T 57 (9)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

УДК: 544.01: 54.112

# Н.И. Гиричева<sup>1</sup>, А.А. Ищенко<sup>2</sup>, В.И. Юсупов<sup>3,4,5</sup>, В.Н. Баграташвили<sup>3</sup>, Г.В. Гиричев<sup>6</sup>

# СТРУКТУРА И ЭНЕРГЕТИКА МЕТАНОВЫХ ГИДРАТОВ

(<sup>1</sup>Ивановский государственный университет,

<sup>2</sup> Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,

<sup>3</sup>Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,

<sup>4</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

<sup>5</sup> Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,

<sup>6</sup> Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: girichev@isuct.ru

Сведения о стабильности и физико-химических свойствах структуры кристаллических метановых гидратов важны для моделирования возможных последствий «метановой катастрофы», связанной с ускоряющимся выбросом метана в атмосферу из разлагающихся газогидратов на шельфе Арктики, оценки перспективы создания зеленых технологий, таких как добыча природного газа из морских метановых гидратов и, одновременно, захоронение углекислого газа в виде гидратов. В работе выполнены исследования изменения энергии образования гидратных оболочек  $H_2O$  [ $5^{12}$ ] и  $H_2O$  [ $6^25^{12}$ ], метановых клатратов  $CH_4 \cdot H_2O$  [ $5^{12}$ ] и  $CH_4 \cdot H_2O$  [ $6^25^{12}$ ], а также геометрических параметров молекул  $H_2O$  в оболочках и инкапсулированных молекул  $CH_4$  при изменении размеров каркаса оболочек с помощью квантово-химических расчетов методом DFT. Определены оптимальные размеры гидратных оболочек, энергии инкапсулирования метана, энергия водородных связей.

Ключевые слова: метановые гидраты, структура клатратов, гидратные оболочки, квантовохимические расчеты

#### ВВЕДЕНИЕ

Метановые гидраты широко распространены на дне мирового океана и на других планетах и их спутниках. Поэтому данные соединения представляют большой интерес в плане изучения и сохранения окружающей среды, глобального изменения климата, энергетических ресурсов и космохимии. Сведения о стабильности и физикохимических свойствах структуры кристаллических метановых гидратов важны для моделирования возможных последствий «метановой катастрофы» [1], связанной с ускоряющимся выбросом метана в атмосферу из разлагающихся газогидратов на шельфе Арктики [2], оценки перспективы создания зеленых технологий, таких как добыча природного газа из морских метановых гидратов и, одновременно, захоронение углекислого газа в виде гидратов [3]. Однако некоторые аспекты, связанные с их стабильностью, спектроскопическими и другими физико-химическими свойствами остаются во многом непонятными.

Экспериментальное изучение гидратов метана встречается с целым рядом трудностей, поэтому теоретические исследования методами компьютерной и квантовой химии могут быть очень полезными для понимания и интерпретации экспериментальных данных. В большинстве теоретических работ для описания свойств гидратных кластеров, механизмов их образования, и разложения, а также колебательных спектров инкапсулированных молекул использовались классические методы молекулярной динамики (МД) с различными силовыми полями [4-14].

За последнее десятилетие появилось много работ, авторы которых использовали квантовохимические методы для определения энергии взаимодействия между молекулами воды, а также между молекулами воды и метана с целью дальнейшего их использования в расчетах методами МД при моделировании свойств кластеров. Эффективность таких потенциалов парных взаимодействий изучалась несколькими группами [15-19].

Альтернативный путь состоит в прямом использовании *ab initio* и DFT методов для описания свойств кластеров определенной структуры, состоящих из молекул воды и метана [20-24].

Данная работа посвящена анализу изменения энергии образования гидратных оболочек  $H_2O$  [5<sup>12</sup>] и  $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] и энергии водородных связей при изменении размеров оболочек, а также аналогичных характеристик клатратов с молекулой метана, помещенной в эти оболочки. Квантовохимически рассчитаны зависимости электронной энергии комплексов  $H_2O$  [5<sup>12</sup>],  $CH_4$ · $H_2O$  [5<sup>12</sup>], и, впервые, комплексов  $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] и  $CH_4$ · $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] от их размеров; определены оптимальные геометрические параметры кластеров.

