный методом пропитки, в водной среде (при гидромодуле М=6) сильно набухает, но схода полимера не происходит. При аппретировании методом поверхностного нанесения из-за высокой вязкости растворов хитозана полимерная пленка большей частью остается на поверхности материала. Для образцов, аппретированных методом поверхностного нанесения хитозаном с высокой степенью деацетилирования (XT1), при испытаниях получен большой сход полимера в водную среду, поэтому данные по скорости десорбции препаратов в таблице не приведены.

Из данных таблицы следует, что скорость высвобождения ЛП из волокнисто-полимерных аппликаций определяется как структурой полимерной составляющей, так и природой волокнообразующего полимера. В случае аппретирования методом пропитки волокна нетканого материала играют роль дисперсного наполнителя. Ранее нами было показано, что влияние дисперсного наполнителя на структуру хитозановой матрицы в значительной мере определяется зарядом его поверхности [9]. Волокнистая основа с более высоким содержанием целлюлозных компонентов (HM2) обеспечивает более продолжительное удерживание препаратов. Это связано с тем, что в водной среде поверхность целлюлозных волокон заряжена отрицательно. Хитозан при набухании в воде является поликатионом ( $\zeta$ =26-38мВ.). За счет электростатического взаимодействия полимерная сетка хитозана уплотняется, снижается степень набухания материала в целом и, соответственно, снижается скорость десорбции препарата. Менее гидрофильный хитозан с низкой степенью деацетилирования без механической активации обеспечивает более высокий эффект пролонгации, чем хитозан с большей степенью деацетилирования.

Таблица

| a  | <i>ie.</i> Desorption rate of    | ndoca | ine from app | lications based of | i flax-containing  | non-wo | ven materials an           | a cnitos | 58 |
|----|----------------------------------|-------|--------------|--------------------|--------------------|--------|----------------------------|----------|----|
|    | HM №                             | Ma    | 2 Хитозан    | Обработка в<br>РИА | Пропитка           |        | Поверхностное<br>нанесение |          |    |
|    |                                  | JN⊵   |              |                    | Время<br>десорбции | Кпр    | Время<br>десорбции         | Кпр      |    |
|    |                                  | 1     | Беза         | аппрета            | 0,8                | _      | 0,8                        | -        | l  |
|    | Лен – 50%,<br>Вискоза – 50%      | 2     | - XT1        | _                  | 8                  | 8,8    | -                          | -        | l  |
| ]] |                                  | 3     |              | +                  | 9,5                | 11,9   | -                          | -        | l  |
|    |                                  | 4     | XT2          | _                  | 11                 | 13,8   | 7                          | 8,8      | l  |
|    |                                  | 5     |              | +                  | 7,2                | 9      | 5,2                        | 6,5      | l  |
|    | Лен – 30%,<br>Полипропилен – 70% | 6     | Беза         | аппрета            | 0,6                | -      | 0,6                        | -        | l  |
|    |                                  | 7     | XT1          | _                  | 4,5                | 7,5    | -                          | -        | l  |
|    |                                  | 8     |              | +                  | 6,0                | 10     | -                          | -        | l  |
|    |                                  | 9     | VT2          | _                  | 8                  | 13     | 6,5                        | 11       | l  |
|    |                                  | 10    | A12          | +                  | 5,5                | 9,2    | 4,0                        | 6,6      | J  |

Скорость десорбции лидокаина из аппликаций на основе льносодержащих нетканых материалов и хитозана *Table*. Desorption rate of lidocaine from applications based on flax-containing non-woven materials and chitosan

Эффект механической активации по-разному проявляется для высоко- и низкодеацетилированных хитозанов. В случае хитозанов с высокой степенью деацетилирования (XT1) механическая обработка вызывает усиление эффекта пролонгации, т.е. замедление процесса высвобождения растворимого лекарственного препарата из пленки аппрета. Это связано с тем, что повышение структурной однородности раствора в результате его механической активации создает условия для более плотной упаковки макромолекул в пленке, образующейся из него при высыхании [7]. В случае хитозана с низкой степенью деацетилирования (XT2) активация обусловливает механоинициируемую гидрофобную сшивку за счет агрегации остаточных хитиновых фрагментов. При этом образуется более рыхлая полимерная сетка, что является причиной увеличения скорости десорбции введенного препарата.

Количество вводимого в аппрет лекарственного препарата и скорость его высвобождения при повторном набухании материала при увлажнении в каждом конкретном случае определяются медицинскими нормами. В работе продемонстрированы приемы регулирования транспортных свойств аппликаций, достигаемого подбором соответствующей волокнистой основы, характеристик хитозанов, выбранных для аппретирования, и варьированием параметров механо-акустического воздействия.

## выводы

Установлено, что волокнисто-хитозановые матрицы, полученные методом пропитки под давлением, обеспечивают более длительное высвобождение лекарственного препарата по сравнению с матрицами, полученными методом поверхностного нанесения.

Продемонстрирована возможность регулирования транспортных свойств волокнистохитозановых матриц за счет использования механической активации исходных растворов хитозана в роторно-импульсном аппарате.

Показано, что использование волокнистых основ с более высоким содержанием целлюлозной составляющей обеспечивает больший эффект пролонгации выхода лекарственного препарата из волокнисто-хитозановых матриц.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Олтаржевская Н.Д., Коровина М.А., Савилова Л.Б. // Рос. хим.ж. 2002. Т. XLVI. № 1. С. 133-141; Oltarzhevskaya N.D., Korovina М.А., Savilova L.B. // Ross. Khim. Zhurn. 2002. V. XLVI. N 1. P 133-141 (in Russian).

- Brown M.B., Traynor M.J., Martin G.P., Marc S.A, Gary G.T; Akomeah P.E, Franklin N.S // Methods. Mol. Biol. 2008. V. 437. P. 119–139;
- Кулиш Е.И., Кузина Л.Г., Чудин А.Г., Мударисова Р.Х., Колесов С.В., Монаков Ю.Б. // ЖПХ. 2007. Т. 80. Вып. 5. С. 832-835; Kulish E.I., Kuzina L.G., Chudin A.G., Mudarisova
  - **R.Kh., Kolesov S.V., Monakov Yu.B.** // Journal of Applied Chemistry. 2007. V. 80. N 5. P. 810-812.
- Кулиш Е.И., Чернова В.В., Колесов С.В. // Материаловедение. 2008. № 11. С. 32-36;
   Kulish E.I., Chernova V.V., Kolesov S.V. // Materialovedenie. 2008. № 11. С. 32-36 (in Russian).
- Mi F.L., Shyu S.S., Wu Y.B., Lee ST, Shyong I.Y, Huang R.N. // J. Biomater. 2001. V. 22. N 2. P. 165–173 (in Russian).
- Матер. 8-10 Междунар. конф. «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». М: ВНИРО. 2006-2010 гг; Proceedings. of 8-10 Int. Konf. «Modern prospects in study of chitin and chitosan». M.: VNIRO. 2006-2010 (in Russian).
- Корнилова Н.А., Липатова И.М. // ЖПХ. 2010. Т. 83. Вып. 1. С. 142-147; Kornilova N.A., Lipatova I.M. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2010. V. 83. N 1. P. 142-147 (in Russian).
- Корнилова Н.А., Липатова И.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 53. Вып. 4. С. 90-94;
   Kornilova N.A., Lipatova I.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 53. №.4. Р. 90-94;
- Мезина Е.А., Липатова И.М. // ЖПХ. 2012. Т. 85. Вып. 7. С. 1090-1094.; Mezina E.A., Lipatova I.M. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2012.

Mezina E.A., Lipatova I.M. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2012. V. 85. N 7. P. 1090-1094 (in Russian).

УДК 662.612

# Г.А. Зуева\*, В.А. Падохин\*\*, Г.Н. Кокурина\*

# СТРУКТУРНАЯ МОДЕЛЬ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ НЕОГРАНИЧЕННОГО ЦИЛИНДРА

(\*Ивановский государственный химико-технологический университет, \*\*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН) e-mail: zueva\_galina15@mail.ru

На основе решения в области изображений по Лапласу задачи теплопроводности неограниченного цилиндра при граничных условиях третьего рода разработана структурная модель теплообмена, представляющая собой визуализацию взаимодействия и преобразования тепловых потоков, как на границе, так и внутри цилиндра и позволяющая провести идентификацию теплофизических параметров.

**Ключевые слова:** теплопроводность, неограниченный цилиндр, системно-структурный подход, структурная модель теплообмена

В настоящее время системно-структурный подход находит все более широкое применение для анализа теплообменных процессов в твердых телах различной формы, а также для идентификации теплофизических параметров и тепловых воздействий [1, 2]. Это связано с тем, что непосредственное использование решений дифференциальных уравнений теплопроводности, записанных в области оригиналов, не позволяет с высокой эффективностью решать целый ряд важных для современной инженерной практики задач. К числу таких задач можно, в частности, отнести: проектирование сложных информационно-измерительных систем, включающих объекты разной физической природы, синтез тепловых систем с заранее заданными законами формирования температурных полей; разработку нестационарных методов теплофизических измерений; управление процессом теплопроводности и др. В соответствии с методологией системно-структурного подхода решение задач теплообмена рассматривают как некую сложную систему, представленную в виде структурной схемы. Элементы схемы - математические операторы (передаточные функции), которые устанавливают формальные правила преобразования тепловых, механических и других воздействий на объект в порождаемую ими реакцию. Следует особо подчеркнуть, что в рассматриваемом варианте системного подхода решения задач ищут в пространстве изображений по Лапласу, поэтому соответствующие математические выражения нетрудно преобразовать в более простые, в сравнении с оригиналами, зачастую только алгебраические формы. Вследствие линейности преобразования проводимые операции в процессе построения схемы сохраняют наглядность и ясный физический смысл. Ранее, данный подход был успешно применен нами при построении структурной математической модели транспорта теплоты в солнечных коллекторах [3, 4] и для описания теплообмена в полом цилиндре [5]. Построим далее структурную модель одномерной нестационарной задачи теплопроводности для сплошного неограниченного цилиндра, обменивающегося теплотой с окружающей средой по закону Ньютона.

Физическая модель задачи представлена на рис. 1. До некоторого момента времени неограниченный цилиндр с радиусом R находится в тепловом равновесии с окружающей средой, температура которой постоянна и равна  $\theta_0$ . Распределение температуры по радиусу цилиндра равномерное, и температура во всех его точках  $t_0=\theta_0$ . В момент времени  $\tau=0$  цилиндр приводится в соприкосновение с окружающей средой, имеющей постоянную во времени температуру  $\theta$ ; при этом температура окружающей среды выше температуры цилиндра ( $\theta > t_0$ ). Цилиндр со временем прогревается за счет конвективного теплового потока, поступающего на его боковую поверхность.





Математическая постановка задачи:

$$\frac{\partial t(r,\tau)}{\partial \tau} = a \left( \frac{\partial^2 t(r,\tau)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial t(r,\tau)}{\partial r} \right), \ 0 < r < R, \tau > 0; (1)$$

t

начальное условие

$$(r,0) = t_0;$$
 (2)

в центре цилиндра

$$\frac{\partial t(0,\tau)}{\partial r} = 0; \quad t(0,\tau) \neq \infty; \tag{3}$$

на поверхности цилиндра

$$\lambda \frac{\partial t(R,\tau)}{\partial r} = \alpha (\theta - t(R,\tau)) \cdot$$
(4)

Требуется найти распределение температуры в цилиндре  $t(r, \tau)$  при  $\tau > 0, 0 < r < R$ . Для решения краевой задачи теплопроводности (1-4) применим операционный метод [6,7]. Представим температуры в виде сумм

$$\begin{split} t(r,\tau) &= \Delta t(r,\tau) + t_0; \\ \theta &= \Delta \theta + t_0. \end{split}$$

Тогда в изображениях по Лапласу приращения температур примут вид

$$\overline{\Delta t}(r,s) = \overline{t}(r,s) - \frac{t_0}{s};$$
$$\frac{\Delta \theta}{s} = \frac{\theta}{s} - \frac{t_0}{s}.$$

Здесь применили преобразование по Лапласу по временной переменной ( $\tau \rightarrow s$ ):

$$\mathbf{L}[t(r,\tau)] = \Delta \bar{t}(r,s) ;$$

$$\mathrm{L}\!\left[\theta\right]\!=\!\frac{\theta}{s}.$$

Тогда L-изображение формулировки задачи (1-4) принимает вид:

$$s\Delta \bar{t}(r,s) = a \left( \frac{\partial^2 \Delta \bar{t}(r,s)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial \Delta \bar{t}(r,s)}{\partial r} \right); \quad (5)$$

$$\frac{\partial \Delta t(0,s)}{\partial r} = 0; \tag{6}$$

$$\lambda \frac{\partial \Delta \bar{t}(R,s)}{\partial r} = \alpha \left( \frac{\theta}{s} - \Delta \bar{t}(R,s) \right). \tag{7}$$

Общим решением для L-изображения изменения температуры является выражение

$$\Delta \bar{t}(r,s) = \frac{\alpha \frac{\sigma}{s}}{\alpha I_0\left(\frac{\sqrt{s}}{a}R\right) + \lambda I_1\left(\frac{\sqrt{s}}{a}R\right)\frac{\sqrt{s}}{a}} I_0\left(\frac{\sqrt{s}}{a}r\right). (8)$$

Здесь  $I_0(z)$  – функция Бесселя первого рода порядка 0;  $I_1(z)$  – функция Бесселя первого рода порядка 1.

Пользуясь формальными правилами преобразования структурных схем, можно выражение для  $\Delta t(r,s)$  представить в виде схемы, отражающей структуру дифференциального уравнения, решенного относительно изображения температуры. Однако таким путем не всегда удается быстро составить схему, наилучшим образом отражающую структуру переноса теплоты в теле, т.е. включающую в себя такие звенья, входные и выходные величины, которые имели бы ясный физический смысл (и могли бы быть измерены). Для достижения последнего примем во внимание, что общим решением для L-изображения приращения температуры является выражение:

$$\Delta \bar{t}(r,s) = AI_0\left(\sqrt{\frac{s}{a}}r\right),\tag{9}$$

где *А* – некоторая постоянная, которую требуется найти.

Очевидно, что на поверхности цилиндра

$$\Delta \tilde{t}(R,s) = A I_0 \left( \sqrt{\frac{s}{a}} R \right)$$
.  
Отсюда:  
 $A = \frac{\Delta \tilde{t}(R,s)}{I_0 \left( \sqrt{\frac{s}{a}} R \right)}$ . (10)

Кроме того, примем во внимание, что  $\alpha \Delta \theta / s$  – приращение изображения составляющей конвективного теплового потока, воспринимаемого поверхностью цилиндра (r = R), вследствие изменения изображения температуры окружающей среды на величину  $\Delta \theta / s$ ;  $\alpha \Delta t(R, s)$  – приращение изображения составляющей конвективного теплового потока, воспринимаемого поверхностью цилиндра (r = R), вследствие изменения изображения составляющей конвективного теплового потока, воспринимаемого поверхностью цилиндра (r = R), вследствие изменения изображения ее температуры на величину  $\Delta t(R,s)$ ;  $\alpha \left(\frac{\Delta \theta}{s} - \Delta t(R,s)\right) = \Delta q_{\alpha}(s)$  – полное приращение изображения конвективного теплового потока, воспринимаемого поверхностью цилиндра;

 $-\lambda \frac{\partial \Delta t(R,s)}{\partial r}\Big|_{r=R} = \Delta q_{\lambda}(R,s)$  — приращение изображения теплового потока, проходящего через по-

жения теплового потока, проходящего через поверхность r = R внутрь цилиндра, обусловленного теплопроводностью.

На основе уравнения баланса тепловых потоков на поверхности цилиндра имеем  $\Delta q_{\lambda}(R, s) = \Delta q_{\alpha}(s)$ . L-изображение граничного условия (4) есть выражение (7).

Воспользуемся далее общим решением (9) и подставим его в граничное условие (7):

$$\alpha \left( \frac{\theta}{s} - AI_0\left(\sqrt{\frac{s}{a}R}\right) \right) = -\lambda A \sqrt{\frac{s}{a}} I_1\left(\sqrt{\frac{s}{a}R}\right)$$

Выразим отсюда коэффициент А:

$$A = \frac{\alpha \frac{\Delta \theta}{s}}{\alpha I_0 \left(\sqrt{\frac{s}{a}R}\right) + \lambda I_1 \left(\sqrt{\frac{s}{a}R}\right) \sqrt{\frac{s}{a}}}$$
(11)

Заметим, что подставив (11) в (9), получим решение задачи в изображения по Лапласу (8). Выразим  $\Delta t(R,s)$  – температуру на поверхности цилиндра, положив в (8) r=R

$$\Delta \bar{t}(R,s) = \frac{\alpha \frac{\Delta \theta}{s}}{\alpha + \lambda \sqrt{\frac{s}{a}} \frac{I_1\left(\sqrt{\frac{s}{a}R}\right)}{I_0\left(\sqrt{\frac{s}{a}R}\right)}}$$
(12)

Затем выразим температуру  $\Delta t(r,s)$  через  $\Delta t(R,s)$ , используя общее решение

$$\Delta \bar{t}(r,s) = AI_0 \left( \sqrt{\frac{s}{a}} r \right).$$
(13)

Подставим выражение для *A* из (10) в решение (9). Тогда

$$\Delta \bar{t}(r,s) = \frac{\Delta \bar{t}(R,s)}{I_0\left(\sqrt{\frac{s}{a}R}\right)} I_0\left(\sqrt{\frac{s}{a}r}\right).$$
(14)

Запишем выражение для градиента температур

$$grad \Delta t(r,s) = \frac{\partial}{\partial r} \Delta t(r,s) =$$
$$= \Delta t(r,s) \sqrt{\frac{s}{a}} \frac{I_1\left(\sqrt{\frac{s}{a}r}\right)}{I_0\left(\sqrt{\frac{s}{a}R}\right)}.$$
(15)

Запишем выражение для теплового потока

$$q_{\lambda}(r,s) = -\lambda grad \Delta t(r,s) = -\lambda \Delta t(r,s) \sqrt{\frac{s}{a}} \frac{I_1\left(\sqrt{\frac{s}{a}}r\right)}{I_0\left(\sqrt{\frac{s}{a}}R\right)}.$$

Теперь на основе полученных выражений для  $\Delta t(R,s)$ ,  $\Delta t(r,s)$ ,  $grad \Delta t(r,s)$ ,  $q_{\lambda}(r,s)$  можно составить структурную схему (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что структурная схема включает в себя такие звенья, входную и выходную величины, которые имеют физический смысл (и могут быть измерены). В данном случае входной величиной является  $\alpha \Delta \theta/s$  – приращение изображения составляющей конвективного теплового потока, воспринимаемого поверхностью цилиндра от теплоносителя при изменении его температуры на  $\Delta \theta/s$ .