Ни в одной из работ, посвященных теоретическому исследованию перечисленных кластеров, систематического анализа изменения свойств кластеров с изменением их размеров не проводилось. В отдельных работах выполнялись сравнения свойств малого  $H_2O$  [5<sup>12</sup>] и большого  $H_2O$ [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] каркасов и клатратов, строение которых было заимствовано из работы [25], в которой была определена кристаллическая структура метангидратов. Однако, полученные при таком подходе свойства, не относящиеся к равновесной структуре, плохо подходят для сравнительного анализа.

Следует отметить, что при полной оптимизации геометрических параметров комплексов происходит искажение их правильной структуры, возникновение неравноценных водородных связей (ВС) между отдельными фрагментами комплексов, а объем, который получается при оптимизации геометрии свободных каркасов  $H_2O$  [5<sup>12</sup>] и  $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] в результате квантово-химических расчетов, формально не соответствует объему каркаса в кристалле. Более того, при определении равновесной конфигурации кластеров возникают большие трудности со сходимостью процедуры полной геометрической оптимизации.

### Детали квантово-химических расчетов

Для определения потенциальных функций каркасов и клатратов, а также изменения энергии их образования из молекул при растяжении-сжатии оболочки  $H_2O$  [5<sup>12</sup>] и  $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] выполнен ряд расчетов с функционалами DFT-градиент-корреляционным функционалом Педью, Буке и Эрзенхофа с поправками на большие расстояния LC-wPBE [26-29] и базисным набором 6-311+G(d,p) [30], а также гибридным обменно-корреляционным функционалом Гримма с дисперсионной поправкой В97-D

[31] и базисным набором 6-311++G(2d,2p) [30], предсказывающими существенно разную интенсивность межмолекулярного взаимодействия в рассматриваемых оболочках и клатратах.

Из всех возможных изомеров кластеров нами смоделированы структуры гидратов, показанные на рис. 1, в которых концевые связи О- $H_{\text{конц}}$  наиболее равномерно распределены по поверхности додекаэдра  $H_2O$  [5<sup>12</sup>] и тетракаидекаэдра  $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>].



Рис. 1. Структуры гидратных оболочек  $H_2O$  [5<sup>12</sup>] (**I**) и  $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] (**III**) и клатратов  $CH_4 \cdot H_2O$  [5<sup>12</sup>] (**II**) и  $CH_4 \cdot H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] (**IV**) Fig.1. The structures of hydrate shells of  $H_2O$  [5<sup>12</sup>] (**I**) and  $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] (**III**) and clusters of  $CH_4 \cdot H_2O$  [5<sup>12</sup>] (**II**) and  $CH_4 \cdot H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] (**IV**)

При моделировании изменений размеров гидратной оболочки H<sub>2</sub>O [5<sup>12</sup>] предполагалось, что она сохраняет строение правильного додекаэдра (атомы О в вершинах), а оболочка  $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] сохраняет одинаковые расстояния О...О, как в двух правильных шестиугольниках, так и в 12 одинаковых пятиугольниках. Сканируемым параметром являлось расстояние между атомами кислорода (и зависящая от него величина h от центра каркаса до центра пятиугольной/шестиугольной грани), при этом варьируемыми параметрами являлись длины связей О-Н<sub>мост</sub>, О-Н<sub>конц</sub>, валентные углы Н<sub>мост</sub>-О-Н<sub>мост</sub>, Н<sub>мост</sub>-О-Н<sub>кони</sub> молекул H<sub>2</sub>O, а в клатратах также расстояние С-Н молекулы СН<sub>4</sub>. Одна из связей С-Н молекулы метана ориентирована в центр верхней грани каркаса.

Отметим, что наложение данных ограничений на геометрию каркаса приближает его строение к структуре, реализующейся в природном метановом гидрате [25]. Кроме того, введенные ограничения позволили провести геометрическую оптимизацию структур, дополненную расчетом частот колебаний методами DFT/LC-wPBE и DFT/B97-D. Для таких нежестких систем, как рассматриваемые гидраты и клатраты, поверхность потенциальной энергии (ППЭ) имеет многочисленные локальные минимумы, связанные с разным относительным расположением отдельных молекул воды и метана в кластере, вследствие чего вероятен переход из окрестности одного локального минимума в окрестность другого при оптимизации геометрических параметров. В результате чего при минимальном изменении энергии системы геометрические параметры изменяются существенно, а сходимость процедуры ССП не достигается. Трудности, связанные с полной оптимизацией всех геометрических параметров кластера, отмечались во многих теоретических работах.

Процедура оптимизации, использованная нами с отмеченными ограничениями, практически всегда была успешной.

Изменение энергетических характеристик гидратов  $H_2O$  [ $5^{12}$ ],  $H_2O$  [ $6^25^{12}$ ] и клатратов  $CH_4$ · $H_2O$  [ $5^{12}$ ],  $CH_4$ · $H_2O$  [ $6^25^{12}$ ] при изменении их размеров

На рис. 2 приведены зависимости относительной полной электронной энергии гидратных каркасов и соответствующих клатратов от расстояния О...О, полученные методом B97D/6-311++G(2d,2p). Пунктирными линиями показана энергия соответствующих совокупностей невзаимодействующих молекул.

Минимум энергии соответствует значениям г(О...О)=2.8 Å во всех четырех комплексах. Наличие/отсутствие молекулы CH<sub>4</sub> в центре гидратной оболочки не приводит к каким-либо заметным изменениям вида потенциальной функции. Наличие  $CH_4$  заметно повышает относительную энергию клатратов, лишь когда г(О...О) становится меньше 2.6 Å и больше 3.0 Å.



Рис. 2. Зависимости относительной электронной энергии гидратных каркасов и соответствующих клатратов от расстояния О...О

Fig. 2. Relative electron energy of hydrate shells and corresponding clathrates vs. internuclear distance O...O

Данные зависимости свидетельствуют о том, что определяющими взаимодействиями в каждой их четырех структур являются взаимодействия между молекулами воды и их стремление находиться на определенном расстоянии друг от друга независимо от геометрии и объема каркаса  $H_2O$  [5<sup>12</sup>] или  $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] и наличия или отсутствия такого симметричного гостя, как молекула CH<sub>4</sub>. При этом, для их оптимальной геометрии, заметное отличие в расстоянии С...О, которое составляет 3.92 Å в малом клатрате и 4.24 и 4.41 Å в большом, не является существенным фактором.

Аналогичные зависимости  $U(r_{O...O})$  получены при расчетах методом LC-wPBE/6-311+G(d,p). В табл. 1 и 2 сравниваются энергетические и геометрические характеристики четырех рассматриваемых кластеров, рассчитанные разными методами.

На рис. 3 приведены зависимости энергии образования гидратных оболочек  $H_2O$  [5<sup>12</sup>] и  $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] от расстояния г(О...О). Величина  $\Delta_f E$  рассчитана как

 $\Delta_{\rm f} E_{\rm каркас} = E_{\rm каркас} - {\rm n} \cdot E_{\rm H2O},$  (1) где n=20 или 24.



Fig. 3. The formation energy of hydrate shell of  $H_2O[5^{12}]$  and  $H_2O[6^{25^{12}}]$  vs. internuclear distance r(O...O)

Видно, что резкое понижение энергии происходит, когда расстояния О...О соседних молекул воды в каркасах становится меньше 4 – 4.5 Å, а изменения расстояний г(О...О) в каркасах в пределах 2.7 – 2.9 Å лишь незначительно сказывается на их энергии.

При образовании каркаса  $H_2O$  [5<sup>12</sup>] возникает 30 водородных связей (ВС), а при образовании каркаса  $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] – 36 ВС. Для оптимальной структуры каркасов, которой соответствует r(O...O) = 2.8 Å, энергия ВС оценена по величине  $\Delta_f E_{каркас}$ .