Структурная схема отражает важное свойство конвективного теплообмена – взаимосвязь явлений переноса теплоты на границе окружающая среда – цилиндр и в самом цилиндре. На схеме наглядно видно, что формирование температуры  $\Delta t(R,s)$  поверхности цилиндра зависит не только от коэффициента теплоотдачи  $\alpha$ , но и от коэффициента тепловой активности  $\lambda/\alpha^{1/2}$ . Появление замкнутого контура, включающего выражение (-  $\alpha$ ) и образующего обратную связь, отражает в терминах структурной схемы физический смысл граничного условия третьего рода. Чем выше температура поверхности, тем меньше конвективный поток, поступающий на эту поверхность, т.к. он пропорционален разности  $\theta - t(R, \tau)$ . Заметим также, что температура  $\Delta t(R,s)$  является промежуточным звеном для формирования температуры  $\Delta t(r,s)$  внутри цилиндра. Используя указанные промежуточные координаты и выражение

$$\Delta q(s) = -\lambda \frac{\partial \Delta t(R,s)}{\partial r}$$

можно построить структурную схему приращения изображения конвективного потока, воспринимаемого поверхностью цилиндра.

Составленная схема является математической моделью, описывающей, по сути дела, структуру транспорта информации о переносе теплоты в неограниченном цилиндрическом теле (в соответствии с заданными краевыми условиями). Как уже было указано выше, она удобна для получения такой информации о реальном объекте, которую невозможно или затруднительно получить с помощью математической модели, записанной в области оригиналов.

Одним из наиболее важных для практики

приложений системно - структурного описания нестационарного переноса теплоты является создание на его основе идентификационных методов «конструирования» информационно - измерительных систем и, в частности, методов идентификации теплофизических свойств веществ. Так с помощью структурной модели, разработанной в данной работе, по результатам измерения приращения температуры поверхности цилиндра  $\Delta t(R,s)$  можно провести идентификацию коэффициента теплоотдачи α от окружающей среды к поверхности цилиндра. Правильно поставив температурный эксперимент, нетрудно построить квадратичный функционал, представляющий собой разность измеренной и полученной по математической модели температуры поверхности цилиндра. Значение коэффициента α может быть найдено из условия минимума среднеквадратичного функционала.



Рис. 2. Структурная схема переноса теплоты в неограниченном цилиндре Fig. 2. The structural scheme of heat transfer in an unlimited cylinder

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РФФИ (проект 12-08-00737-а).

### ОБОЗНАЧЕНИЯ

a – коэффициент температуропроводности, м<sup>2</sup>/с;

- с теплоемкость цилиндра, Дж/(кг·К);
- q удельный тепловой поток, Дж/(с·м<sup>2</sup>);
- *R* радиус цилиндра, м;
- *г* текущий радиус цилиндра, м;
- $t(r,\tau)$  поле температур цилиндра, К;

τ− время, с;

 $\alpha$  – коэффициент теплоотдачи, Вт/(м<sup>2</sup>·K);

 $\theta$  – температура окружающей среды, К;

 $\lambda$  – коэффициент теплопроводности цилиндра, Bt/(м·K).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Шашков Л.Г. Системно-структурный анализ процесса теплообмена и его приложения. М.: Энергоатомиздат. 1983. 279 с.;

**Shashkov L.G.** System structural analysis of heat exchanging process and its applications. M.: Energoatomizdat. 1983. 279 p. (in Russian).

2. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Липатов Л.Н. Системный анализ процессов химической технологии. Статистические методы идентификации объектов химической технологии. М.: Наука. 1982. 344 с.;

**Kafarov V.V., Dorokhov I.N. Lipatov L.N.** System analysis of processes of chemical technology. Statistical methods of chemical technology objects identification. M: Nauka. 1982. 344 p. (in Russian).

- Зуева Г.А., Лукьянчикова Н.В., Падохин В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 5. С. 95-99;
   Zueva G.A., Lukyanchikova N.V., Padokhin V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 5. P. 95-99 (in Russian).
- 4. Зуева Г.А., Магера Я. // ТОХТ. 2001. Т. 35. № 6. С. 643-647;

**Zueva G. A., Magera Ya**. // Theor. Osnovy Khim. Tekhnologii. 2001. V. 35. N 6. P. 643-647 (in Russian).

 Зуева Г.А., Лукьянчикова Н.В., Падохин В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 5. С. 95-99;

Zueva G.A., Lukyanchikova N.V., Padokhin V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 5. P. 95-99 (Russian).

- Карташов Э.М. Аналитические методы теории теплопроводности твердых тел. М.: Наука. 415 с.; Kartashov E.M. Analytical methods of the solid heat conduction theory. M.: Nauka. 1985. 415 p. (in Russian).
- Федосов С.В. Тепломассоперенос в технологических процессах строительной индустрии. / Под ред. С.В. Федосова. Иваново: ИПК «ПресСто». 2010. 364 с.; Fedosov S.V. Heat and mass transfer in technological processes of construction industry. / Ed. S.V. Fedosov. Ivanovo: IPK "PresSto". 2010. 364 p. (in Russian).

УДК 677.016.253

# С.П. Рудобашта\*, М.К. Кошелева\*\*, К.Э. Разумеев\*\*, А.В. Пичугин\*\*

### РАСЧЕТ ПРОЦЕССА СУШКИ ГРАНУЛ ПОЛИКАПРОАМИДА

(\*Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина, \*\*Московский государственный университет дизайна и технологии) e-mail: oxtpaxt@yandex.ru

Рассмотрены факторы, влияющие на интенсивность сушки гранул поликапроамида. Показано, что кинетика сушки этого материала лимитируется внутренним диффузионным сопротивлением. Получены данные по коэффициенту массопроводности гранул поликапроамида. Рассмотрена зональная методика расчета процесса его сушки применительно к аппарату с псевдоожиженным слоем. Даны пример расчета аппарата и рекомендации по аппаратурно-технологическому оформлению процесса.

Ключевые слова: сушка, кинетика, массопроводность, зональный метод, псевдоожиженный слой, поликапроамид

В зависимости от соотношения внешнего и внутреннего диффузионных сопротивлений при массообмене в системе с твердой фазой, характеризующегося величиной числа  $Bi_m$ , могут наблюдаться следующие случаи: процесс полностью контролируется массопроводностью ( $C_n = C_p$ ); скорость процесса определяется внешней диффузией, а величина коэффициента массопроводности не оказывает на нее сколько-нибудь существенного влияния  $(C_c \cong C_n \cong \overline{C})$ ; кинетика процесса находится в промежуточной области и зависит от закономерностей как внутреннего, так и внешнего массопереноса  $(C_n \neq \overline{C} \neq C_n)$ .

В [1] предложена методика обоснованного отношения кинетики процесса к одному из пере-

численных выше вариантов. Ориентировочно можно считать задачу внутренней – если  $\text{Bi}_m > 100$ , внешней при  $\text{Bi}_m < 0,1$  и переходной для  $\text{Bi}_m \in [0, 1, 100]$ .

Очевидно, что выбор типа аппарата, путей интенсификации процесса и метода его кинетического расчета следует проводить с учетом кинетического режима сушки (внешняя задача, внутренняя или переходная). При этом факторами, определяющими скорость процесса, помимо средней движущей силы, которая зависит от степени продольного перемешивания фаз в аппарате, являются: для внешней задачи – коэффициент массоотдачи  $\beta_c$ ; для внутренней задачи – коэффициент массопроводности k; для переходной задачи – коэффициент массоотдачи  $\beta_c$  и коэффициент массопроводности k.

Ниже рассматривается кинетический режим сушки гранул поликапроамида (ПКА) в непрерывно действующем аппарате с псевдоожиженным слоем, особенности расчета этого процесса и возможности его интенсификации. В промышленности осуществляют сушку не только гранул ПКА, но и волокон из этого материала [2], для анализа и расчета этого процесса также необходимы данные по коэффициенту массопроводности.

Сушка гранул ПКА в промышленности во многих случаях осуществляется в вакуумгребковых сушилках (продолжительностью до 40 часов). Возможна сушка при атмосферном давлении в токе инертного газа-носителя в плотном, псевдоожиженном или виброкипящем слоях. Технология получения полиамидов совершенствуется [3, 4], причем в новых технологиях предусматривается сушка этих материалов в псевдоожиженном слое. Переход от плотного к псевдоожиженному или виброкипящему слоям приводит к значительной интенсификации процесса в том случае, когда в кинетическом отношении задача является внешней или переходной. Для внутренней задачи повышение скорости процесса при приведении слоя материала во взвешенное состояние возможно только за счет увеличения поверхности массообмена. В связи с изложенным изучалось соотношение внешнего и внутреннего диффузионных сопротивлений при сушке гранул ПКА и тем самым оценивалась возможность применения псевдоожиженного или виброкипящего слоев для интенсификации этого процесса. Как отмечалось, соотношение указанных сопротивлений определяется величиной числа Ві<sub>т</sub>, получаемого из граничного условия задачи массопроводности:

 $-k \rho_0 (\partial c / \partial n) = \beta_c (C_{c,n} - C_c) = (\beta_c / A_{p,n}) (C_{p,n} - C_p), (1)$ где  $A_{pn} = C_{pn} / C_{cn}$  – коэффициент распределения для

концентрации  $C_{cn}$ ;  $A_{pn}$  – коэффициент распределения для концентрации  $C_c$ ;  $C'_p = (A_{pn}/A_p)C_p$  – модифицированная равновесная концентрация [1]. Задача тем больше сдвигается в область внешней диффузии, чем меньше коэффициент массоотдачи  $\beta_c$ , поэтому анализ значения числа  $Bi_m$  проводился для скоростей газа, соответствующих началу псевдоожижения, при котором в условиях псевдоожижения коэффициент массоотдачи имеет минимальное значение.

Для оценки кинетического режима по числу Bi<sub>m</sub> и расчета внутридиффузионной и смешаннодиффузионной кинетики необходимо знать коэффициент массопроводности к. Коэффициент массопроводности ПКА определяли зональным методом [1]. Для этого, в соответствии с методикой, снимали кривые сушки образцов - цилиндрических жилок поликапроамида, экстрагированного от низкомолекулярных соединений, диаметром  $2R = 2,75 \times 10^{-3}$  м и длиной 0.04 м при различных температурах среды (воздуха) и скоростях ее движения, исключающих внешнее диффузионное сопротивление (в опытах v = 25 м/с). Исследования проводили на установке, описанной в [5]. Она представляла собой термостат, оснащенный воздуходувкой для обдува исследуемых образцов воздухом с необходимой скоростью. Воздух рециркулировал в термостате и осушался, обдувая расположенные в нем кюветы с адсорбентом (силикагелем). Изменение веса образца отслеживали с помощью кварцевой пружины (весы Мак Бена-Бакра), к которой он был подвешен, и катетометра. Погрешность взвешивания составляла 10<sup>-5</sup> мг.

В результате экспериментов получали кривые сушки, показанные на рис. 1, из которых видно, что осушенный в термостате воздух позволял высушивать образцы практически до нулевой влажности и, следовательно, равновесное влагосодержание материала при вычислении конечного влагосодержания Е можно было принять равным нулю. В опытах реализовывался внутренний кинетический режим сушки, которому соответствует условие Ві<sub>*m*</sub>→∞. Об этом можно было судить по тому, что двукратное увеличение скорости сушильного агента не влияло на кривую сушки. Из полученных кривых сушки зональным методом рассчитывали концентрационные зависимости коэффициента массопроводности. Для этого анализируемую кривую сушки разбивали на ряд концентрационных зон, для каждой из которых рассчитывали значение коэффициента массопроводности  $k_i$  по уравнению:

$$k_i = \left( R^2 / \tau_i \, \mu_i^2 \right) \ln \left( \mathbf{B}_i / \overline{E}_i \right), \tag{2}$$

где для цилиндра при Ві<sub>*m*</sub> $\rightarrow \infty$ :  $\mu_i$ =2,4048 – первый

корень характеристического уравнения решения задачи массопроводности;  $B_{i=1} = 0,6917$  и  $B_{i>1} = 1$  [1].



Рис. 1. Кривые сушки образцов ПКА: • - t = 700 °C; ○ t = 900 °C; ■ - t = 1000 °C; □ - t = 1100 °C; ▲ - t = 1300 °C; ◊ - t = 1500 °C Fig. 1. Curves of drying samples PCA: • - t = 700 °C; ○ t = 900 °C; ■ - t = 1000 °C; □ - t = 1100 °C; ▲ - t = 1300 °C; ◊ - t = 1500 °C

Полученные концентрационные зависимости коэффициента массопроводности  $k=f(u)_t$  приведены на рис. 2. Их рассмотрение показывает, что они имеют типичный для полимерных материалов вид [6]. Величина коэффициента массопроводности в значительной степени зависит от влагосодержания и температуры материала. Низкие значения коэффициентов массопроводности подтверждают тот факт, что перенос влаги в ПКА осуществляется не по системе пор, а путем молекулярной диффузии в матрице полимера.

Полученные данные по коэффициентам массопроводности были использованы для оценки кинетического режима процесса сушки ПКА – по величине числа  $\text{Bi}_m = (\beta_c R)/(A_{\text{pn}}\rho_0 k)$ . Рассчитаны значения числа  $\text{Bi}_m$  для процесса сушки ПКА, высушиваемого в неподвижном продуваемом слое при скоростях, соответствующих началу псевдоожижения. Коэффициенты массоотдачи  $\beta_c$  находили по уравнению для неподвижного слоя [1]:

$$Sh = 2,2Re^{0.5}Sc^{0.33}$$
 (3)

Размер гранул принимали равным  $d_3=2\cdot10^{-3}$  м (такие образцы высушиваются на практике). Коэффициент распределения  $A_{\rm p.n}$  считали равным коэффициенту распределения  $A_{\rm p}$  (поскольку в области температур сушильного агента, для которых проводился расчет ( $t_c$ =100°С и  $t_c$ =150°С) и его относительной влажности при этих температурах ( $\phi < 3\%$ ) равновесная зависимость  $u_p = f(\phi)$  линейна) и вычисляли по данным о концентрационном равновесии ПКА при сушке, приведенным в [8].



Рис. 2. Зависимость k = f(C) и t = const при сушке ПКА: 1 - t = 700 °C; 2 - 900 °C; 3 - 1100 °C; 4 - 1300 °C; 5 - t = 1500 °CFig. 2. Dependence k = f(C) and t = const at drying PCA: 1 - t = 700 °C; 2 - 900 °C; 3 - 1100 °C; 4 - 1300 °C; 5 - t = 1500 °C

Было найдено, что при скорости сушильного агента 0,3 м/с в расчете на полное сечение аппарата и температуре сушильного агента  $t_{\rm c}$  = 100°С:  $\beta_c = 0,181$  м/с; а при температуре  $t_c =$ 150°С: β<sub>c</sub> = 0,203 м/с. В [1] показано, что вследствие крайне медленной сушки полимеров от внутренней влаги температура гранул полимера практически равна температуре сушильного агента в каждом сечении аппарата, поэтому значения коэффициента массопроводности при вычислении числа Bi<sub>m</sub> брали при t<sub>c</sub>. Изменение числа Bi<sub>m</sub> в процессе сушки гранул ПКА в псевдоожиженном слое показано на рис. 3, из которого видно, что его значение в интервале указанных температур составляет  $10^3 \div 10^4$ . Это свидетельствует о том, что данная задача кинетики является чисто внутренней. Величина числа Bi<sub>m</sub> увеличивается с уменьшением влажности материала вследствие значительного уменьшения коэффициента массопроводности в процессе сушки (рис. 3). Повышение температуры приводит к некоторому возрастанию числа Bi<sub>m</sub>, несмотря на увеличение коэффициента массопроводности k, что объясняется

одновременным уменьшением коэффициента  $A_{p,n}$ , влияние которого на значение  $Bi_m$  в данном случае превалирует над таковым со стороны коэффициента массопроводности.



Рис. 3. Зависимость числа  $Bi_m$  от влагосодержания при сушке поликапроамида: 1 – t<sub>c</sub> = 1000 °C; 2 – t<sub>c</sub> = 1500 °C

Fig. 3. Dependence of  $Bi_m$  number on moisture content at drying polycaproamide:  $1 - t_c = 1000$  °C;  $2 - t_c = 1500$  °C

Анализ проделанных расчетов показывает, что активизация гидродинамического режима сушки ПКА приведением слоя гранул в псевдоожиженное или виброкипящее состояние интенсифицирует процесс только за счет увеличения поверхности массообмена (уменьшение экранировки поверхности гранул). Кроме того, при проведении процесса в этих условиях можно значительно повысить температуру, не допуская при этом слипания частиц вследствие местных перегревов и с учетом требований к качеству ПКА. При увеличении температуры от 90 до 150°С величина коэффициента массопроводности возрастает в 8 раз в интервале влагосодержаний полимера от 2 до 0,05%, что сокращает длительность процесса в 6 раз. При этом, как показывают расчеты, не следует создавать большие скорости движения сушильного агента, а устранение экранировки поверхности гранул и обеспечение более равномерного нагрева может достигаться при малых числах псевдоожижения или с помощью специальных ворошителей, установленных в неподвижном слое. Другим эффективным способом сокращения времени сушки поликапроамида является уменьшение размеров гранул, изменение их формы, целенаправленное воздействие на структуру материала, способствующее повышению коэффициента массопроводности, также является одним из возможных методов ускорения процесca [8].

Рассмотрим в качестве примера расчет сушилки с псевдоожиженным слоем для гранул ПКА. Исходные данные для расчета соответствуют данным работы [7], что дает возможность сравнить расчетную продолжительность сушки с экспериментальной. В [7] исследовали процесс сушки ПКА в аппаратах псевдоожиженного слоя трех типов: в периодически действующем аппарате, в непрерывно действующем односекционном аппарате и в непрерывно действующем трехсекционном аппарате. Для сравнения возьмем аппарат псевдоожиженного слоя периодического действия, в котором начальное влагосодержание материала  $\bar{C}_{\rm H} = 0,2135$  кг/(кг с.м.); конечное влагосодержание  $\bar{C}_{\kappa} = 0,0077$  кг/(кг с.м.); расход сушильного агента (воздуха – в.)  $L = 23,5 \cdot 10^{-3}$  кг/с; температура воздуха на входе в сушилку  $t_{c,H}$  = 150°С; начальное влагосодержание воздуха  $\bar{X}_{c \mu} = 0,0192 \ \kappa r/(\kappa r \ c.в.).$  Частицы материала – монодисперсные гранулы с эквивалентным диаметром  $d_3 = 1,96 \cdot 10^{-3}$  м. Из материального баланса находим  $\bar{X}_{\nu} = 0,0272$  кг/(кг с.в.).

В рассчитываемом аппарате все гранулы ПКА пребывают одинаковое время. Для условий работы сушилки (t<sub>с,н</sub> = 150°С, *ф*≈3%) можно без заметной погрешности считать  $C_{\rm p} \cong 0$  [9]. Из зависимостей коэффициентов массопроводности от влагосодержания ПКА видно, что задача массопроводности является существенно нелинейной, поэтому расчет кинетики проведем зональным методом, который предполагает постоянство параметров процесса в каждой зоне и ступенчатое их изменение при переходе от зоны к зоне. Диапазон влагосодержаний высушиваемого материала  $\bar{C}_{\mu} - \bar{C}_{\kappa}$  разбиваем на восемь концентрационных зон (таблица). Конечная концентрация первой зоны выбрана равной  $\bar{C}_{\kappa 1} = 0,14$  кг/(кг с.м.), исходя из того, что такое количество влаги способен поглотить материал. Влага, избыточная по отношению к  $\bar{C}_{\kappa 1}$ , является поверхностной и ее удаление происходит в периоде постоянной скорости сушки. Время, требующееся на ее испарение, рассчитываем по соотношению:

$$\tau_1 = \left(\bar{C}_{\scriptscriptstyle H.1} - \bar{C}_{\scriptscriptstyle \kappa.1} / \bar{N}\right),\tag{4}$$

где  $\bar{N} = (\beta_c \Delta C_{cp,1})/R_v \rho_0$  – скорость сушки в первом периоде, 1/с;  $\Delta C_{cp,1}$  – средняя движущая сила процесса по внешней фазе в первом периоде сушки, кг/м<sup>3</sup>;  $R_v = d_9$ , /6 – отношение объема сферической гранулы диаметром  $d_9$  к ее поверхности.

### Таблица

К расчёту кинетики сушки ПКА в псевдоожиженном слое

*Table.* Calculation of drying kinetics of PCA in a fluidized bed

| №<br>30-<br>ны | $ar{C}_{{}_{\mathrm{H}.i}} - ar{C}_{{}_{\mathrm{K}.i}},$ кг/(кг сух. м-ла) | $\overline{t}_{\mathrm{H},i} - \overline{t}_{\mathrm{K},i},$ °C | $k_i = \frac{\left(k_{\mathrm{H},i} + k_{\mathrm{K},i}\right)}{2},$ $\frac{1}{\mathrm{M}^2/\mathrm{c}}$ | τ <sub>i</sub> , c |
|----------------|--|---|---|--------------------|
| 1              | 0.2135-0.14  | 43.5–53.2   | 8   | 8                  |
| 2              | 0.14-0.12  | 53.2-67.8   | $0.8 \times 10^{-10}$   | 191                |
| 3              | 0.12-0.10  | 67.8–94.7   | 0.899×10 <sup>-10</sup>   | 197                |
| 4              | 0.10-0.08  | 94.7–111.9  | 0.985×10 <sup>-10</sup>   | 220                |
| 5              | 0.08-0.06  | 111.9-123.3   | $1.068 \times 10^{-10}$   | 264                |
| 6              | 0.06-0.04  | 123.3-130.6   | 1.225×10 <sup>-10</sup>   | 322                |
| 7              | 0.04-0.02  | 130.6-135.4   | $1.323 \times 10^{-10}$   | 512                |
| 8              | 0.02-0.007   | 135.4-137.0   | $1.34 \times 10^{-10}$  | 763                |

Коэффициент массоотдачи найдем по формуле [10]:

$$Sh = 0,23Re^{0.863}$$
 (5)

При скорости воздуха в аппарате, отнесенной к его полному сечению, v = 0,48 м/с коэффициент  $\beta_c$ , рассчитанный по уравнению (5), равен  $\beta_c = 0,098$  м/с.

Расчет времени сушки во второй и последующих зонах проведем по уравнению (6), определяя температуру материала по уравнениям (7) и (8):

$$\tau_i = \left( R^2 / k_i \, \mu_i^2 \right) \ln \left( \mathbf{B}_i / \overline{E}_i \right), \tag{6}$$

где для сферической частицы при условии Ві<sub>*m*</sub> $\rightarrow \infty$ , которое, как было показано выше, при сушке гранул ПКА выполняется, первый корень характеристического уравнения решения задачи массопроводности:  $\mu_i = \pi$ ; В<sub>*i*=1</sub>=0,6079 и В<sub>*i*>1</sub>=1 [1].

Изменение температуры материала в процессе сушки учитывали по уравнению, рекомендованному для условий сушки гранул ПКА в псевдоожиженном слое [7]:

$$\bar{t} = t_{c.u} - \left(\alpha T_{u}/22, 3\bar{C}_{u}\right) \left[1 + \exp(21, 6\bar{C})\right], \quad (7)$$

где  $\alpha$  – опытный коэффициент, зависящий от  $t_{c.н.}$ , определяемый по формуле:

$$\alpha = 0,00355 \exp(0,0195 t_{c.n})$$
<sup>(8)</sup>

Расчетные величины  $\tau_i$  по зонам приведены в таблице. Суммарное время сушки составляет  $\tau=2,47\cdot10^3$  с при опытном [7]  $\tau_{on}=2,15\cdot10^3$  с, что соответствует погрешности в 14,9%. Учитывая принятые допущения о характере движения фаз, а также то обстоятельство, что в наших экспериментах по изучению массопроводности и в опытах работы [7] по кинетике сушки слоя использовался материал разных промышленных партий, результат расчета следует считать приемлемым. Продолжительность сушки ПКА в первом периоде пренебрежительно мала по сравнению с общим временем сушки, т.е. стадией, лимитирующей процесс, является удаление внутренней влаги материала. Таким образом, проведенный расчет показывает, что методика расчета аппарата с псевдоожиженным слоем, основанная на использовании данных по коэффициенту массопроводности, обеспечивает достаточную для инженерной практики точность.

В непрерывно действующем аппарате псевдоожиженного слоя имеет место продольное перемешивание гранул ПКА в аппарате, что приводит к проскоку влажных гранул на выход аппарата. При глубокой их сушке перед переработкой в изделия на литьевых и шприцмашинах это недопустимо, т.к. повлечет за собой брак изделий. Поэтому, применяя при глубокой сушке гранул ПКА аппараты псевдоожиженного слоя, необходимо обеспечивать режим идеального вытеснения твердой фазы. Сделать это можно, выполняя аппарат лотковым или устанавливая продольные или поперечные секционирующие перегородки [6]. Как отмечено выше, поперечное секционирование было использовано, в частности, в [7].

### выводы

Сушку гранул поликапроамида от внутренней влаги в атмосферных сушилках в целях экономии энергозатрат целесообразно проводить, не прибегая к активным гидродинамическим режимам, поскольку процесс полностью контролируется внутренним массопереносом.

Полученные в работе значения коэффициента массопроводности в функции от влагосодержания и температуры материала могут быть использованы для кинетического расчета сушилок.

Для интенсификации процесса сушки ПКА в атмосферных сушилках могут быть использованы такие технические решения, как уменьшение размеров гранул, сушка ПКА в аппаратах псевдоожиженного или виброкипящего слоя при малых числах псевдоожижения и максимально допустимой для материала температуре.

Применяя для глубокой сушки гранул поликапроамида аппараты псевдоожиженного слоя непрерывного действия, необходимо обеспечивать гидродинамическую структуру их потока, близкую к режиму идеального вытеснения.

#### **ОБОЗНАЧЕНИЯ**

 $A_{\rm p}$  — коэффициент распределения, (кг/кг сух. м-ла)/(кг/м<sup>3</sup>);

 $C, \bar{C}$  – локальная и средняя по объему частицы относительная массовая доля распределяемого вещества, кг/кг с.м.;

 $C_{\rm c}$  – концентрация распределяемого вещества во внешней фазе, кг/м<sup>3</sup>;

*D* – коэффициент взаимодиффузии в системе «воздух-пар»:

*d*<sub>э</sub> – эквивалентный диаметр частиц, м:

*G* – расход твердой фазы в аппарате, кг/с;

k – коэффициент массопроводности, м<sup>2</sup>/с;

*R* – радиус цилиндра и шара, половина толщины пластины, м;

 $R_{\rm v}$  – отношение объема частицы к ее поверхности, м;

t, T – температура в °С и К соответственно;

t – среднеобъемная температура частиц материала, °C;

β<sub>с</sub> – коэффициент массоотдачи, м/с;

 $\rho_0$  — кажущаяся плотность частицы твердой фазы, кг/м<sup>3</sup>;

v – кинематическая вязкость,  $m^2/c$ ;

τ – время, с;

 $E_i = (C_{\kappa,i} - C_{p,i} / C_{H,i} - C_{p,i})$  – относительное влагосодержание в *i*-той зоне;

 $Bi_m = \left(\beta_c R/A_{p,n}\rho_0 k\right)$  – число Био массооб-

менное;

Sc = v/D – число Шмидта;

 $\operatorname{Re} = (vd_{2}/v)$  – число Рейнольдса;

 $Sh = (\beta_c d_a/D) -$ число Шервуда.

Индексы: к – конечный; н – начальный; п – у поверхности частицы; р – равновесный; э – эквивалентный; *i* – номер концентрационной зоны.

ЛИТЕРАТУРА

 Рудобашта С. П. Массоперенос в системах с твёрдой фазой. М.: Химия. 1980. 248 с.;

**Rudobashta S. P.** The mass transfer in systems with solid phase. M.: Khimiya. 1980. 248 p. (in Russian).

 Зуева Г.А., Кокурина Г.Н., Падохин В.А., Зуев Н.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып 7. С. 93-96.

Zueva G.A., Kokurina G.N., Padokhin V.A., Zuev N.A. // Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2010. V. 53. N 7. P. 93-96 (in Russian).

- Липин А.Г., Кириллов Д.В., Мизеровский Л.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 86-88;
   Lipin A.G., Kirillov D.V., Mizerovskiy L.N. // Izv. Vysh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2011. V. 54. N 3.
- P. 86-88 (in Russian). **Липин А.А., Липин А.Г., Кириллов Д.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 2. С. 85-88; Lipin A.A., Lipin A.G., Kirillov D.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2012. V. 55. N 2. P. 85-88 (in Russian).
- 5. Дмитриев В. М. Кинетика и аппаратурно-технологическое оформление процесса конвективной сушки гранулированных и пленочных полимерных материалов. Дис. ... д.т.н. ТГТУ. 2003. 411 с.;

**Dmitriyev V. M.** Kinetics and hardware design of technological process of convective drying granular and film polymeric materials. Dissertation for doctor degree on technical sciences. Tambov. TSTU. 2003. 411 p. (in Russian).

 Рудобашта С.П., Карташов Э.М. Диффузия в химикотехнологических процессах. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: КолосС. 2010-600 с.;

**Rudobashta S.P., Kartashov E.M.** Diffusion in chemical and technological processes. M.: KolosS. 2010. 600 p. (in Russian).

 Шибаева Л.Ф. Исследование процесса сушки поликапроамидной крошки в псевдоожиженном слое. Дис. ... к.т.н. М.: МТИ. 1967;
 Shibaeva L. F. The study of the drying process of polyca-

Shibaeva L. F. The study of the drying process of polycaproamide crumbs in a fluidized bed. Doctor dissertation on technical sciences. Moscow. MTI. 1967 (in Russian).

- Кошелева М.К. Исследование кинетики процесса сушки материалов, различающихся своей структурой. Дис.... к.т.н. М.: Московский текст. инст. 1976. 153 с.;
   Kosheleva M.K. Investigation of the drying process kinetics of materials with different structure. Doctor dissertation on technical sciences. Moscow. MTI. 1976. 153 p. (in Russian).
- Кавецкий Г.Д., Иванюков Л.В., Плановский А.Н. // Химия и технология топлив и масел. 1968. № 9. С. 32; Kavetskiy G.D., Ivanyukov L.V., Planovskiy A.N. // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel. 1968. N 9. P. 32 (in Russian).
- Плановский А.Н., Николаев П.И. Процессы и аппараты химической и нефтехимической технологи. Изд. 3-е. перераб. и доп. М.: Химия. 1987. 496 с.;
   Planovskiy A.N., Nikolaev P.I. Processes and devices of chemical and petrochemical technology. M.: Khimiya. 1987. 496 p. (in Russian).

Кафедра процессов, аппаратов химической технологии и безопасности жизнедеятельности

### В.А. Сиренек

# МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ДИФФУЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ НА ОСНОВЕ ВОЛНОВОЙ МОДЕЛИ ДИФФУЗИИ

(Санкт-Петербургский государственный технологический институт) e-mail: wasirenek@gmail.com

## Разработаны математические методы (аналитические и численные, детерминированные и вероятностные) исследования свойств волновой модели диффузии в применении и расчету релаксационных процессов массопереноса.

Ключевые слова: релаксационный характер массопереноса, эффект "запаздывания" диффузионных потоков, гиперболическое уравнение, волновая модель диффузии, система твердое тело-реагент, диффузионная зона

Существующие (как правило, эмпирические) способы учета релаксационного характера массопереноса (кажущегося, с позиций уравнения Фика, эффекта "запаздывания" диффузионных потоков) нельзя считать удовлетворительными, т.к. они не приводят к теоретическому обоснованию и, тем более, к точному расчету основных стадий диффузии. Автором разработана единая методология математического моделирования релаксационных процессов массопереноса в гетерогенных системах "твердое тело - реагент", основанная на использовании гиперболических уравнений волновых (релаксационных) моделей [1]. Наиболее простое из них имеет форму телеграфного уравнения. Гиперболические уравнения, в отличие от параболических с постоянными коэффициентами (в том числе от уравнения диффузии Фика), учитывают конечность скорости распространения возмущений концентрации. Их решения позволяют адекватно описывать дифференциальные характеристики массопереноса, т.е. профили концентрации целевого компонента с резко очерченным фронтом, проявляющим себя на начальной (релаксационной) стадии процесса. (Решения уравнения Фика адекватно описывают стадию развитой диффузии с "размытым" фронтом профиля концентрации). Из экспериментов по изучению кинетики диффузии в системах "твердое тело - реагент" чаще всего известны интегральные характеристики массопереноса (количество переносимого вещества, ширина диффузионной зоны), способы практического использования которых для расчета дифференциальных характеристик не достаточно разработаны.

Гиперболическое уравнение (волновая модель) диффузии:

$$cc''_{tt} + c'_t = D^* c''_{xx} \tag{1}$$

является композицией выражения для потока и уравнения неразрывности:

$$q = -D^* c'_x - \tau q'_t, \qquad (2)$$

$$c'_t + q'_x = 0, (3)$$

где q – поток,  $D^*$  – эффективный коэффициент массопереноса,  $\tau$  – время концентрационной релаксации. Использованы асимптотические формы уравнения (1) – волновое (при  $t << \tau$ ) и параболическое (при  $t >> \tau$ ) уравнения (далее – индексы "в", "п"), определяющие кинетические законы лимитирующих стадий диффузии.

Многие приложения теории волновой модели диффузии приводят к задаче о продвижении концентрационного фронта в полуограниченном теле. Задача расчета начальной стадии диффузионного извлечения целевого компонента из образца на основе волновой модели и ее решение рассмотрены в безразмерной форме:

$$Z_{TT}'' + Z_T' = Z_{XX}''; \quad Z(X,0) = 1, \quad Z_T'(X,0) = 0, \quad X > 0;$$
  
$$Z(0, T) = 0, \quad T > 0, \qquad (4)$$
  
$$Z(X,T) = \left\{ 1 - \frac{X}{2} \int_x^T \frac{e^{-u^2 I_1} (\sqrt{u^2 - X^2} / 2)}{\sqrt{u^2 - X^2}} du - e^{-X/2} \operatorname{при} X \le T; 1 \operatorname{прu} X > T \right\} \quad (5)$$

где  $Z = (c - c_{rp})/(c_{H} - c_{rp}); c_{H}, c_{rp}, c(x, t)$  – концентрации извлекаемого компонента: начальная (в толще образца), на границе с реагентом, текущая;  $c_{H} > c_{rp}; X = x/(D^{*}\tau)^{1/2}; T = t/\tau$ .

Нулевая скорость изменения концентрации компонента в начальный момент времени обусловлена твердой фазой. Профиль Z(X, T) отражает существование в момент T невозмущенной области (X>T) и диффузионной зоны ( $X\leq T$ ) (рис. 1). Скачок концентрации на фронте профиля уменьшается во времени по закону  $\exp(-T/2)$ . Практически при T>10 профиль Z(X, T) с "размытым" фронтом может быть адекватно аппроксимирован решением уравнения Фика.

Для изучения кинетики развития диффузионной зоны в твердых телах использована средняя эффективная ширина диффузионной зоны H(T); при этом  $h(t)=H(t/\tau)(D*\tau)^{1/2}$  – размерная величина. Для задачи (4) получены выражения:  $H(T) = \int_{0}^{+\infty} (1 - Z(X,T)) dX = \int_{0}^{1} e^{-S/2} I_0(S/2) dS =$ (6)

$$= Te^{-T/2} \left( I_0 \left( T/2 \right) + I_1 \left( T/2 \right) \right), \tag{6}$$

где *I*<sub>0</sub>, *I*<sub>1</sub> – модифицированные функции Бесселя.



Рис. 1. Профиль концентрации *Z*(*X*,*T*) (график решения (5) задачи (4)) Fig. 1. Profile of *Z*(*X*,*T*) concentration (curve of solution of (5) for

 $\frac{1}{2}$  task (4))

Первое из (6) удобно при анализе мгновенной Шмгн, а второе - средней Шср скорости роста *H*. Значение  $T^*=t^*/\tau=4/\pi\approx 1.3$  определяет время смены асимптот функции Н(Т) – законов лимитирующих стадий диффузии: *HB*(*T*)=*T* и  $H\Pi(T) = (2/\pi 1/2)T1/2$  (точка M на рис. 2); при этом  $H^*=H(T)\approx 1$ , h\*=h(t\*)≈(D\* $\tau$ )1/2. Функция H(T1/2)при *T*>*T*\* выходит на участок слабой нелинейности (квазистационарный режим), где может быть достаточно хорошо аппроксимирована отрезком (СВ) прямой (АВ), выходящей из точки (А), сдвинутой вправо от начала координат. Это позволяет объяснить наблюдаемый на практике в координатах (h, t1/2) эффект "запаздывания" диффузионных потоков. Временной области эффективного применения волновой модели диффузии (1), т.е. значениям  $t < 10\tau$ , соответствует интервал значений: h(t)<h(10т)≈3.5(D\*т)1/2.



Рис. 2. Средняя эффективная ширина диффузионной зоны  $H(\sqrt{T})$  для различных моделей диффузии Fig. 2. Average effective wight of diffusion zone  $H(\sqrt{T})$  for different models of diffusion

Закон Максвелла – Каттанео (2), положенный в основу уравнения (1), будем трактовать как следствие закона  $dq/dt = -(q-q_0)/\tau$  для скорости возвращения (релаксации) некоторой характеристики q системы, выведенной из состояния равновесия, к исходному значению  $q_0$  [2]. В качестве *q* рассмотрим поток вещества, а в качестве  $q_0$  – его стационарное значение в виде 1-го закона Фика. При этом параметр т определяет время релаксации потока q, т.е. время, за которое отклонение qот  $q_0$  уменьшается в *е* раз. В развитие этого подхода изучены релаксационные свойства различных характеристик скорости роста H(T). Вычислены периоды релаксации  $(T_p = t_p/\tau)$  величин  $W^{2}_{\rm MTH}(T)$  и  $W_{\rm cp}(T)$ , отражающие свойства волновой модели диффузии. Так, для  $W^2_{MFH}$  значение  $T_{p} \approx 1.2$ служит оценкой  $T^*$ , а для  $W_{\rm cp}$  значение  $T_{\rm p} \approx 9$  является оценкой временной области применимости модели.