Величина  $\Delta_{\rm f}$  Е для клатратов рассчитана как

$$\Delta_{\rm f} E_{\rm knarpar} = E_{\rm knarpar} - n \cdot E_{\rm H2O} - E_{\rm CH_4}, \qquad (2)$$

Энергия инкапсулирования CH<sub>4</sub> в каркас определена как разность электронных энергий оптимизированных структур:

$$\Delta_{\rm uhkanc} E = E_{\rm knarp} - E_{\rm kapkac} - E_{\rm CH_4}$$
(3)

Из табл. 1 видно, что два использованных метода расчета дают близкие значения энергий ВС между молекулами воды в большом и малом каркасах, однако метод LC-wPBE/6-311+G(d,p) предсказывает большую устойчивость кластеров, но меньшую энергию инкапсулирования молекулы метана.

Согласно расчетам LC-wPBE/6-311+G(d,p), внедренные в каркас молекулы CH<sub>4</sub> практически

не взаимодействуют с гидратной оболочкой, в то время как метод B97D/6-311++G(2d,2p) указывает на дополнительную стабилизацию кластеров за счет инкапсулирования молекулы CH<sub>4</sub> в гидратной оболочке.

Таблица 1

Энергии образования кластеров, энергии образования клатратов CH<sub>4</sub> и средние энергии водородных связей в гидратных оболочках (ккал/моль)

 Table 1. Cluster formation energy, clathrate formation

 energy and hydrogen bond average energy in hydrate

 shells (kcal/mol)

$r_e(OO) =$	B97D/	/6-311++0	G(2d,2p)	LC-wPBE/6-311+G(d,p)		
2.80 Å	$\Delta_{f}E$	$\Delta_{\mu\mu\kappa\alpha\mu c}E$	E <sub>BC</sub>	$\Delta_{f}E$	$\Delta_{\mu h \kappa a \pi c} E$	E <sub>BC</sub>
$H_2O[5^{12}]$	-188.2		6.3	-197.3		6.6
$CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$	-193.6	-5.4		-197.2	0.1	
$H_2O[6^25^{12}]$	-216.3		6.0	-229.5		6.4
$CH_4 \cdot H_2O[6^25^{12}]$	-221.6	-5.3		-230.4	-0.9	

Как показывает анализ литературы, квантово-химические расчеты энергии инкапсулирования для оболочки  $H_2O$  [5<sup>12</sup>] составляют от +2 до -8 ккал/моль [19,32-35], Отмеченные различия в энергиях инкапсулирования молекулы метана могут быть связаны не только с характерными различиями использованных квантово-химических методов, но и с разными геометрическими особенностями строения каркасов в этих работах. Как отмечалось выше, полная оптимизация геометрии каркаса  $H_2O$  [5<sup>12</sup>] приводит к существенному искажению правильного додекаэдра и неэквивалентности взаимодействий частей каркаса с молекулой гостя.

Два использованных нами методов расчета, по-разному предсказывающих интенсивность межмолекулярного взаимодействия, позволяют оценить границы энергетических характеристик двух типов клатратов и сравнить их друг с другом.

Изменение геометрических параметров молекул H<sub>2</sub>O и CH<sub>4</sub> при изменении размеров каркаса и клатрата

Несмотря на энергетические расхождения, геометрические характеристики, полученные двумя методами LC-wPBE/6-311+G(d,p) и B97D/6-311++G(2d,2p), хорошо согласуются между собой.

В таблице 2 приведены величины геометрических параметров клатратов  $CH_4 \cdot H_2O$  [5<sup>12</sup>] и  $CH_4 \cdot H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>], рассчитанные двумя методами. Для клатрата  $CH_4 \cdot H_2O$  [5<sup>12</sup>] показаны параметры, соответствующие сжатому (г(O...O)=2.5 Å), оптимальному (2.8 Å) и увеличенному (3.3 Å) каркасу. Геометрические параметры для равновесной геометрии клатратов сопоставляются с экспериментальными данными для структуры, реализующейся в природном метановом гидрате [25].