Исследована связь гиперболических уравнений массопереноса и их решений со случайными имитационными процессами, т.е. процессами, лежащими в основе вывода этих уравнений [3]. Это предоставляет возможность не только решать основанные на волновых моделях массопереноса диффузионные задачи методом Монте-Карло, но и изучать вероятностную природу моделируемых физических явлений. Проведено вероятностное исследование кинетических характеристик волновой модели диффузии. Получен вероятностный аналог выражения (5):

$$Z(X,T) = P\{|\xi_a(T)| < X\} = F_{|\xi_a(T)|}(X),$$
  
$$\xi_a(T) = \int_0^T (-1)^{N_a(s)} ds, \quad a = 1/2, \qquad (7)$$

где  $\xi_a(T)$  – смещение "блуждающей" со скоростью w = 1 "частицы" за время  $T; F_{|\xi_a(T)|}(X) - функция$ распределения величины  $|\xi_a(T)|$ , a – интенсивность (частота) перемены "частицей" направления движения. Ширину диффузионной зоны субъективно "привязывают" к различным уровням приведенной концентрации  $Z_u = 0.4 \div 0.8$ . С учетом (7) такой величиной для  $Z_u = \beta$  будет  $\beta$  – квантиль  $H_\beta$  функции *F*, т.е.  $F_{|\xi_{\alpha}(T)|}(H_{\beta}) = \beta$  (рис. 1). Исследованы два вида средних значений  $H_{\beta}$ , не зависящих от выбора β. Использована теорема о том, что случайная величина и ее  $\beta$  – квантиль совпадают по распределению вероятностей, если β – случайная величина, равномерно распределенная на (0,1). Величина  $E\{H_{\beta}\}$  определяет среднюю эффективную ширину диффузионной зоны *H*, а  $(E\{H_{\beta}^2\})^{1/2}$  – среднеквадратическое смещение "частицы" ("диффузионный путь"  $H_{\text{диф}}$ ):

$$H(T) = \int_{0}^{1} H_{B} d\beta = E\{H_{B}\} = E\{|\xi_{a}(T)|\} = \int_{0}^{+\infty} (1 - F_{\xi_{a}(T)}(X)) dX, \qquad (8)$$

$$H_{\mu\mu\phi}(T) = \sqrt{\int_0^1 H_{\beta}^2 d\beta} = \sqrt{E\{H_{\beta}^2\}} = \sqrt{E\{\xi_a^2(T)\}} = \frac{\sqrt{2(T-1+\exp(-T))}}{\sqrt{2(T-1+\exp(-T))}}.$$
 (9)

Расчеты по (7) и (8) выполнены методом Монте-Карло при 10<sup>5</sup> реализациях  $\xi_a(T)$ . Расхождение результатов расчета по (5) и (7), а также по (6) и (8) для  $T \le 5$  и  $X \le 5$  – менее 1%, для  $T \le 5$  и  $X \le 0.5$  – менее 0.1%. Заметим, что  $h_{\mu\mu\phi}(t^*) \approx h^* \approx$  $\approx (D^* \tau)^{1/2}$ ,  $h_{\mu\mu\phi}(10\tau) \approx 4.2 (D^* \tau)^{1/2}$ . При  $t >> \tau$  для  $D^* = D$ из формулы (9) следует соотношение  $h_{\mu\mu\phi}(t) \approx (D^* t)^{1/2}$ , соответствующее уравнению Фика; при  $t << \tau$  получаем  $h_{\mu\mu\phi}(t) \approx (D^*/\tau)^{1/2}t$ . Характер зависимостей h(t) и  $h_{\mu\mu\phi}(t)$  для лимитирующих стадий диффузии проявляется и в эмпирических оценках процесса формирования диффузионной зоны с учетом граничной химической кинетики [4].

Вероятностная интерпретация характеристик Z(X, T) и H(T), согласие их теоретических и опытных значений (в наших расчетах диффузии в металлах и стеклах в [1] средняя относительная ошибка  $\overline{\delta} \leq 10\%$ ) дают основание для использования уравнения (1) и его стохастического аналога при описании процесса массопереноса на микроскопическом уровне. Элементарный цикл модели "случайного блуждания", соответствующей уравнению (1), состоит из движения "частицы" по прямой со скоростью w от одного момента изменения направления движения до следующего. Продолжительность цикла  $t_w$  и соответствующее ему перемещение  $S_w$  – одинаково показательно распределенные случайные величины, средние значения которых приняты за микропараметры:  $< t_w >= 1/a, < S_w >= w/a.$  Макропараметрами служат коэффициенты  $\tau$  и  $D^*$  уравнения (1):  $\tau = \langle t_w \rangle /2$ ,  $D^* = \langle S_w \rangle^2 / 2 \langle t_w \rangle$ .

В идеальных моделях перемещения кинетических единиц (атомов, групп атомов, ионов или молекул) в неупорядоченных структурах твердого вещества для ансамбля частиц за микропараметры принимаются – среднее время пребывания их в метастабильном состоянии (в химической связи со структурой вещества)  $\langle \tau' \rangle$  и среднее расстояние между локализациями таких состояний  $\langle \lambda \rangle$ . Временем перескока из одного метастабильного состояния в другое пренебрегают. За макропараметр принимается коэффициент диффузии из уравнения Фика  $D = \langle \lambda \rangle^2 / \langle \tau' \rangle$ .

Полного соответствия между обеими схемами перемещения частиц на микроуровне нет. Введены соотношения пропорциональности между их микропараметрами:  $\langle \tau' \rangle = k_1 \langle t_w \rangle$ ,  $\langle \lambda \rangle = k_2 \langle S_w \rangle$ . Критерием соответствия схем на макроуровне будем считать сопоставимость макропараметров *D* и *D*\* при условии, когда гиперболическое уравнение можно аппроксимировать параболическим, при этом  $k_1=2k_2^2$ . По поводу соотношения  $\tau \approx \langle \tau' \rangle$ следует заметить, что отождествление времени релаксации процесса миграции частиц со средним временем их "оседлой жизни" проводилось давно [5]. Коэффициент *D* уравнения Фика связывает оба микропараметра и не позволяет идентифицировать их по отдельности. Волновая модель диффузии позволяет устранить этот недостаток.

В [6] разработан двухэтапный метод расчета коэффициентов уравнения (1) по данным о выходе целевого компонента из образца. На первом этапе вычисляются оценки. Предложена аппроксимация H(T) в классе оценок  $\overline{H}(T;\mu)$  типа среднего гармонического  $H_{\rm B}(T)$  и  $H_{\rm II}(T)$ :  $(1/\overline{H})^{\mu} = (1/H_{\rm B})^{\mu} + (1/H_{\rm II})^{\mu}$  – со средней относительной ошибкой  $\overline{\delta}(T;\mu)$ . Для значения  $\mu=2: \overline{\delta}(T;2) \leq$ ,  $(\overline{H}(\sqrt{T};2) -$  кривая 4 на рис. 2). Для  $\mu=2.55: \overline{\delta}(T;2.55) \leq 1\%$ ; при этом для  $T \leq T^*$ :  $\overline{\delta}(T;2.55) \leq 0.1\%$ .

С учетом аналитических выражений для  $H_{\rm B}(T)$  и  $H_{\rm II}(T)$  получено:

$$Q(t) = \frac{(c_{\rm H} - c_{\rm rp})\sqrt{D^* \cdot t}}{(k)^{1/2} [t^{\mu/2} + (\tau/k)^{\mu/2}]^{1/\mu}}, \quad D^* = \frac{k}{(c_{\rm H} - c_{\rm rp})^2 a^{2/\mu}},$$
$$\tau = k_2 \left(\frac{b}{a}\right)^{2/\mu}, \quad k = \pi/4, \tag{10}$$

где  $Q(t) \approx (c_{\rm H} - c_{\rm rp})h(t)$  – количество переносимого вещества. Величины *a* и *b* определяются как коэффициенты уравнения регрессии, следующего из (10):  $f=a\eta + b$ ,  $f = (t/Q(t))^{\mu}$ ,  $\eta = t^{\mu/2}$ . Формулы для *a* и *b* получены на основе *N* опытных данных аналитически методом наименьших квадратов (МНК) для абсолютной ( $\Delta$ ) и для относительной ( $\varepsilon$ ) задаваемых погрешностей  $\gamma_{\rm Q}$  измерения *Q*; нелинейность координат (*f*, $\eta$ ) относительно (*Q*, *t*) учтена в МНК с "весами":

$$\begin{split} \min_{a,b} s^2(a,b); \quad s^2 &= \frac{1}{(N-2)} \cdot \sum_{i=1}^N \left[ \frac{f_i - a\eta_i - b}{\gamma(f_i)} \right]^2 \\ \gamma(f) &= \left| \frac{\partial f}{\partial Q} \right| \cdot \gamma_Q \quad \text{погрешность } f. \end{split}$$

На втором этапе значения  $D^*$  и  $\tau$  уточняются. Оценка  $\tau$  служит начальным приближением к корню (11), полученному при решении МНК задачи о наилучшей аппроксимации экспериментальных значений  $Q^3(t_i)$  модельной Q(t):

$$\sum_{i=1}^{N} |Q^{3}(t_{i}) - Q(t_{i})| \cdot Q(t_{i}) \cdot \frac{|I_{1}(t_{i}/2\tau) - I_{0}(t_{i}/2\tau)|}{\tau[I_{0}(t_{i}/2\tau) + I_{1}(t_{i}/2\tau)]} = 0,$$
  
rae  $Q(t_{i}) = \sqrt{D^{*}}A_{i}$ : (11)

где

$$A_{i} = (t_{i}/\sqrt{\tau}) \exp(-t_{i}/2\tau) [I_{0}(t_{i}/2\tau) + I_{1}(t_{i}/2\tau)];$$
$$D^{*} = \sqrt{\sum_{i=1}^{N} A_{i} \cdot Q^{2}(t_{i})/\sum_{i=1}^{N} A_{i}^{2}} \cdot$$

(11)

В области t>t\* (при выходе данных процесса в координатах  $(Q, \sqrt{t})$  на квазистационарный режим) правомерна линейная аппроксимация:  $Q(t) = a_1 t^{1/2} + \hat{b}_1$ . Уравнению Фика соответствует  $\widetilde{O}(t) = a_2 t^{1/2}$ . Расчетные формулы для  $a_1, b_1, a_2$  получены для тех же видов погрешностей измерения Q, что для a и b из (10). Коэффициент диффузии D для этих двух моделей рассчитывается по формуле:

$$D = ka_1^2 / (c_{\rm H} - c_{\rm rp})^2, a_1 = tg\alpha,$$
 (12)

α – угол наклона прямой при аппроксимации данных в координатах  $(Q, \sqrt{t})$ . Формула (12) получена из условия:  $Z(\tilde{x}) = Z_u$ , где  $Z(\tilde{x}) = \operatorname{erf}(\tilde{x}/2) - \operatorname{abtomo-}$ дельное решение уравнения Фика;  $\tilde{x} = x/\sqrt{Dt}$ . Каждому значению Z<sub>u</sub> соответствует свое k. Для  $Z_u=0.5 \ k=1$ ; для  $Z_u=0.8$ :  $k=1/\pi$ . Средней эффективной ширине диффузионной зоны для уравнения Фика соответствует  $Z_{\mu}=0.6$  и  $k = \pi/4$  [7].

Ранее в [7] в качестве меры толщины гипотетического слоя, ответственного за эффект "запаздывания" диффузионных потоков, использовалась величина  $h^{0} \approx (Dt_{3})^{1/2}$ , где  $t_{3} = b_{1}^{2}/a_{1}^{2}$  – мнимое время "запаздывания" ((0A)<sup>2</sup>, рис. 2). Автором качестве такой характеристики принято  $h^* \approx (D^* \tau)^{1/2}$ : при этом  $h^* > \hat{h}^0$ .

Для различных видов задаваемых погрешностей измерения Q (или h) (абсолютной и относительной) и различных моделей диффузии в зависимости от стадии процесса (волновая модель, уравнение квазистационарного режима, уравнение Фика) разработан алгоритм и программа для расчета систем "твердое тело – реагент" [8]. Примеры расчета реакционной диффузии в металлах и процессов выщелачивания стекла с учетом релаксационного эффекта массопереноса приведены в [1].

Кафедра системного анализа

Таким образом, проведено исследование волновой модели диффузии в твердых телах, позволяющей учесть релаксационный характер массопереноса. Модельные интегральные характеристики выходят из начала координат (что соответствует принципу непрерывности развития процесса во времени) и адекватно описывают кинетику диффузии на начальной (релаксационной) стадии. Получена вероятностная интерпретация интегральных и дифференциальных характеристик массопереноса. Разработан метод решения задачи параметрической идентификации модели.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Таганов И.Н., Сиренек В.А. Волновая диффузия. СПб.: НИИХ. 2000. 209 с.; Taganov I.N., Sirenek V.A. Wave diffusion. SpB: NIIKh.

2000. 209 p. (in Russian).

- Сиренек В.А., Щеголев В.В. Новый справочник химика 2. и технолога. СПб.: НПО Профессионал. 2004. С. 296-302; Sirenek V.A., Shchegolev V.V. New handbook of chemist and technologist. SpB: NPO Professional. 2004. P. 296-302 (in Russian).
- Сиренек В.А. // Физика и химия стекла, 2002. Т. 28. №3. 3. C. 221-229;
- Sirenek V.A. // Phyzika i khimiya stekla. 2002. V. 28. N 3. P. 221-229 (in Russian).
- 4. Гегузин Я.Е. Диффузионная зона. М.: Наука 1979. 343 с.; Geguzin Ya.E. Diffusion zone. M.: Nauka. 1979. 343 p. (in Russian).
- 5. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. М.: Физматгиз. 1958. 368 с:

Frenkel Ya.I. Introduction to metal theory. M.: Fizmatgiz. 1958. 368 p. (in Russian).

- 6. Сиренек В.А. // Физика и химия стекла. 2003. Т. 29. № 4. C. 507-519: Sirenek V.A. // Phyzika i khimiya stekla. 2003. V. 29. N 4. P. 507-519 (in Russian).
- 7. Белюстин А.А., Шульц М.М. // Физика и хим. стекла. 1983. T. 9. № 3. C. 3-27; Belyustin A.A., Shults M.M. // Phyzika i khimiya stekla. 1983. V. 9 N 3. P. 3-27 (in Russian).
- 8. Сиренек В.А., Соков В.М. Программа определения параметров диффуз. процессов на границе твердое телореагент. ОФАП. Свид. о регистр. №8801 от 05.04. 07; Sirenek V.A., Sokov V.M. Programm for determination of diffudion process parameters on solid-reagent interface. OFAP. Registration certificate N 8801 from 05.04. 07 (in Russian).

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗДЕЛЕНИЯ ВОДНО-СПИРТОВОЙ СМЕСИ НА РЕКТИФИКАЦИОННОЙ УСТАНОВКЕ НЕПРЕРЫВНОГО ДЕЙСТВИЯ С ПАКЕТНОЙ ВИХРЕВОЙ НАСАДКОЙ

(Ивановский государственный химико-технологический университет) e- mail: voroshin.a@yandex.ru, chagin@isuct.ru, blinich@isuct.ru

В настоящей статье представлены результаты исследования процесса ректификации в ректификационной установке непрерывного действия с использованием в качестве массообменного устройства пакетной вихревой насадки, хорошо зарекомендовавшую себя в процессе абсорбции. Исследования показали, что процесс ректификации с использованием ПВН идет достаточно интенсивно, эффективность которого существенно зависит от флегмового числа и начальной концентрации. Получена эмпирическая зависимость КПД тарелки (одного пакета), зависящего от начальной концентрации спирта и от переменных по высоте колонны критериев Re по пару и жидкости.

Ключевые слова: ректификация, колонна, насадка

Исследование процесса абсорбции CO<sub>2</sub> в аппарате с новой массообменной пакетной вихревой насадкой показало, что она, в сравнении с другими насадками, имеет низкое гидравлическое сопротивление, наиболее высокие коэффициенты массопередачи при больших скоростях газа (2,5-6 м/с), вследствие высокой сепарирующей способности капель жидкой фазы в каждой вихревой ячейке, из которых состоит пакет [1, 2].

Развитый турбулентный режим взаимодействия газовой и жидкой фаз с образованием большого количества капель жидкой фазы в каждой вихревой ячейке при противоточном их движении позволяет иметь высокие объемные коэффициенты массопередачи [3], так как он аналогичен эмульсионному режиму взаимодействия в насыпных насадках, но протекает при существенно больших скоростях газа или пара.

Эти преимущества пакетной вихревой насадки позволили нам выбрать это массообменное устройство и для проведения процесса ректификации в установке непрерывного действия.

Для проведения исследований процесса разделения водно-спиртовой смеси была собрана экспериментальная установка по ректификации в непрерывном режиме работы. Схема установки представлена на рис. 1.

Ректификационная колонна, с внутренним диаметром 98 мм и общей высотой 2,5 м, состоит из двух частей: верхней 1 м и нижней – 0,5 м. Корпус колонны выполнен из нержавеющей стали и состоит из отдельных царг, которые между собой соединяются фланцами через болтовое соединение. В качестве массообменных устройств в нижней и верхней части установлены пакетные вихревые насадки. В нижней части установлено 9 пакетов. Пакет имеет высоту 60 мм, ячейка имеет поперечное сечение размером 20×20 мм. В верхней части – 33 пакета, высотой 30 мм, ячейка имеет поперечное сечение размером 11×11 мм. Колонна снабжена двумя оросительными устройствами, в виде форсунок, для орошения нижней и верхней частей ректификационной колонны.

Нагреватель исходной смеси представляет собой теплообменник цилиндрической формы с входом (в нижней части) и выходом (в верхней части) исходной смеси, внутри которого расположен один ТЭН мощностью 15 кВт.

Ректификационная колонна установлена на ее кубовой части. Куб, диаметром 0,45 м, расположенный в нижней части колонны, закреплен на «юбочной» опоре. В кубовом пространстве, объемом 30 л, размещены три ТЕНа, мощностью 5 кВт каждый.

В выносном кубе-испарителе, диаметром 0,25 м, так же расположено три нагревателя, мощностью по 5 кВт, для удобства управления температурой испаряемой смеси.

Дефлегматор представляет собой кожухотрубчатый теплообменник. Для удобства обслуживания дефлегматор установлен в вертикальном положении, поэтому для его закрепления предусмотрены лапы (опоры), с помощью которых он закреплен на консольной балке.

Для регулирования и поддержания заданных температур входной смеси, флегмы и куба колонны была собрана система автоматики. Регулирование параметров осуществляется через программу «Консоль», установленную на компьютере. С помощью этой программы поддерживались заданные температуры, с погрешностью 0,5°С, а также измерялось и записывалось на компьютере изменение температуры по высоте колонны и мощность, подводимая к нагревателям исходной смеси и куба.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки процесса непрерывной ректификации (теплоизоляция условно не показана): 1 – емкость, 2 – центробежный насос, 3 – проточный нагреватель исходной смеси, 4 – электрический нагреватель, 5 – колонна, 6 – пакетная вихревая насадка, 7 – оросительное устройство нижней части колонны, 8 – куб колонны, 9 – выносной испаритель, 10 – электрические нагреватели, 11 – нагреватель флегмы, 12 – электрический нагреватель, 13 – оросительное устройство, 14 – дефлегматор, 15 – емкость для приема дистиллята, 16 – плунжерный насос, 17 – насос, 18 – емкость для слива кубовой жидко- сти, 19 – термопары, 20 – расходомер, 21 – 30 – вентиль

Fig. 1. The experimental setup of the continuous distillation (insulation is not shown): *1* – container, *2* – the centrifugal pump, *3* – instantaneous heating the initial mixture of, *4* – electric heater, *5* – column, *6* – Batch vortex nozzle, *7* – irrigation device column bottom, *8* – cube columns, *9* – remote evaporator, *10* – electric heaters, *11* – heater reflux, *12* – electric heater, *13* – irrigation device, *14* – reflux, *15* – container for receiving a distillate, *16* – piston pump, *17* – pump, *18*– drain tank bottom liquid, *19* – thermocouple, *20* – meter, *21*–*30* – vent

Для надежного проведения процесса ректификации в ходе исследований регулировали и поддерживали следующие параметры:

а) расход исходной смеси;

б) расход флегмы;

в) расход охлаждающей воды в дефлегматоре;

г) температура исходной смеси на входе в колонну;

д) температура верха колонны;

е) температура флегмы;

ж) уровень жидкости в кубе колонны и во всех емкостях.

Эксперимент проводили при следующих значениях режимных параметров: расход исходной смеси 180 дм<sup>3</sup>/ч при начальной концентрации спирта 10% и 15%; флегмы 24 дм<sup>3</sup>/ч; 36 дм<sup>3</sup>/ч; 46,8 дм<sup>3</sup>/ч; 54 дм<sup>3</sup>/ч; 72 дм<sup>3</sup>/ч.

Большинство исследований проведено при температуре исходной смеси, равной  $T = 70^{\circ}$ С, за счет регулирования напряжения электрического нагревателя, мощностью 18 кВт и температуре куба, равной  $T = 100^{\circ}$ С.

В кубе колонны поддерживали уровень жидкости в диапазоне от минимума до максимума. Для контроля уровня жидкости в кубе имеется водомерное стекло. Максимальный уровень жидкости – выше верхнего сливного патрубка куба. Нижний уровень не ниже 50 мм от верхнего края ТЭНа.

В ходе исследований были получены данные, представленные на рис. 2–5.



Рис. 2. Зависимость температуры верха колонны от флегмового числа при разной начальной концентрации: а - концентрация 10%, б - концентрация 15%

Fig. 2. Temperature dependence of overhead column on reflux ratio at different initial concentration: a - 10% concentration,  $\delta$  - 15% concentration

Из рис. 2 видно, что при малом флегмовом числе и температуре куба 100°С не удается поддерживать температуру верха колонны, близкую к температуре кипения этанола, но уже при больших значениях флегмового числа удавалось снизить температуру и получать в дефлегматоре высокие концентрации этанола, что наглядно видно из данных рис. 4.

Увеличение флегмового числа ведет к интенсификации тепломассообменных процессов в верхней части ректификационной колонны, что приводит к росту скоростей пара и, соответственно, к увеличению среднего КПД тарелки (рис. 3). При относительно низких движущих силах верха колонны, решающее влияние на КПД оказывает гидродинамическое взаимодействие фаз. Интенсификация гидродинамического взаимодействия достигается увеличением расходов, как по жидкой, так и по паровой фазам, т.е. увеличением флегмового числа. Это наглядно показывают данные, представленные на рис. 5.



Рис. 3. Зависимость скорости пара от флегмового числа при разной начальной концентрации: а - концентрация 10%, б - концентрация 15%

Fig. 3. Dependence of the velocity of the vapor on the reflux ratio at different initial concentrations: a - 10% concentration, δ - 15% concentration

Обработка экспериментальных данных по изменению скоростей пара и расходов по высоте колонны позволило получить явный вид зависимости КПД пакетной вихревой насадки от критериев Re по пару и жидкости и начальной концентрации спирта в смеси:

$$\eta = 1.676 \cdot 10^{-3} \cdot \operatorname{Re}_{\mathcal{M}}^{0.496} \cdot \operatorname{Re}_{n}^{0.715} \cdot x^{-0.461}$$
$$\operatorname{Re}_{\mathcal{M}} = \frac{\Pi \cdot b \cdot \rho_{\mathcal{M}}}{\mu_{\mathcal{M}}}, \quad \operatorname{Re}_{n} = \frac{v_{n} \cdot b \cdot \rho_{n}}{\mu_{n}},$$

где  $\Pi$  – плотность орошения жидкостью, м<sup>3</sup>/м<sup>2</sup>·с; b- ширина ячейки пакетной вихревой ячейки, м;  $\rho_{\pi}$ ,  $\rho_{\pi}$  - плотность жидкости и пара, кг/м<sup>3</sup>;  $\mu_{\pi}$ ,  $\mu_{\pi}$  – коэффициент динамической вязкости жидкости и пара, Па·с;  $v_{\pi}$  – скорость пара, м/с, x – начальная концентрация легколетучего компонента,%.

Средняя погрешность расчетных данных от экспериментальных составляет  $\pm 14$  %.



Рис. 4. Зависимость конечной концентрации от флегмового числа при разной начальной концентрации: а - концентрация 10%, б - концентрация 15%

Fig. 4. Final concentration dependence on the reflux ratio at different initial concentrations: a - 10% concentration,  $\delta$  - 15% concentration

Исследования процесса ректификации с использованием пакетной вихревой насадки с двумя различными размерами ячеек показали, что в режимах взаимодействия между паром и жидкой фазой, близких к эмульсионному, т.е при скоростях пара более 2,2 м/с, тепло- и массообменные явления протекают по более сложным закономерностям, нежели при осуществлении абсорбционных процессов с использованием этих же конструкций насадок. Например, при скоростях пара, близких к 3 м/с, при которых в каждой ячейке насадки образовывалось и осаждалось на их стенках большое количество капель жидкой фазы процесс конденсации паров легколетучего компонента протекал настолько интенсивно, что в отдельных пакетах насадки образовывался вакуум, который удерживал в данных пакетах существенно большее количество жидкой фазы, нежели в других пакетах. После сброса вакуума избыточное количество жидкости быстро «сливалось» в нижерасположенные пакеты насадки, что приводило к существенным пульсациям расходов жидкой и паровых фаз по высоте колонны.



Рис. 5. Зависимость КПД от флегмового числа при разной начальной концентрации: а - концентрация 10%, б - концентрация 15%.

Fig. 5. Dependence of efficiency on the reflux ratio at different initial concentrations: a - 10% concentration, 6 - 15% concentration

Поэтому при проведении исследований стремились строго поддерживать расходы флегмы и исходной смеси для того, чтобы не было резкого изменения расходов жидкой и паровой фаз, так как процессы тепло и массопереноса протекали в каждой ячейке данной насадки очень интенсивно.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Повтарев И.А., Чагин О.В., Блиничев В.Н., Кравчик Я. // Химическое и нефтегазовое машиностроение. 2008. № 3. С. 12-13.;
 Povtarev I.A., Chagin O.V., Blinichev V.N., Krawczyk

**Ya.** // Khimicheskoe i neftegazovoe mashinostroenie. 2008. N 3. P. 12-13 (in Russian).

 Повтарев И.А., Чагин О.В., Блиничев В.Н., Кравчик Я. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып.12. С. 109-110;

Машины и аппараты химических производств

Povtarev I.A., Chagin O.V., Blinichev V.N., Krawczyk Ya.// Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 12. P. 109-110 (in Russian).

3. Повтарев И.А. Гидродинамика и массообмен в колонном аппарате с пакетной вихревой насадкой (на примере процесса абсорбции углекислого газа раствором диэтаноламина). Дис... к.т.н. Иваново.: ИГХТУ. 2013. 113 с.; Povtarev I.A. Hydrodynamics and mass transfer in the column apparatus with batch vortex nozzle (for example, the process of absorption of carbon dioxide with a solution of diethanolamine). Candidate dissertation for technical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2013. 113 р. (in Russian).

УДК 66:658.512.011.56

### В.П. Мешалкин, А.А. Образцов, С.М. Ходченко, Е.А. Панина

# РЕДУКЦИОННЫЙ ТОПОЛОГИЧЕСКО-ЭВРИСТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОИСКА ОПТИМАЛЬ-НЫХ ТРАСС РАЗВЕТВЛЕННЫХ СЕТЕЙ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ТРУБОПРОВОДОВ

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева) e-mail: vpmeshalkin@gmail.com

Разработан быстродействующий редукционный топологическо-эвристический метод оптимальной трассировки трехмерных разветвленных сетей технологических трубопроводов, основанный на использовании автоматизированных процедур построения топологической модели пространства химических производств в виде редуцированного обобщенного гипотетического конструкционного графа нерегулярной структуры и генерации остовных деревьев Штейнера с применением метаэвристики, имитирующей целенаправленное поведение муравьиных колоний, для выбора направлений прокладки трасс в рассматриваемом графе.

**Ключевые слова:** гидравлическая система, муравьиные алгоритмы, продукционное правило, разветвленная сеть технологических трубопроводов, топологическо-эвристические методы, трассировка трубопроводов, химико-технологическая система, химическое производство

Оптимальная трассировка трехмерных (3D) разветвленных связывающих сетей технологических трубопроводов (TT) химических производств (XП) является важным фактором обеспечения энергоресурсосбережения при решении задачи компоновки объектов ХП, позволяющим: уменьшить капитальные затраты за счет снижения металлоемкости, сокращения протяженности и упрощения конфигурации TT при возможном сокращении числа фасонных частей технологических трубопроводов; сократить эксплуатационные затраты на перемещение потоков; повысить эффективность использования производственных площадей и сократить амортизационные отчисления [1].

Задача оптимальной трассировки 3D неразветвленных связывающих сетей технологических трубопроводов (TT) химических производств (XП) как задача оптимальной ресурсоэнергоэффективной организации структуры сложных гидродинамических систем с учетом физико-химических, инженерно-технологических и гидравлических ограничений является NP-трудной задачей, методы решения которой практически отсутствуют из-за большой вычислительной сложности и значительных затрат машинного времени [2]. Для поиска оптимальных трасс трехмерных разветвленных сетей разветвленных TT XII нами разработан быстродействующий редукционный топологическо-эвристический метод (РТЭметод), с использованием которого исходная задача трассировки  $R^{T}(T)$  декомпозируется на ряд независимых подзадач

$$R^{T}(T) = R_{1}^{T}(T_{1}) \bigcup R_{2}^{T}(T_{2}) \bigcup ... \bigcup R_{n}^{T}(T_{n});$$
(1)  
$$R_{1}^{T}(T_{1}) \bigcap R_{2}^{T}(T_{2}) \bigcap ... \bigcap R_{n}^{T}(T_{n}) = \emptyset$$

Оптимальное решение задачи прокладки трасс ТТ соответствует минимуму аддитивносепарабельного критерия эффективности

$$R^{T}_{onm}(A_{onm}) = \min_{\{T\}} \left[ \sum_{i} \sum_{j} \prod_{ij} \left( \bigcup_{ij} T_{ij} \right) \right], \ i, j = \overline{1, M}$$
(2)

при выполнении ограничений

$$T_{ij} \cap A_i \mid \forall i, i = 1, M = \emptyset;$$
  

$$T_{ij} \cap T_{lk} \mid \forall (l \neq i), (k \neq j) = \emptyset;$$
  

$$T_{ij} \cap (D \cup S_k \cup F(T_i)) = \emptyset;$$
  

$$T_{ij} \subset P$$

$$(3)$$

где  $A_i$  — множество координат пространства, характеризующее *i*-й аппарат;  $T_{ij}$  — трасса TT, соединяющая *i* и *j* аппарат;  $\Pi_{ij}$  — приведенные затраты на монтаж и техническое обслуживание (TO) TT  $T_{ij}$ ; D — множество координат зон, запрещенных для прокладки трасс TT;  $S_k$  — множество координат пространства, характеризующее строительные конструкции;  $F(T_i)$  — множество координат зон, запрещенных для размещения трассы  $T_{ij}$ , в соответствии с инженерно-технологическими и монтажно-конструкционными ограничениями компоновки.

Таким образом, задача трассировки разветвленных сетей ТТ разбивается на ряд более простых задач нахождения оптимальной конфигурации отдельных трасс, что позволяет значительно снизить размерность задачи.

Обобщенная схема РТЭ-метода включает следующие этапы.

Этап 1. Гидравлический расчет сети ТТ на основе стандартных методик и алгоритмов [3].

Шаг 1. Построение структурного графа (СТГ) гидравлической цепи (ГЦ) с использованием данных о расходах и давлениях, заданных технологической схемой компонуемого ХП, а также с использованием базы данных (БД) физикохимических и термодинамических свойств веществ и смесей.

Шаг 2. Построение математической модели ГЦ с использованием топологического метода [3].

Шаг 3. Расчет внутреннего диаметра ТТ в первом приближении *D*\* по формуле

$$D^* = \sqrt{4Q/\pi \cdot v}, \qquad (4)$$

где *D*\* – внутренний диаметр TT; *Q* – расход жидкости; *v* – скорость жидкости.

Этап 2. Определение порядка очередности прокладки трасс ТТ.

Большое значение, оказывающее существенное влияние как на качество, так и на реализуемость вариантов трассировки, имеет выбор порядка очередности трассировки ТТ. Нами предложено использовать для оценки очередности прокладки трасс *i*-го ТТ эвристический коэффициент конкуренции трасс [4]

$$R_i^* = aK_i + bB_i + cD_i, \qquad (5)$$

где  $K_i$  – коэффициент перекрытия каждой трассы TT;  $B_i$  – балл трубопровода;  $D_i$  – внешний диаметр TT; a, b, c – эмпирические весовые коэффициенты.

Коэффициент К<sub>i</sub> характеризует насыщенность пространства, в котором прокладывается *i*ый ТТ, другими ТТ. Указанный коэффициент выбирается равным числу трасс, входящих в параллелепипед, описанный на начальной и конечной точках *i*-го ТТ. Другой фактор, влияющий на очередность трассировки, - это группа и категория ТТ, которые определяют условия и степень опасности их эксплуатации. Каждому ТТ можно поставить в соответствие оценку – балл трубопровода В<sub>i</sub>. Если ТТ опасен при эксплуатации и имеет больший балл В<sub>i</sub>, то его необходимо трассировать таким образом, чтобы он был как можно короче, имел возможно меньшее число поворотов и обходов. Это позволит уменьшить опасность при его эксплуатации снизить потери давления, тепла и холода в нем. Поэтому такие ТТ нужно трассировать в первую очередь, когда ресурс выбора магистралей еще большой.

Третий фактор, который оказывает большое влияние на очередность трассировки, — это внешний диаметр трубопровода  $D_i$ . Прокладка TT с большим внешним диаметром по мере расходования ресурса магистралей становится затруднительной, так как увеличивается число поворотов трассы и число обходов препятствий.

Этап 3. Построение топологической модели геометрического пространства трассировки ТТ ХП в виде редуцированного обобщенного гипотетического конструкционного графа нерегулярной структуры с учетом инженерно-технологических и гидравлических ограничений.

Обобщенный гипотетический конструкционный граф (ОГКГ) представляет собой граф, образованный трехмерной сетью взаимно перпендикулярных линий, параллельных осям принятой системы координат и отстоящих одна от другой на величину определенного конструкционного шага, соответствующего минимальному размеру пространственного элемента объектов ХП, которым нельзя пренебречь при переходе от реального объекта к его геометрической модели. Так, например, при трассировке ТТ шаг принимают равным наибольшему из диаметров прокладываемых ТТ [3].

Однако при малом шаге разбиения пространства трассировки возникает проблема, связанная с большой размерностью полученного ОГКГ. Так например, для трехмерного случая при разбиении области 100x100x100 с шагом 0,5 количество узлов составляет

$$N_y = \left(\frac{100}{0.5} + 1\right)^2 = 8.1 \cdot 10^6 \cdot$$

Для уменьшения вычислительной сложности задачи трассировки сети ТТ и снижения ее размерности нами разработаны две процедуры:

- процедура построения исходного ОГКГ нерегулярной структуры, размерность которого определяется, главным образом, количеством вершин параллелепипедов, аппроксимирующих геометрические модели оборудования, предпочтительных и запрещенных зон (зон, задаваемых лицом, принимающим решения, в соответствии с требованиями нормативных документов, требованиями безопасности и промышленной эстетики, эксплуатационными требованиями и т.п.), а также начальных и конечных точек соединения (штуцеров) TT; в большинстве случаев размерность ΟΓΚΓ нерегулярной структуры значительно меньше размерности, соответствующей ОГКГ с регулярным шагом разбиения;

- процедура редукции (уменьшения размерности) исходного ОГКГ нерегулярной структуры, на первом шаге которой осуществляется построение невыпуклой огибающей поверхности минимального охвата вокруг объектов, предпочтительных и запрещенных зон, а на втором – удаляются вершины, выходящие за пределы огибающей поверхности.

Полученные нами результаты вычислительных экспериментов по оценке эффективности предложенной процедуры редукции ОГКГ на сгенерированных случайным образом графах показывают, что ее использование позволяет уменьшить размерность произвольного ОГКГ в среднем на 20-30%.

Этап 4. Построение оптимальных трасс разветвленной сети ТТ на редуцированном ОГКГ нерегулярной структуры с использованием разработанного нами быстродействующего многоагентного алгоритма.

Процедура поиска оптимальной конфигурации трасс разветвленной сети ТТ в редуцированном ОГКГ нерегулярной структуры сводится к процедуре отыскания остовного дерева Штейнера минимальной длины на графе, представляющего собой минимальное связывающее дерево с дополнительными вершинами. Для построения деревьев Штейнера предложено использовать муравьиные алгоритмы, применение которых позволяет находить близкое к оптимальному решение за ограниченное время [5].

Каждую трассу ТТ протягивает муравей, являющийся «программным агентом», который характеризуется собственным списком табу (запрета)  $T^{(m)}$ , состоящим из узлов ОГКГ, которые муравей уже посещал. Таким образом, муравей должен проходить через каждый узел только один раз. Это позволяет избежать возникновения циклов. Множество муравьев образуют колонию, которая подчиняется некоторым поведенческим правилам, определяемым составленным нами набором продукционных правил трассировки (ППТ):

**ППт-1** правило выбора направления прокладки локальной трассы из і-ой в ј-ю вершину ОГКГ:

«ЕСЛИ (смежная вершина  $j \notin T^{(m)}$ ) И (величина  $[\tau_{i,j}]^{\alpha} \cdot [\eta_{i,j}^{(m)}]^{\beta}$  максимальна для всего множества допустимых направлений), ТО (выбрать ребро (i, j) и добавить j в  $T^{(m)}$ )».

Формализованная запись ППт-1 имеет вид  $\{(i, j) \mid \exists (i, j), j \notin T^{(m)}, [\tau_{i, j}]^{\alpha} \cdot [\eta_{i, j}^{(m)}]^{\beta} \to \max\}, (6)$  где  $\tau_{i, j}$  — концентрация феромона, представляющего собой весовой (рейтинговый) коэффициент приоритетной прокладки локальных трасс ТТ муравьем, на ребре (i, j) ОГКГ;  $\eta_{i, j}^{(m)}$  – переменная, отражающая прямое взаимодействие муравьев;  $T^{(m)}$  – список табу муравья m;  $\alpha$ ,  $\beta$  – эмпирические константы.