Таблица 2

Оптимизированные геометрические параметры (Å) молекул H<sub>2</sub>O и CH<sub>4</sub>, входящих в состав клатрата CH<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O [5<sup>12</sup>] разного размера, и входящих в состав клатрата CH<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] с оптимальным расстоянием

O...O (методы LC-wPBE/6-311+G(d,p)/ B97D/6-311++G(2d,2p)) (расстояния в Å, углы в град) Table 2. Optimized structural parameters (Å) of molecules of H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> for clathrates of CH<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O [5<sup>12</sup>] of different size, as well as for clathrate of CH<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] with optimized internuclear distance O...O (LCwPBE/6-311+G(d,p)/B97D/6-311++G(2d,2p), distances in Å, angles in deg.)

	Клатрат CH <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O [5 <sup>12</sup> ]			Клатрат CH <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O [6 <sup>2</sup> 5 <sup>12</sup> ]		
Параметр	сжатый	равновесн.	PCA [25]	растянутый	равновесн.	PCA [25]
r(00)	2.5	2.80/2.80	2.754-2.775	3.3	2.80/2.80	2.769-2.775
r(CO)	3.50	3.92	3.77-3.92	4.62	4.24 и 4.40	3.90, 4.20, 4.42
O-H <sub>moct</sub>	0.990/0.999	0.977/0.983	0.78-0.83	0.967/0.972	0.976/0.982	0.78-0.83
r(OH)	1.51/1.50	1.82/1.818	2.00-1.93	2.33/2.328	1.821-1.824/ 1.818-1.832	2.00-1.93
Н <sub>мост</sub> -О-Н <sub>мост</sub>	108.2/107.1	106.3/105.7	109.5-113.0	105.5/104.8	104.8, 109.5/104.2, 109.2	109.5-113.0
О-Нконц	0.961/0.965	0.960/0.963	-	0.959/0.964	0.960/0.963	-
Нконц-О-Нмост	107.6/107.1	107.7/106.0	-	107.3/104.9	107.2, 109.5/105.5, 109.2	-
C-H	1.0852/1.089	1.089/1.093	1.18(5)	1.089/1.095	1.090/1.094	0.999

Прежде, чем обсуждать геометрические параметры кластеров, сравним экспериментальные и рассчитанные (методы LC-wPBE/6-311+G(d,p) и B97D/6-311++G(2d,2p), в дальнейшем LC и BD) параметры свободных молекул H<sub>2</sub>O и CH<sub>4</sub> (табл. 3).

#### Таблица 3

Экспериментальные и рассчитанные методами LC-wPBE/6-311+G(d,p) и B97D/6-311++G(2d,2p) параметры свободных молекул H<sub>2</sub>O и CH<sub>4</sub> (расстояния в Å, углы в град)

Table 3. Experimental and calculated (LC-wPBE/6-311+G(d,p)and B97D/6-311++G(2d,2p)) parameters of free gaseousmolecules of  $H_2O$  and  $CH_4$  (distances in Å, angles in deg.)

LC/B97D	эксп. [36]	LC/B97D	эксп. [37]	
$H_2O(C_{2v})$		$CH_4(T_d)$		
0.959/ 0.964	0.957921(11)	1.089/ 1.095	1.0870(7)	
105.5/104.4	104.4996(35)			

Из табл. 3 видно, что методы LC-wPBE/6-311+G(d,p) и B97D/6-311++G(2d,2p) завышают значение межъядерного расстояния О-Н свободной молекулы H<sub>2</sub>O на 0.001 Å и 0.006 Å, соответственно. Аналогичная картина наблюдается и в отношении длины связи С-Н в свободной молекуле CH<sub>4</sub>.