Величина  $\eta_{i,j}^{(m)}$  определяется по следующей эмпирической формуле

$$\eta_{i,j}^{(m)} = \frac{1}{d(i,j) + \gamma \cdot \psi_j^{(m)}},$$
(7)

где d(i, j) – расстояние между узлами *i* и *j* в «манхеттеновской» метрике;  $\gamma$  – некоторая константа;  $\psi_j^{(m)}$  – кратчайшее расстояние от узла *j* до одного из узлов в списке табу других муравьев, определяется следующим образом

$$\Psi_{j}^{(m)} = \min_{k} \{ d(j,k) \}, \quad k \in \bigcup_{m' \neq m} T^{(m')}.$$
(8)

*ППт-2* — правило объединения трасс одной связывающей сети ТТ :

«ЕСЛИ (муравей m достиг трассы, проложенной муравьем  $m\phi$ ), ТО (трассы муравьев m и  $m\phi$  объединяются) И (муравей m удаляется из колонии)». *ППт-3* — правило перехода с тупиковых трасс:

«ЕСЛИ (не существует ребра (i, j), которое может быть добавлено на текущем шаге к  $T^{(m)}$ ), ТО (муравей перемещается в выбранный случайным образом узел на проложенной им трассе)». ППЗ позволяет муравью выбраться из тупика в случае попадания в таковой.

*ППт-4* — правило отсечения глухих ответвлений:

«ЕСЛИ (вершина i ОГКГ принадлежит единственному ребру (i,j), входящему в трассу) И (вершина i не является штуцером), ТО (ребро (i, j)удаляется из множества ребер трассы)».

Указанные правила определяют поведение муравья как «программного агента» в осуществлении пошаговой прокладки трасс разветвленных сетей TT.

Этап 5. Уточненный технико-экономический расчет диаметра каждого ТТ.

На данном этапе из стандартного ряда типоразмеров ТТ выбираются ТТ с диаметрами, близкими к значениям D\*, рассчитанными в первом приближении на *Этапе 1*. Для каждого типоразмера ТТ вычисляется величина приведенных затрат Пз. При сравнении значений Пз для ТТ разных диаметров выбирается тот диаметр, который является оптимальным по величине приведенных затрат [3].

Разработанный нами РДЭ-метод оптимальной трассировки трехмерных разветвленных сетей технологических трубопроводов позволяет осуществлять поиск оптимальной конфигурации трасс технологических трубопроводов с использованием быстродействующих процедур поиска по минимуму технико-экономического критерия оценки оптимальности трассировки, отражающего экономию материалоемкости за счет минимизации протяженности ТТ и снижения энергоемкости за счет уменьшения гидравлических потерь в сети ТТ. Представленный метод может быть успешно использован в практике проектирования ресурсоэнергоэффективных обвязок оборудования не только химических производств, но и сложных теплоэнергетических объектов, а также для решения задач трассировки сложных печатных плат и СБИС.

### ЛИТЕРАТУРА

 Мешалкин В.П. Декомпозиционный топологическоэвристический метод оптимального энергоресурсоэффективного размещения оборудования химических производств. // Сб. тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. Т. З. Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ. 2011. С. 388.

**Meshalkin V.P.** Decomposition Topological-Heuristic Method for Optimal Energy and Resource-Effective Layout of Chemical Plant Equipment // Proceed. of the XIX Mendeleev congress on general and applied chemistry. V. 3. Volgograd: IUNL VolgG-TU. 2011. P. 388 (in Russian).

- Мешалкин В.П., Образцов А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 10. С. 103-106; Meshalkin V.P., Obraztsov А.А. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim Tekhnol. 2009. V. 52. N 10. P. 103-106 (in Russian).
- Кафаров В.В., Мешалкин В.П. Проектирование и расчет оптимальных систем технологических трубопроводов. М.: Химия. 1991. 279 с.;
   Kafarov V.V., Meshalkin V.P. Design and calculation of optimal process piping systems. М.: Khimiya. 1991. 279 р. (in Russian).
- Мешалкин В.П. Экспертные системы в химической технологии. М.: Химия. 1995. 347 с.; Meshalkin V.P. Expert Systems in Chemical Engineering. M.: Khimiya. 1995. 347 p. (in Russian).
- Yu Hu, Tong Jing, Xian-Long Hong, Zhe Feng, Xiao-Dong Hu, Gui-Ying Yan // Journal of Computer Science & Technology. 2006. V. 21. N 1. P. 147-152.

T 56 (12)

## ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

УДК 661.56+533.2+661.98

### П.П. Ким, А.М. Петровский, А.А. Перетрутов, М.Н. Чубенко, В.А. Комаров

### РАВНОВЕСНОЕ ДАВЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА НАД НИТРОЗАМИ

(Дзержинский политехнический институт НГТУ им. Р.Е. Алексеева) e-mail: Lab202@dfngtu.nnov.ru

Определено давление паров оксидов азота над нитрозами, содержащими 72 – 74 %  $H_2SO_4$ , в интервале температур 293 – 443 К и нитрозности раствора 0,5 – 4,0 %  $N_2O_3$ . Предложено эмпирическое уравнение для расчета давления паров.

Ключевые слова: серная кислота, нитроза, парциальное давление, оксиды азота, азотная кислота

Одним из важнейших продуктов химии и химической технологии является серная кислота. Большое количество ее используется в качестве рабочей среды или водоотнимающего средства и после ее применения в основных производствах она не входит в состав конечных продуктов, а выводится в виде отходов. По данным [1, 2] насчитывается более 200 видов сернокислотных отходов, а их годовой объем составляет около 10 % общего производства серной кислоты при ежегодном приросте 2,5 - 3,0 %. Несмотря на существующую тенденцию замены процессов на базе серной кислоты более совершенными и малоотходными технологиями, на современном уровне развития науки и техники применение серной кислоты и олеума в ряде производств не может быть исключено. Поэтому проблема утилизации сернокислых отходов актуальна в настоящее время и в перспективе. Одним из способов утилизации сернокислотных отходов является повторное использование. В производстве высокоэнергетических веществ возвращение отработанной серной кислоты, возможно, после ее денитрации и концентрирования.

Исследование денитрации нитрозы концентрированным сернистым газом показало, что разбавление кислоты до  $74 - 73 \% H_2SO_4$  вызывает значительное увеличение интенсивности и коэффициента скорости абсорбции  $SO_2$  нитрозой. Ниже этой концентрации рост указанных показателей замедляется, и ход кривых меняет свое направление [3 – 5].

На благоприятное влияние на регенерацию оксидов азота при разбавлении нитрозы до 73 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> указывали и другие исследователи [6]. Это,

по-видимому, обусловлено тем, что при концентрации 73 % H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> наблюдается ряд аномальных явлений: теплота парообразования оксидов азота из нитрозы достигает максимального значения; а растворимость NO минимальная; это точка взаимного перехода гидратов H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O↔ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O; ниже этой концентрации происходит резкое повышение коэффициентов активности оксидов азота в нитрозах.

В связи с разработкой технологического процесса по переработке концентрированного сернистого газа [4, 5] появилась необходимость определения равновесного парциального давления оксидов азота над нитрозой с массовой долей серной кислоты 72 – 74 %. Методики эксперимента и обработки полученных данных описаны в [7].

Впервые были определены равновесные парциальные давления не только  $N_2O_3$  и HNO<sub>3</sub>, но и NO. На рисунке представлено суммарное давление оксидов азота при концентрации исходной серной кислоты 73 %. По полученным экспериментальным данным было выведено эмпирическое уравнение для определения как равновесного парциального давления оксидов азота и азотной кислоты, так и суммарного давления паров во всем исследованном диапазоне изменения составов.

$$\lg P = aC_{N_2O_3}^3 T + bC_{N_2O_3}^2 T + cC_{N_2O_3} T + dT - eC_{N_2O_3}^3 - fC_{N_2O_3}^2 - gC_{N_2O_3} - h,$$

где P – равновесное парциальное давление, кПа; T – температура, К;  $C_{N_2O_3}$  – содержание  $N_2O_3$  в нитрозе, % масс.

Значения коэффициентов приведены в таблице.



Рис. Зависимость суммарного давления паров от температуры при концентрации серной кислоты 73 % и при концентрации N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: *I* – 4,0 %; *2* – 2,5 %; *3* – 1,5 %; *4* – 0,5 %

Fig. Dependence of total pressure of vapors on temperature at concentration of sulfuric acid of 73 % at concentration of N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: I - 4.0 %; 2 - 2.5 %; 3 - 1.5 %; 4 - 0.5 %

Таблица

| Table. Values of coefficients | Значения коэффициенто        | В  |
|-------------------------------|------------------------------|----|
|                               | Table. Values of coefficient | ts |

|                  | 72 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 73 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 74 % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |  |  |
|------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|--|--|
|                  |                                     | P <sub>N2O3</sub>                   |                                     |  |  |
| а                | 0,0001                              | -0,0003                             | -0,0004                             |  |  |
| b                | - 0,0004                            | 0,00251                             | 0,00345                             |  |  |
| с                | 0,0002                              | - 0,0057                            | - 0,0084                            |  |  |
| d                | 0,0106                              | 0,0139                              | 0,0164                              |  |  |
| e                | 0,0658                              | -0,1022                             | -0,1540                             |  |  |
| f                | - 0,3042                            | 0,9068                              | 1,3621                              |  |  |
| g                | 0,1325                              | - 2,2881                            | - 3,5575                            |  |  |
| h                | 3,59                                | 5,0201                              | 6,2743                              |  |  |
|                  |                                     | P <sub>HNO3</sub>                   | · · · · ·                           |  |  |
| а                | 0,0003                              | 0,0001                              | -0,0005                             |  |  |
| b                | - 0,00195                           | - 0,0007                            | 0,0032                              |  |  |
| с                | 0,0027                              | 0,0004                              | - 0,0063                            |  |  |
| d                | 0,0078                              | 0,0098                              | 0,0130                              |  |  |
| e                | 0,058                               | 0,030                               | -0,2153                             |  |  |
| f                | - 0,322                             | - 0,1181                            | 1,491                               |  |  |
| g                | 0,0462                              | - 0,4639                            | - 3,2659                            |  |  |
| h                | 3,5757                              | 4,3343                              | 5,7194                              |  |  |
|                  |                                     | P <sub>NO</sub>                     |                                     |  |  |
| а                | 0,0004                              | 0,0011                              | 0,0011                              |  |  |
| b                | - 0,00196                           | - 0,00677                           | - 0,00674                           |  |  |
| с                | 0,0021                              | 0,011                               | 0,0108                              |  |  |
| d                | 0,0053                              | 0,0022                              | 0,0028                              |  |  |
| e                | 0,2432                              | 0,5101                              | 0,5188                              |  |  |
| f                | - 1,2379                            | - 3,0818                            | - 3,0564                            |  |  |
| g                | 1,2374                              | 4,6782                              | 4,4735                              |  |  |
| h                | 3,2165                              | 2,0722                              | 2,4735                              |  |  |
| P <sub>cvm</sub> |                                     |                                     |                                     |  |  |
| а                | 0,0001                              | -0,0002                             | -0,0003                             |  |  |
| b                | - 0,00039                           | 0,00178                             | 0,00263                             |  |  |
| с                | 0,00008                             | - 0,0044                            | - 0,0066                            |  |  |
| d                | 0,0102                              | 0,013                               | 0,015                               |  |  |
| e                | 0,0588                              | -0,0473                             | -0,1154                             |  |  |
| f                | - 0,2341                            | 0,5385                              | 1,0674                              |  |  |
| g                | - 0,0917                            | - 1,7018                            | - 2,9496                            |  |  |
| h                | 3.4279                              | 4.5603                              | 5.6493                              |  |  |

Максимальное отклонение расчетных данных от экспериментальных не превышает  $\pm 8$  %. Полученное эмпирическое уравнение можно использовать для определения равновесного парциального давления, для выяснения механизма гидролиза нитрозилсерной кислоты [8] и расчета оборудования.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Кириллова Ж.В., Метелица Т.М., Нейперт К.В. Использование отработанных кислот в СССР и за рубежом. М.: НИИТЭХИМ. 1984. 27 с.; Kirillova Zh.V., Metelitsa T.M., Neiypert K.V. Use of waste acids in USSR and in abroad. М.: NIITEKHIM. 1984.
- 27 р. (in Russion).
   Филонова Л.А., Метелица Т.М., Сущев В.С. // Химическая промышленность и промышленность по производству минеральных удобрений. Серия. Экономика и научная организация труда. 1989. Вып. 1. С. 11 18;

**Filonova L.A., Metelitsa T.M., Sushchev V.S.** // Khimicheskaya promyshlennost po proizvodstvu mineralnykh udobreniy. Seriya. Ekonomika i nauchnaya organizatsiya truda 1989. N 1. P. 11 – 18 (in Russian).

- Иошпа И.Е., Ким П.П. // Журн. прикл. химии. 1969. Т. 42. Вып. 9. С. 1921 – 1925;
   Ioshpa I.E., Kim P.P. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1969. V. 42. N 9. P. 1921 – 1925 (in Russian).
- Ким П.П., Иошпа И.Е., Малин К.М. // Журн. хим. пром-ть. 1983. № 9. С. 34 – 36; Кіт Р.Р., Ioshpa I.E., Malin К.М. // Zhurn. Khim. Promysh.. 1983. N 9. Р 34 – 36 (in Russian).
- Ким П.П. Научные основы высокоэффективных технологий регенерации нитрозной серной кислоты. Автореф. дис. ... д.т.н. ИГХТУ. 2002. 31 с.;
   Kim P.P. Scientific bases of high performance technologies of regeneration of nitrose sulfuric acid. Extended abstract of doctor dissertation for technical science. Ivanovo: ISUCT. 2002. 31 р. (in Russian).
   Савенкова Е.И.: Олесова А.Л. Сб. Химия и технология
- Савенкова Е.И., Олесова А.Л. Сб. Химия и технология минеральных удобрений. Ташкент. Изд. ФАН Узб.ССР. 1966. С. 65 – 72;
   Savenkova E.I., Olesova A.L. Collection: Chemistry and technology of mineral fertilizers. Tashkent. BAN Yzb. SSR. 1966. P. 65 – 72 (in Russian).
- Иошпа И.Е., Перетрутов А.А., Ким П.П., Кривоногов В.П., Рыбакова Л.И. // Журн. прикл. химии. 1973. Т. 46. Вып. 5. С. 967 – 972; Ioshpa I.E., Peretrutov A.A., Kim P.P., Krivonogov V.P., Rybakova L.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1973. V. 46. N 5. P.
- 967 972 (in Russian).
  8. Петровский А.М., Ким В.П., Алехин А.В., Ким П.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 4. С. 148 – 149;

**Petrovkiy A.M., Kim V.P., Alekhin A.V., Kim P.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 4. P. 148 – 149 (in Russian).

Кафедра процессов и аппаратов химической и пищевой технологии

# А.А. Баканова, Е.Р. Кофанов, Г.Г. Красовская, А.А. Назарова, А.Ф. Бетнев

### СИНТЕЗ 2,4-ДИНИТРОФЕНИЛНОРБОРНАНКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, СОДЕРЖАЩИХ ИМИДНЫЙ ЦИКЛ

(Ярославский государственный технический университет) e-mail: Annytik\_08@mail.ru

### Представлена схема синтеза динитрокарбоновых кислот, содержащих норборнановый и имидные циклы.

Ключевые слова: нитрование, фенилнорборнандикарбоновая кислота, имиды, динитрокарбоновые кислоты

Целью данной работы является получение 2,4-динитрофенилнорборнанкарбоновых кислот, содержащих имидный цикл. Данные соединения применяются для производства лекарственных препаратов [1] и биологически активных веществ [2]. Широко используются в полимерной химии [3], а наличие двух нитрогрупп позволяет получить две аминогруппы, что позволяет применять их в качестве мембран для разделения различных классов соединений, органических жидкостей от неорганических [4].

В качестве исходного соединения использовалась фенилнорборнандикарбоновая кислота 2, которую получили по реакции алкилирования норборнендикарбоновой кислоты 1 в среде бензола в присутствии хлористого алюминия в течение 7 ч, мольное соотношение реагентов норборненовая кислота : бензол : алюминий хлористый = 1:5:3 (моль) [5]. Ангидрид 3 получали нагреванием фенилнорборнандикарбоновой кислоты (ФНДКК) в 4-кратном мольном избытке ацетила хлористого в течение 4 часов.

Имиды 4(а, б) синтезировали взаимодействием ангидридов 3(а, б) с природными  $\alpha$ -аминокислотами в уксусной кислоте при нагревании в течение 5 часов при температуре 120°С. В качестве аминокислот использовались глицин и *L*-валин. Использование *L*-валина приводит к образованию имида 4б, который содержит хиральный атом углерода.



Нитрование имидов проводили нитратом калия в серной кислоте в течение 5 часов при комнатной температуре. В результате образовывалась смесь изомеров *орто-* и *пара*-нитрокислоты, а также динитрокислоты 5(а,б), содержание которых являлось преобладающим. Образование изомеров было подтверждено данными <sup>1</sup>Н ЯМР спектроскопии, о чем свидетельствует расщепление дублета в области 7,48-7,55 мд. В области ароматического ядра характерные сигналы для *пара*-изомера лежат пределах 7,4 и 8,1 мд; для *орто*-изомера – 7,84 мд. О наличии динитрокис-

лоты 5(а,б) свидетельствует наличие сигналов в области 7,94 мд. 2,4-Динитрофенилнорборнанкарбоновые кислоты получали перекристаллизацией из этилового спирта.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика синтеза фенилнорборнандикарбоновой кислоты. В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, помещали 92 г (0,689 моль) хлористого алюминия и 450 см<sup>3</sup> бензола. Реакционную смесь нагревали до 55°С и постепенно добавляли 50 г (0,274 моль) норборнендикарбоновую кислоту. Через 2 ч полученную смесь выливали в воду со льдом (1000 см<sup>3</sup>) и 50 см<sup>3</sup> 36 %-ного раствора соляной кислоты. Осадок сушили при температуре 50°С. Перекристаллизовывали из уксусной кислоты. Выход 94 %. Т<sub>пл</sub>= 174-176°С.

ИК, см<sup>-1</sup>: 2530 (ОН), 1690 (С=О), 1240 (С-О), 930 (ОН), 740, 710 (Аг).

ЯМР <sup>1</sup>H, δ м.д., *J* (Гц): 1,4 (1H, м); 1,56 (2H, д, *J*=9); 2,11 (1H, т, *J*=13); 2,5 (2H, м); 2,90 (1H, м); 3,05 (1H, м); 3,45 (1H, т, *J*=12); 7,18 (3H, т, *J*=8,2); 7,25 (2H, д, *J*=8,2); 12,0 (2H, с).

Методика синтеза ангидрида фенилнорборнандикарбоновой кислоты. В одногорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, загружали 1 г фенилнорборнандикарбоновой кислоты и 4 см<sup>3</sup> хлористого ацетила. Реакционную смесь кипятили 4 ч. После этого отгоняли избыток хлористого ацетила, а выпавший осадок промывали петролейным эфиром и сушили. Выход 72 %.  $T_{nn}$ = 102-104°C.

ИК, см<sup>-1</sup>: 1835, 1760 (С=О), 905 (С-О).

ЯМР <sup>1</sup>Н, δ м.д., *J* (Гц): 1,63 (1Н, д, *J*=9,9); 1,76-1,94 (3Н, м); 2,81 (3Н, м); 3,57 (2Н, м); 7,18 (1Н, т, *J*=7,4); 7,19 (2Н, д, *J*=7,4); 7,29 (2Н, т, *J*=7,4).

Общая методика синтеза имидов ФНДКК. В колбе, снабженной обратным холодильником и мешалкой, растворили 1,5 г (0,005 моль) ангидрида 3 в 15 мл уксусной и затем добавляли 0,45 г (0,006 моль) аминоуксусной кислоты. Реакционную смесь кипятили в течение 5 ч. Раствор выливали в воду, полученный осадок отфильтровывали. Перекристаллизовывали из этилового спирта. Выход 81 - 85 %.

4 а: ИК, см<sup>-1</sup>: 2726 (OH), 1669 (C=O), 1172 (C-O), 930 (OH), 1601(Ar).

SMP <sup>1</sup>H, δ м.д.; 1,57 (2H, м); 1,83 (2H, м); 2,26 (2H, м); 2,68 (1H, м); 3,19 (1H, м); 3,79 (1H, τ, J=7,1); 7,18 (1H, τ, J=7,4); 7,19 (2H, д, J=7,4); 7,29 (2H, τ, J=7,4)

4 b: ИК, см <sup>-1</sup>: 2723 (OH), 1702 (C=O), 1192 (C-O), 888 (OH), 1600 (Ar).

SMP <sup>1</sup>H, δ м.д.; 0,9 (6H, м); 1,4 (1H, м);
1,8 (3H, м); 2,05 (2H, м); 2,8 (2H, м); 2,95 (1H, м);
3,3 (6H, м); 4,5 (1H, м); 7,18 (1H, т, *J*=7,4);
7,19 (2H, д, *J*=7,4); 7,29 (2H, т, *J*=7,4)

Методика синтеза 2,4-динитрофенилнорборнандикарбоновых кислот. В 20 мл серной кислоты растворили 5 г (0,017 моль) фенилнорборнанкарбоновой кислоты и затем добавляли 3,4 г (0,033 моль) нитрата калия. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 5 ч. Раствор выливали в лед, полученный осадок отфильтровывали. Перекристаллизовывали из этилового спирта. Выход 50 – 62 %.

5 а: ИК, см <sup>-1</sup>:2729, 891 (ОН), 1749 (С=О), 1176 (С=О), 1514, 1352 (NO<sub>2</sub>).

ЯМР <sup>1</sup>H, δ м.д.; 1,57 (2H, м); 1,83 (2H, м); 2,26 (2H, м); 2,68 (1H, м); 3,19 (1H, м); 3,79 (1H, т, *J*=7,1); 7,91 (1H, д, *J*=8,6); 8,38 (1H, д, *J*=8,4), 8,58 (1H, м, *J*=8,8);

Вычислено, %: С 52,44, **H** 3,85, **N** 10,79, С<sub>17</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Найдено, %: С 52,26, **H** 3,95, **N** 10,71/

5 b: ИК, см<sup>-1</sup>: 2667, 933 (OH), 1716 (C=O), 1278 (C–O), 1519, 1346 (NO<sub>2</sub>).

SMP <sup>1</sup>H, δ м.д.; 0,9 (6H, м); 1,4 (1H, м);
1,8 (3H, м); 2,05 (2H, м); 2,8 (2H, м); 2,95 (1H, м);
3,3 (6H, м); 4,5 (1H, м); 7,91 (1H, д, *J*=8,6);
8,38 (1H, д, *J*=8,4), 8,58 (1H, м, *J*=8,8);

Вычислено, %: С 55,68, **H** 4,87, **N** 9,74, C<sub>20</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Найдено, %: С 55,58, **H** 4,94, **N** 9,72.

Спектры <sup>1</sup>Н ЯМР записывали на приборе Bruker MSL 300. Образец готовили в виде раствора в дейтерированном ДМСО (стандарт тетраметилсилан).

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Bottari G., Towards T.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 16-18;
- Miklós F., Csende F., Stájer G. // Acta Chem. Scand. 1998.
   V. 52. P. 322-327.
- 3. Shin D.M., Song D.M., Kim Y.B. // Materials Sci. and Enginering. 2004. V. 24. N 1. P. 127-130.
- 4. Кононова С.В., Корыткова Э.Н., Масленникова Т.П., Ромашкова К.А., Кручинина Е.В., Потокин И.Л., Гусаров В.В. // Журнал общей химии. 2010. Т. 80. № 6. С. 966-972;

Kononova S.V., Korytkova E.N., Maslennikova T.P., Romashkova K.A., Kruchinina E.V., Potokin I.L., Gusarov V.V. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 2010. V. 80. N 6. P. 966-972 (in Russian).

 Колобов А.В., Борисов П.В., Панфилов С.Т., Овчинников К.Л., Данилова А.С., Кофанов Е.Р. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 4. С. 59-61; Kolobov A.V., Borisov P.V., Panfilov S.T., Ovchinnikov K.L., Danilova A.S., Kofanov E.R. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 4. P. 59-61 (in Russian).

# ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 56 (12)

# ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

# СОДЕРЖАНИЕ

# ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

| <b>Ильин А.А., Бабайкин Д.В., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.</b><br>Проблемы низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром в водород в<br>произволстве аммиака. |    |
|--|----|
|  |    |
| ХИМИЯ  |    |
| (неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,  |    |
| коллоидная и высокомолекулярных соединений)  |    |
| Васин В.С., Колдаева Т.Ю., Перевалов В.П.  |    |
| Особенности диазотирования производных 6-амино-2-(2-гидроксифенил)-7-хлор-2н-  |    |
| бензотриазол-4-карбоновой кислоты  | 15 |
| Репкин Н.М., Нестерова Т.Н., Головин Е.В., Леванова С.В., Дружинина Ю.А.   |    |
| Идентификация продуктов термического разложения некоторых алкилфенолов   | 18 |
| Кочергина Л.А., Хохлова Е.А., Дробилова О.М.   |    |
| Термохимическое исследование реакций комплексообразования иона кобальта (II) с L-серином в   |    |
| водном растворе  | 23 |
| Таран А.Л., Пынкова Т.И., Таран Ю.А.   |    |
| Подход к оценке кинетических параметров процесса самодиспергирования   | 28 |
| Матаев М.М., Нукетаева Д.Ж., Жуманова Н.А., Мырзахметова Н.О., Бутин Б.М.,   |    |
| Абдраймова М.  |    |
| Теплоемкость и термодинамические функции висмутитов неодима и самария  | 33 |
| Черкасова Е.В., Гиниятуллина Ю.Р., Черкасова Т.Г., Татаринова Э.С.   |    |
| Изучение взаимодействия солей кадмия(II) и лютеция(III) с гекса(изотиоцианато)хроматом(III)  |    |
| калия в водных растворах   | 36 |
| Межуев Я.О., Коршак Ю.В., Штильман М.И., Соловьева И.В., Салоп М.А.  |    |
| Кинетика окислительной полимеризации анилина в водных растворах поливинилового спирта  | 39 |
| Рустамов Н.Х., Аббасова Г.Г.   |    |
| Синтез и исследование координационных соединений марганца(II) с 1.10-фенантролином и 2,4-  |    |
| динитробензолазосалициловой кислотой   | 44 |
| Комин А.В., Высоковский А.С., Коротнева И.С.   |    |
| О растворимости поверхностно-активных сополимеров метакриловой кислоты и пиперилена в  |    |
| органических средах  | 49 |
| Улитин Н.В., Дебердеев Р.Я., Набиев Р.Р., Терещенко К.А., Берлин А.А.  |    |
| Решение обратной кинетической задачи для быстрых процессов полимеризации. Процесс  |    |
| получения бутилкаучука   | 51 |
| ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ  |    |
| (неорганических и органических вешеств   |    |
| теоретических и органи теских веществ,   |    |
|  |    |
| Адеева Л.Н., Диденко Т.А., Никитина В.В., Лукиша Т.В., Струнина Н.Н.   |    |
| Сорбционное выщелачивание редкоземельных металлов из вторичного сырья  | 59 |
| Машаров М.Т., Утев Н.В., Шеин А.Б.   |    |
| Импеданс MnSi-электрода в растворе гидроксида натрия   | 63 |
| Бутман М.Ф., Овчинников Н.Л., Арбузников В.В., Агафонов А.В.   |    |
| Активированный синтез Al-пилларированного монтмориллонита  | 68 |

# Филатова Н.В., Пимков Ю.В., Косенко Н.Ф.

| Разработка состава волокнистого композиционного материала с использованием отходов       |     |
|--|-----|
| огнеупорной теплоизоляции  | 74  |
| Верещагина Н.В., Захарова Г.Б., Антонова Т.Н., Абрамов И.Г.                              |     |
| Жидкофазное гидрирование циклоолефинов   | 79  |
| Гончаров Г.М., Ломов А.А., Гуданов И.С., Лаврентьев Ю.Б., Юрыгин П.П.                    |     |
| Численное изучение процесса размерообразования при соэкструзии трубчатых изделий из      |     |
| резиновых смесей   | 82  |
| Сипкина Е.И., Лебедева О.В., Пожидаев Ю.Н., Покровская М.А., Раскулова Т.В.              |     |
| Новые сорбенты для извлечения платины (IV) на основе композиционных материалов           | 86  |
| Корпатенков Д.О., Меркин А.А., Комаров А.А., Лефедова О.В.                               |     |
| Побочные процессы в реакциях каталитической гидрогенизации нитробензола и его замещенных |     |
| на скелетном никеле  | 90  |
| Гришин Д.Ф., Ильичев И.С., Валетова Н.Б., Гришин И.Д.                                    |     |
| Алкилгалогениды в никель-катализируемом синтезе полимеров на основе метилметакрилата     | 93  |
| Панкратов В.А., Сдобникова О.А., Шмакова Н.С.  |     |
| Синтез и свойства новых поверхностно-активных четвертичных аммониевых солей              | 101 |
| Высоковский А.С., Коротнева И.С., Комин А.В., Полякова Е.А.                              |     |
| Биокомпозиционный материал на основе синтетических латексов и природных полисахаридов    | 105 |
| Данилова Е.А., Талакуева А.В., Галиев Р.М., Кудаярова Т.В., Исляйкин М.К.                |     |
| Усовершенствование технологии получения 2-имино-4-тиобиурета                             | 107 |
| Мезина Е.А., Макарова Л.И., Липатова И.М.  |     |
| Хитозан-волокнистые матрицы для пролонгированного выделения лекарственного препарата     |     |
| лидокаина  | 110 |
| Зуева Г.А., Падохин В.А., Кокурина Г.Н.  |     |
| Структурная модель теплопроводности неограниченного цилиндра                             | 114 |
| Рудобашта С.П., Кошелева М.К., Разумеев К.Э., Пичугин А.В.                               |     |
| Расчет процесса сушки гранул поликапроамида  | 118 |
| Сиренек В.А.   |     |
| Методы исследования диффузионных процессов в твердых телах на основе волновой модели     |     |
| диффузии   | 124 |
| Ворошин А.В., Чагин О.В., Блиничев В.Н.  |     |
| Исследование процесса разделения водно-спиртовой смеси на ректификационной установке     |     |
| непрерывного действия с пакетной вихревой насадкой                                       | 128 |
| Мешалкин В.П., Образцов А.А., Ходченко С.М., Панина Е.А.                                 |     |
| Редукционный топологическо-эвристический метод поиска оптимальных трасс разветвленных    |     |
| сетей технологических трубопроводов  | 132 |
|  |     |

# КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

| Ким П.П., Петровский А.М., Перетрутов А.А., Чубенко М.Н., Комаров В.А.      |     |
|---|-----|
| Равновесное давление оксидов азота над нитрозами1                           | 36  |
| Баканова А.А., Кофанов Е.Р., Красовская Г.Г., Назарова А.А., Бетнев А.Ф.    |     |
| Синтез 2,4-динитрофенилнорборнанкарбоновых кислот, содержащих имидный цикл1 | .38 |

# ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 56 (12)

# ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

# **CONTENTS**

# REVIEWS

# Ilyin A.A., Babaiykin D.V., Smirnov N.N., Ilyin A.P.

# CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid and high-molecular compounds)

| Vasin V.S., Koldaeva T.Yu., Perevalov V.P.  |
|---|
| Features of diazotization of derivatives of 6-amino-7-chloro-2-(2-hydroxyphenyl)-2h-benzotriazole-4-        |
| carboxylic acid15   |
| Repkin N.M., Nesterova T.N., Golovin E.V., Levanova S.V., Druzhinina Yu. A.                                 |
| Identification of thermal decomposition products of some alkylphenols                                       |
| Kochergina L.A., Khokhlova E.A., Drobilova O.M.   |
| Thermochemical study of complexation reactions of cobalt (II) ion with 1-serine in aqueous solution23       |
| Taran A.L., Pynkova T.I., Taran Yu.A.   |
| Approach to estimation of kinetic parameters of self-dispersion process                                     |
| Mataev M.M., Nuketaeva D.Zh., Zhumanova N.A., Myrzakhmetova N.O., Butin B.M.,                               |
| Abdraiymova M.R.  |
| Heat capacity and thermodynamic functions of neodymium and samarium bismuthites                             |
| Cherkasova E.V., Giniyatullina Yu.R., Cherkasova T.G., Tatarinova E.S.                                      |
| Study of interaction of cadmium (II) and lutetium (III) salts with potasium hexa (isothiocyanate)           |
| chromate (III) in water solutions   |
| Mezhuev Ya.O., Korshak Yu.V., Shtilman M.I., Solovyova I.V., Salop M.A.                                     |
| Kinetics of oxidative polymerization of aniline in aqueous solutions of polyvinyl alcohol                   |
| Rustamov N.Kh., Abbasova G.G.   |
| Synthesis and investigation of coordination compounds of manganese(II) with 1,10-phenantroline and          |
| dinitrobenzolazosalisylic acid  |
| Komin A.V., Vysokovskiy A.S., Korotneva I.S.  |
| On solubility of surface-active copolymers of methacrylic acid and piperylene in organic environment        |
| Ulitin N.V., Deberdeev R.Ya., Nabiev R.R., Tereshchenko K.A., Berlin A.A.                                   |
| Solution of inverse kinetic problem for fast polymerization processes. Process of butyl rubber production51 |
| CHEMICAL TECHNOLOGY   |
| (inorganic and organic substances.  |
| Theoretical fundamentals)   |

| Adeeva L.N., Didenko T.A., Nikitina V.V., Lukisha T.V., Strunina N.N.                            |    |
|--|----|
| Sorption leaching rare earth metals from secondary raw materials                                 | 59 |
| Masharov M.T., Utev N.V., Shein A.B.   |    |
| Impedance of MnSi-electrode in sodium hydroxide solution   | 63 |
| Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Arbuznikov V.V., Agafonov A.V.                                    |    |
| Activated synthesis of Al-pillared montmorillonite   | 68 |
| Filatova N.V., Pimkov Yu.V., Kosenko N.F.  |    |
| Development of composition of fibrous material using waste products of refractory heat isolation | 74 |
| Vereshchagina N.V., Zakharov G.B., Antonova T.N., Abramov I.G.                                   |    |
| Liquid-phase hydrogenetion of cyclo olefines   | 79 |
|  |    |

| Goncharov G.M., Lomov A.A., Gudanov I.S., Lavrentiev Yu.B., Yurygin P.P.                                |     |
|---|-----|
| Numerical study of form-formation process at tubular products extrusion from rubber mixtures            | 82  |
| Sipkina E.I., Lebedeva O.V., Pozhidaev Yu.N., Pokrovskava M.A., Raskulova T.V.,                         |     |
| Dudarev V.I.  |     |
| New sorbents for platinum (IV) extraction on base of composite materials                                | 86  |
| Korpatenkov D.O., Merkin A.A., Komarov A.A., Lefedova O.V.  |     |
| Side processes in reactions of catalytic hydrogenation of nitrobenzene and it's substituted             |     |
| on skeletal nickel  | 90  |
| Grishin D.F., Ilychev I.S., Valetova N.B., Grishin I.D.   |     |
| Alkyl galides in nickel catalyzed polymer synthesis based on methyl methacrylate                        | 93  |
| Pankratov V.A., Sdobnikova O.A., Shmakova N.S.  |     |
| Synthesis and properties of new surface-active quaternary ammonium salts                                | 101 |
| Vysokovskiy A.S., Korotneva I.S., Komin A.V., Polyakova E.A.  |     |
| Biocomposite material based on synthetic latexes and natural polysaccharides                            | 105 |
| Danilova E.A., Talakueva A.V., Galiev R.M., Kudayarova T.V., Islyaikin M.K.                             |     |
| Improving technology of 2-imino-4-thiobiuret obtaining  | 107 |
| Mezina E.A., Makarova L.I., Lipatova I.M.   |     |
| Chitosan-fibrous matrixes for prolonged extraction of lidocaine drug                                    | 110 |
| Zueva G.A., Padokhin V.A., Kokurina G.N.  |     |
| Structural model of heat conductivity of unlimited cylinder   | 114 |
| Rudobashta S.P., Kosheleva M.K., Razumeev K.E., Pichugin A.V.   |     |
| Calculation of process of granules polycaproamide drying  | 118 |
| Sirenek V.A.  |     |
| Methods of research of diffusion processes in solids on base of wave diffusion model                    | 124 |
| Voroshin A.V., Chagin O.V., Blinichev V.N.  |     |
| Study of separation process of water-alcohol mixture on rectification unit of continuously working with |     |
| batch vortex nozzle   | 128 |
| Meshalkin V.P., Obraztsov A.A., Khodchenko S.M., Panina E.A.  |     |
| Reducing topological-heuristic method for optimal pipeline manifold networks layout                     | 132 |
| SHORT COMMUNICATIONS  |     |

| Kim P.P., Petrovckiy A.M., Peretrutov A.A., Chubenko M.N., Komarov V.A.        |     |
|--|-----|
| Equilibrium pressure of nitrogen oxides above nitroses                         | 136 |
| Bakanova A.A., Kofanov E.R., Krasovskaya G.G., Nazarova A.A., Betnev A.F.      |     |
| Synthesis of 2,4-dinitrophenylnorbornancarboxylic acids containing imide cycle | 138 |

T 56 (12)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2013

# ABSTRACTS

# A.A. ILYIN, D.V. BABAIYKIN, N.N. SMIRNOV, A.P. ILYIN PROBLEMS OF LOW-TEMPERATURE CONVERSION OF CARBON MONOXIDE WITH WATER VAPOR AT AMMONIA PRODUCTION

The review of conventional and developing methods of steam reforming processes carring out of carbon monoxide conversion is given for the ammonia production. Pecularities of application of low temperature catalysts were considered for processes intensification. The comparative analysis of production methods of CO conversion catalysts was carried out. Ways of process improvement of low temperature conversion of carbon monoxide with water vapor are discussed.

Key words: conversion, carbon monoxide, catalyst, activity, selectivity, mechanochemical synthesis

# V.S. VASIN, T.YU. KOLDAEVA, V.P. PEREVALOV FEATURES OF DIAZOTIZATION OF DERIVATIVES OF 6-AMINO-7-CHLORO-2-(2-HYDROXYPHENYL)-2H-BENZOTRIAZOLE-4-CARBOXYLIC ACID

The features of diazotization of derivatives of 6-amino-7-chloro-2-(2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole-4-carboxylic acid were studied. By means of further transformations of synthesized diazo compounds the new derivatives of 2-(2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole-4-carboxylic acid were obtained.