Расстояние С...О. Как видно из рис. 2 и табл. 2, оптимальное расстояние между атомами кислорода соседних молекул в малом и большом каркасе составляет ~2.8 Å, при этом расстояние С...О в клатрате CH<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O [ $5^{12}$ ] составляет 3.92 Å, а в клатрате CH<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O [ $6^{2}5^{12}$ ] имеется два типа г(С...О): короткое 4.24 Å - между атомом С и атомом О в шестиугольной грани С...О<sub>hex</sub> и длинное 4.40 Å – между атомом С и атомом О в пяти-угольной грани С...О<sub>pent</sub>, соответственно.

Отметим, что полученные в расчетах параметры каркасов достаточно близки к экспериментальным параметрам [25]. В работе [25] методом РСА установлена структура метан-, пропан-, метан-пропан- и адамантан-газовых гидратов типа SI, SII и SH. Для кластеров H<sub>2</sub>O [5<sup>12</sup>] и H<sub>2</sub>O [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] форма каркасов, определяемая положениями атомов кислорода, оказалась близкой к правильной, однако положения атомов водорода как в молекулах воды, так и в молекулах метана, проявляли многовариантность. Молекула-гость CH<sub>4</sub> имеет эффективный диаметр, меньший свободного диаметра полости  $H_2O[5^{12}]$ , поэтому, по мнению авторов работы [25], она может свободно вращаться. Установлено, что атом С молекулы метана находится в центре каркаса  $H_2O$  [5<sup>12</sup>]. Атомы Н молекулы метана в эксперименте оказались локализованными на расстоянии 1.18(5) Å от атома С и разупорядочены в двенадцати положениях, направленных к центрам пентагонов.

Свободный диаметр каркаса тетракаидекаэдра  $H_2O$  [ $6^25^{12}$ ] значительно превосходит эффективный диаметр CH<sub>4</sub>. Соответственно, единственная молекула метана, помещенная внутрь оболочки, имеющей элипсоидальную форму, с увеличением размеров полости может совершать псевдохаотические движения. Карта электронной плотности подтверждает наличие динамической дезориентации положения молекулы CH<sub>4</sub> – в рамках жесткой модели получено восемь положений для атомов H метана и расстояние r(C-H)= 0.999 Å.

Для подтверждения возможности трансляционного движения молекулы  $CH_4$  внутри каркаса  $H_2O$  [ $6^25^{12}$ ] нами построена потенциальная функция клатрата  $CH_4 \cdot H_2O$  [ $6^25^{12}$ ] от двух расстояний C...O (рис. 4).

На рис. 4 пунктиром отмечено значение тепловой энергии RT, соответствующее температуре рентгенографического эксперимента (123(2) К). Интервал вероятных значений межъядерного расстояния С...О<sub>hex</sub> составляет 4.19 – 4.27 Å, а

С...О<sub>pent</sub> – 4.34-4.43 Å, указывая на способность молекулы метана несколько перемещаться внутри полости гидрата в разных направлениях.



Рис. 4. Зависимости потенциальной энергии U от расстояний r(C...O) в клатрате  $CH_4 \cdot H_2O [6^{2}5^{12}]$ Fig. 4. Potential energies U vs. internuclear distances r(C...O) for

Fig. 4. Potential energies U vs. internuclear distances r(C...O) for clathrate of  $CH_4$ · $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>]

Расстояния О-Н и Н...О. В расчетах, выполненных нами, каркасы  $H_2O$  [5<sup>12</sup>] и  $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] состояли из молекул воды двух типов: с двумя мостиковыми связями О- $H_{\text{мост}}$  и с одной мостиковой и одной концевой связью О- $H_{\text{конц}}$  (рис. 1). В табл. 2 приведены оптимизированные геометрические параметры молекул  $H_2O$  и CH<sub>4</sub>, которые входят в состав кластеров.

Как видно из табл. 2, при увеличении размеров каркаса  $H_2O$  [5<sup>12</sup>] различие между длинами концевых O-H<sub>конц</sub> и мостиковых O-H<sub>мост</sub> связей уменьшается, а сами длины связей приближаются к значениям r(O-H) в свободной молекуле воды (табл. 3). В то же время длина водородной связи O...H, найденная в эксперименте, оказалась больше, чем в расчетах. Однако данное несоответствие связано, в большей степени, не с расхождением между теорией и экспериментом, а с занижением расстояния O-H в рентгеновском эксперименте из-за заметного смещения центра тяжести электронной плотности у атома H в сторону атома O, в результате чего связь O-H кажется укороченной, а расстояние H...O увеличенным.