**Key words:** 2-(2-hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole-4-carboxylic acid, diazotization, nitration, diazo compounds transformations

# *N.M. REPKIN, T.N. NESTEROVA, E.V. GOLOVIN, S.V. LEVANOVA, YU. A. DRUZHININA* IDENTIFICATION OF THERMAL DECOMPOSITION PRODUCTS OF SOME ALKYLPHENOLS

The identification of products of thermal decomposition of 4-tert-butylphenol and 2,6-di-tert-butyl-4methylphenol was carried out using chemical methods and chromatography-mass spectrometry. **Key words:** alkylphenols, chromatography-mass spectrometry, identification

# L.A KOCHERGINA, E.A KHOKHLOVA, O.M. DROBILOVA THERMOCHEMICAL STUDY OF COMPLEXATION REACTIONS OF COBALT (II) ION WITH L-SERINE IN AQUEOUS SOLUTION

Heats of reactions of complex formation of L-serine with doubly charged ion cobalt were determined by calorimetric method. Heat effects of the interaction of the amino acid solution with a solution of cobalt (II) and the corresponding heat of dilution of a solution of cobalt nitrate were measured at temperatures of 288.15 to 298.15 K, 308.15 K and at ionic strengths of 0.25, 0.50 and 0.75 on background of KNO<sub>3</sub>. The standard thermodynamic characteristics of complex formation were calculated. Standard enthalpies of formation of the mono-, bis-and tris-coordinated complexes of cobalt (II) in aqueous solution were determined.

Key words: thermodynamics, amino acid, solutions, L-serine, complexes, calorimeter

# A.L. TARAN, T.I. PYNKOVA, Yu.A. TARAN

# APPROACH TO ESTIMATION OF KINETIC PARAMETERS OF SELF-DISPERSION PROCESS

In given study the possibility of applying the formal analogy theory of processes with the structure rearrangement for determining the self-dispersion parameters: the critical radius and the critical surface tension as well as for the study of dynamics of emulsion formation.

Key words: emulsion, dispersion, surface tension, critical radius, formal analogy, nucleation rate, growth rate

### M.M. MATAEV, D.ZH. NUKETAEVA, N.A. ZHUMANOVA, N.O. MYRZAKHMETOVA, B.M. BUTIN, M.R. ABDRAIYMOVA

# HEAT CAPACITY AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF NEODYMIUM AND SAMARIUM **BISMUTHITES**

Heat capacities of RCaBiO<sub>4</sub> (R-REE) were measured by means of the method of dynamic calorimetry in a temperature range of 298.15-673 K. Equations describing  $C_p^0 \sim f(T)$  dependencies were obtained.  $C_{p}^{0}(T), H^{0}(298, 15)S^{0}(T), \Phi(T)$  thermodynamic functions were calcukated.

Key words: heat capacity, calorimeter, bismuthite

# E.V. CHERKASOVA, YU.R. GINIYATULLINA, T.G. CHERKASOVA, E.S. TATARINOVA STUDY OF INTERACTION OF CADMIUM (II) AND LUTETIUM (III) SALTS WITH POTASIUM HEXA (ISOTHIOCYANATE) CHROMATE (III) IN WATER SOLUTIONS

The interaction of  $K_3[Cr(NCS)_6]$  anion complex with salts of cadmium (II), lutetium (III) and  $\varepsilon$ caprolactam was studied. Obtained results are conidered from viewpoint of the concept of «hard-soft acids and bases»

Key words: double complex salts, chromium, cadmium, lutetium, ɛ-caprolactam

## YA.O. MEZHUEV, YU.V. KORSHAK, M.I. SHTILMAN, I.V. SOLOVYOVA, M.A. SALOP KINETICS OF OXIDATIVE POLYMERIZATION OF ANILINE IN AQUEOUS SOLUTIONS **OF POLYVINYL ALCOHOL**

The effect of polyvinyl alcohol on the rate constants and the activation energies was determined for the steps of oxidative polymerization of aniline in aqueous solutions induced by ammonium persulfate. **Key words:** polyaniline, aniline, kinetics, polyvinyl alcohol, rate constant, activation energy

# N.KH. RUSTAMOV, G.G. ABBASOVA SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF COORDINATION COMPOUNDS OF MANGANESE(II) WITH 1,10-PHENANTROLINE AND DINITROBENZOLAZOSALISYLIC ACID

The heteroligand complexes of manganese (II) with 1,10-phenantroline and chromogen organic reagent - dinitrobenzolazosalisylic acid were synthesized. Conditions of formation and extraction and composition of complexes were established by spectrophotometric method. Complexes were studied with chemical analysis, IR-spectroscopy, thermogravimetrc method and X-ray.

Key words: manganese, complexation, synthesis, spectrophotometry

# A.V. KOMIN, A.S. VYSOKOVSKIY, I.S. KOROTNEVA ON SOLUBILITY OF SURFACE-ACTIVE COPOLYMERS OF METHACRYLIC ACID AND PIPE-**RYLENE IN ORGANIC ENVIRONMENT**

Solubility parameters of copolymers of methacrylic acid and piperylene, some organic solvents, and values of probable solubility of copolymer of methacrylic acid and piperylene in organic environment were calculated. The solubility of copolymers of methacrylic acid and piperylene was determined in organic solvents and their mixtures.

Key words: copolymers of methacrylic acid and piperylene, surface-active copolymers, solubility, solubility parameter, organic solvent

# N.V. ULITIN, R.YA. DEBERDEEV, R.R. NABIEV, K.A. TERESHCHENKO, A.A. BERLIN SOLUTION OF INVERSE KINETIC PROBLEM FOR FAST POLYMERIZATION PROCESSES. **PROCESS OF BUTYL RUBBER PRODUCTION**

In the frame of process description of butyl rubber obtaining the mathematic model was developed for copolymerization of isobutylene with isoprene in methylchloride. The inverse kinetic task was solved on determination of unknown rate constants of elementary reactions. The model adequacy was shown by means of comparison of model and experimental values of molecular-mass parameters of product.

**Key words:** butyl rubber, modeling, inverse kinetic task

# L.N. ADEEVA, T.A. DIDENKO, V.V. NIKITINA, T.V. LUKISHA, N.N. STRUNINA SORPTION LEACHING RARE EARTH METALS FROM SECONDARY RAW MATERIALS

The possibility of extraction of rare earth metals by sorption leaching of poor raw material for example, the ash of sapropel non-hydrolyzable residue, was shown. Complete factorial experiment 2<sup>3</sup> on establishment of influence of temperature, acidity and process duration on leaching degree of yttrium, lanthanum and cerium,

and their sum was carried out. For sorption leaching the Purolite C100-H cation-exchange resin was applied. Sorption characteristics of this cation-exchange resin for lanthanum (III) example were previously established. **Key words:** rare earth metals, sorption leaching, cation-exchange resin, sulfonic acid groups

# *M.T. MASHAROV, N.V. UTEV, A.B. SHEIN* IMPEDANCE OF MNSI-ELECTRODE IN SODIUM HYDROXIDE SOLUTION

The results of investigation of anodic behaviour of MnSi in NaOH solution at the potentials from corrosion potential up to oxygen evolution potential are presented. Impedance spectra in passive region are described taking into consideration the presence of double-lay passivating oxide film of metal component of alloy on electrode surface. Equivalent electric circuits for the different ranges of electrode potential were proposed. **Key words:** manganese, silicide, anodic dissolution, passivation, impedance

### M.F. BUTMAN, N.L. OVCHINNIKOV, V.V. ARBUZNIKOV, A.V. AGAFONOV ACTIVATED SYNTHESIS OF AI-PILLARED MONTMORILLONITE

A number of physical treatments - hydrothermal, ultrasonics and microwave irradiation – were used to activate the synthesis of Al-pillared montmorillonite on the step of intercalation of polyhydroxy aluminum cations. Textural and adsorption properties of the materials were characterized using X-ray diffraction, differential thermal analysis, infrared spectroscopy, photometry, scanning electron microscopy and nitrogen adsorption-desorption. Regardless of the processing the pillared montmorillonite is characterized by a narrow unimodal pore-sizes distribution. Specific surface area equal to  $S_{BET} = 172.4 \text{ m}^2/\text{g}$ , total pore volume- $V_{total} = 0.31 \text{ cm}^3/\text{g}$ , and average pore size was-  $D_{average} = 7.1 \text{ nm}$  were observed to be maximal for the samples treated by the microwave irradiation.

Key words: lamellar aluminum silicates, intercalation, aluminum polyhydrocomplex, pillared montmorillonite

# N.V. FILATOVA, YU.V. PIMKOV, N.F. KOSENKO

# DEVELOPMENT OF COMPOSITION OF FIBROUS MATERIAL USING WASTE PRODUCTS OF REFRACTORY HEAT ISOLATION

The method of the refractory wastes utilization of mullite- siliceous fibers in a composition of lamellar structures in which there is a composite binder interlayer between two layers of a commercial roll material consisting of a phosphate binder matrix and a filling agent as disagglomerated fibers wastes was proposed. The optimal composition was selected for a fibrous composite material on the base of MKRR-130 and MKRRC-150 fibers and alumina-boron-phosphate binder and alumina-chromium-phosphate binder. Its volume weight, bending strength, and heat conductivity were determined.

Key words: fibrous composite material, mullite-siliceous fiber, phosphate binders, heat-insulating materials, fibers wastes

## N.V. VERESHCHAGINA, G.B. ZAKHAROV, T.N. ANTONOVA, I.G. ABRAMOV LIQUID-PHASE HYDROGENETION OF CYCLO OLEFINES

Regularities of hydration of some cycloolefins were studied as well as unsaturated oxygen-containing alicyclic compounds with hydrogen in the presence of palladium catalysts (1% of Pd/C) suspended in liquid phase. Thin composite layers of an amorphous carbon-palladium provide nano-scale size of metal particles (20-900 nm). Process parameters were estimated depending on parameters of its implementation. The reactivity of double bonds of compounds under hydration was compared.

Key words: liquid-phase hydrogenation, cyclooctadiene, unsaturated alicyclic oxygen-containing compounds, nano catalysts

# G.M. GONCHAROV, A.A. LOMOV, I.S. GUDANOV, YU.B. LAVRENTIEV, P.P. YURYGIN NUMERICAL STUDY OF FORM-FORMATION PROCESS AT TUBULAR PRODUCTS EXTRUSION FROM RUBBER MIXTURES

Main features of coextrusion technology of ring profiles from rubber mixtures are presented. The numerical calculation method of hydrodynamics of the stratified flow process of viscoelastic fluidswas proposed. The problem of determining the dimensional parameters of the aggregated polymer products including was solved taking into account post-extrusion swelling.

Key words: coextrusion, rubber mistures, extrusion head, cable insulation
# E.I. SIPKINA, O.V. LEBEDEVA, YU.N. POZHIDAEV, M.A. POKROVSKAYA, T.V. RASKULOVA, V.I. DUDAREV

## NEW SORBENTS FOR PLATINUM (IV) EXTRACTION ON BASE OF COMPOSITE MATERIALS

New sorption materials on the base of organic silicone monomers and copolymers of 1– (vinyloxyethoxy)–propylene oxide–2,3 with vinyl chloride were obtained by a method of zol-gel synthesis. Structure formation of sorbents is the result of formation of semi-interpenetrating grids. Sorption materials are characterized by high chemical and thermal stability and show the sorption ability with respect to platinum (IV) ions in acid solutions.

Key words: zol-gel synthesis, organic silicone composites, platinum, sorption capacity, interface distribution coefficients

#### D.O. KORPATENKOV, A.A. MERKIN, A.A. KOMAROV, O.V. LEFEDOVA SIDE PROCESSES IN REACTIONS OF CATALYTIC HYDROGENATION OF NITROBENZENE AND IT'S SUBSTITUTED ON SKELETAL NICKEL

The liquid phase catalytic hydrogenation is the efficiency method for obtaining the aromatic amines having a significant practical importance. In given article the kinetics of hydrogenation reactions was considered for nitrobenzene, 2-nitroanizole, 4-nitroaniline in water solutions on the base of 2-propanol on skeletal nickel at different temperatures.

Key words: liquid-phase hydrogenation, 2-propanol, dehydration, skeletal nickel, nitrobenzene, 2nitroanyzole, 4-nitroanyline

## D.F. GRISHIN, I.S. ILYCHEV, N.B. VALETOVA, I.D. GRISHIN ALKYL GALIDES IN NICKEL CATALYZED POLYMER SYNTHESIS BASED ON METHYL METHACRYLATE

The features of the polymerization of methyl methacrylate in the presence of a catalyst composition on the base of dibromide bis(triphenylphosphine)nickel, zinc dust and halogen-containing initiators were investigated. The influence of the structure of the alkyl halide initiators on PMMA yield was estimated. The methods of synthesis of fluorescent block copolymers based on methyl methacrylate and 2.7- diiodine fluorene with nickel complexes were developed.

Key words: radical polymerization, nickel complexes, catalysis by metal, methyl methacrylate, fluorescent polymers

## V.A. PANKRATOV, O.A. SDOBNIKOVA, N.S. SHMAKOVA SYNTHESIS AND PROPERTIES OF NEW SURFACE-ACTIVE QUATERNARY AMMONIUM SALTS

A series of new surface-active mono-and bis-quaternary ammonium salts with two hydrophobic radicals was synthesized. Their surface-active and antimicrobial properties were studied. On the base of cellulose esters and polyolefin film polymeric materials were obtained with the use of synthetic additives. The prospect of application these films for food packaging was shown.

Key words: surface-active substances, quaternary ammonium salts, ethers and esters of cellulose, polyolefins

## A.S. VYSOKOVSKIY, I.S. KOROTNEVA, A.V. KOMIN, E.A. POLYAKOVA BIOCOMPOSITE MATERIAL BASED ON SYNTHETIC LATEXES AND NATURAL POLYSACCHARIDES

Biocomposite polymeric materials based on aqueous dispersions of polyvinylacetate, carboxylcontaining butadiene-styrene-butylacrylate- methacrylamide graft-copolymer, carboxyl-containing butadienemethylmethacrylate copolymer and natural macromolecular polysaccharides were developed for the manufacturing decorative elements

Key words: synthetic polymer, biocomposite material, viscosity, thickening agent, plasticizer

# E.A. DANILOVA, A.V. TALAKUEVA, R.M. GALIEV, T.V. KUDAYAROVA, M.K. ISLYAIKIN IMPROVING TECHNOLOGY OF 2-IMINO-4-THIOBIURET OBTAINING

Details of earlier patented processing of 2-imino-4-thiobiuret by interaction of dicyanodiamide with sodium thiosulphate in a low acid medium are under concideration.

Key words: dicyanodiamide, thiourea, amidinothiourea, 2-imino-4-thiobiuret, synthesis

# E.A. MEZINA, L.I MAKAROVA., I.M. LIPATOVA

## CHITOSAN-FIBROUS MATRIXES FOR PROLONGED EXTRACTION OF LIDOCAINE DRUG

An influence of receipt method and composition of polymeric textile prolongators based on non-woven fabrics and chitosans with different degree of deacetylation on release rate of lidocaine drug from them was studied.

Key words: chitosan, drugs, non-woven material, application, rotor-impulse device

# G.A. ZUEVA, V.A. PADOKHIN, G.N. KOKURINA STRUCTURAL MODEL OF HEAT CONDUCTIVITY OF UNLIMITED CYLINDER

On the base of the solution in the field of Laplace images of heat conductivity problem for the unlimited cylinder at boundary conditions of the third kind the structural model of heat exchange was developed. The model represents visualization of interaction and conversion of heat fluxes, both on boundary, and in a cylinder inside and allows carrying out the identification of heat parameters.

Key words: heat conduction, unlimited cylinder, system and structural approach, structural model of heat exchange

# S.P. RUDOBASHTA, M.K. KOSHELEVA, K.E. RAZUMEEV, A.V. PICHUGIN CALCULATION OF PROCESS OF GRANULES POLYCAPROAMIDE DRYING

The factors affecting the intensity of drying the granules polycaproamide were considered. The kinetics of drying that material was shown to limit by internal diffusion resistance. The data on the mass conductivity coefficient of polycaproamide granules were obtained. Zonal method for calculating the drying of the material applied to the fluidized bed was considered. The examples of the device calculation and recommendations on hardware and technology design of process were given.

Key words: drying, kinetics, mass transfer, zonal method, fluidized bed, polycaproamide

#### V.A. SIRENEK

# METHODS OF RESEARCH OF DIFFUSION PROCESSES IN SOLIDS ON BASE OF WAVE DIFFUSION MODEL

Mathematical methods (analytical and numerical, deterministic and probabilistic) to study the properties of the wave model of diffusion in applying to the calculation of the relaxation processes of mass transfer were developed.

**Key words:** relaxation nature of mass transfer, effect of "delay" of diffusion fluxes, hyperbolic equation, wave model of diffusion, system of solid-reagent, diffusion zone

## A.V. VOROSHIN, O.V. CHAGIN, V.N. BLINICHEV STUDY OF SEPARATION PROCESS OF WATER-ALCOHOL MIXTURE ON RECTIFICATION UNIT OF CONTINUOUSLY WORKING WITH BATCH VORTEX NOZZLE

This paper presents the results of a study of the distillation process of continuous distillation unit using the device as a mass transfer burst vortex nozzles, well-established in a process of absorption. Studies have shown that the process of rectification using HRP is sufficiently intensive, the effectiveness of which depends significantly on the reflux ratio and the initial concentration. The empirical relationship of efficiency of plate (one packet) depends on the initial concentration of alcohol and on variables on column height of Re criteria on steam and liquid.

Key words: distillation, column, packing

# V.P. MESHALKIN, A.A. OBRAZTSOV, S.M. KHODCHENKO, E.A. PANINA REDUCING TOPOLOGICAL-HEURISTIC METHOD FOR OPTIMAL PIPELINE MANIFOLD NETWORKS LAYOUT

High-speed reducing topological-heuristic method for optimal 3D pipeline manifold networks layout was developed. This method is based on the computer-aided procedure for making a topological model of chemical plant space – reduced generic hypothetical constructional graph with nonregular structure and on the computer-aided procedure for Steiner's spanning trees generation on the base of meta-heuristics simulating ant colonies goal-directed behavior for pipeline route direction choice in concerned graph.

**Key words:** hydraulic system, ant algorithms, production rule, pipeline manifold network, topologicalheuristic methods, pipeline layout, chemical processes integration, chemical plant

# P.P. KIM, A.M. PETROVCKIY, A.A. PERETRUTOV, M.N. CHUBENKO, V.A. KOMAROV EQUILIBRIUM PRESSURE OF NITROGEN OXIDES ABOVE NITROSES

The pressure of nitrogen oxide vapors above nitroses containing 72 - 74 % of  $H_2SO_4$ , in the temperature range of 293 - 443 K and solution nitrose content of 0.5-4.0%  $N_2O_3$  was determined. The empirical equation was offered for calculation of vapors pressure.

Key words: sulfuric acid, nitrose, fractional pressure, nitrogen oxides, nitric acid

# A.A. BAKANOVA, E.R. KOFANOV, G.G. KRASOVSKAYA, A.A. NAZAROVA, A.F. BETNEV SYNTHESIS OF 2,4-DINITROPHENYLNORBORNANCARBOXYLIC ACIDS CONTAINING IMIDE CYCLE

The scheme of synthesis of dinitrocarboxylic acids containing norbornane and imide cycles is presented.

Key words: nitration, phenylnorbornancarboxylic acid, imides, dinitrocarboxylic acids

#### 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 (*nepebodumcя*). 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.

• Депонирование: 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