Расстояние С-Н. При инкапсулировании молекулы метана, согласно расчетам, длина связи С-Н с уменьшением размера оболочки  $H_2O$  [5<sup>12</sup>] до ~3.8 Å и оболочки  $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] до ~3.3 Å (рис. 5) несколько возрастает, а при дальнейшем сжатии каркасов начинает сокращаться. На рис. 5 горизонтальная пунктирная линия соответствует г(С-H) в свободной молекуле, а вертикальный пунктир – равновесному расстоянию О...О в клатратах  $CH_4 \cdot H_2O$  [5<sup>12</sup>] и  $CH_4 \cdot H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>]. Видно, что в ма-

лом каркасе сокращение длины связи С-Н выражено намного ярче, чем в большом каркасе. Поэтому изменение г(С-Н) можно считать геометрическим отражением взаимодействия между молекулой метана и гидратной оболочкой.



Обращает на себя внимание тот факт, что экспериментальная величина г(C-H) в каркасе  $H_2O$  [5<sup>12</sup>] [25] значительно (~на 0.09Å) превосходит экспериментальное значение г(C-H) в свободной молекуле, а в каркасе  $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] на столько же меньше (табл. 2 и 3). Это не соответствует тем заключениям, которые следуют из рис. 5, а скорее является следствием неоднозначности определения положений атомов H в PCA.

Проведенный анализ структурных особенностей четырех кластеров показывает, что наиболее надежно экспериментально определяемые параметры, такие как расстояния О...О и С...О, близки к равновесным параметрам, рассчитанным методами LC-wPBE/6-311+G(d,p) и B97D/6-311++G(2d,2p). Т.е. использованные методы расчета правильно передают геометрические размеры каркасов и клатратов и могут быть использованы для описания их электронных свойств.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненное исследование зависимости энергии образования гидратных каркасов  $H_2O$  [5<sup>12</sup>] (додекаэдр) и  $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] (тетракаидекаэдр), а также метановых гидратов на их основе, от размеров каркасов показало заметную зависимость количественных результатов от использованного квантово-химического метода расчета при их одинаковом, в качественном отношении, характере.

Однако вне зависимости от метода расчета, энергия связи «СН<sub>4</sub> – гидратная оболочка» оказывается малой и составляет величину в несколько ккал/моль, и не является препятствием для практически свободного перемещения молекулы СН<sub>4</sub> в центральной части оболочки.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №13-05-12038 и Правительства Российской Федерации (грант № 2013-220-04-157).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Shakhova N., Semiletov I., Salyuk A., Yusupov V., Kosmach D., Gustafsson Ö. // Science 2010. V. 327. N 5970. P. 1246-1250.
- Сергиенко В.И., Лобковский Л.И., Семилетов И.П. // ДАН. 2012. Т. 446. № 3. С. 330-336; Sergienko V.I., Lobkovskiy L.I., Semiletov I.P. // DAN. 2012. V. 446. N 3. P. 330-336 (in Russian).
- Lee H., Seo Y., Seo Y.T., Moudrakovski I.L., & Ripmeester J.A. // Angewandte Chemie. International Edition. 2003. V. 42. N 41. P. 5048-5051.
- Chihaia V., Adams S., Kuhs W.F. // Chem. Phys. 2005. V. 317. N 2-3. P. 208-225.
- 5. Rodger M. // Ann. N. Y. Acad. Sci. 2000. V. 912. P. 474-482.
- Jacobson L.C., Waldemar H., Molinero V. // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 11806-11811.
- Vatamanu J., Kusalik P.G. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 15065-15072.
- Liang S., Kusalik P.G. // Chem. Phys. Lett. 2010. V. 494. P. 123-133.
- Moon C., Taylor P.C., Rodger P.M. // J. Am. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 4706-4707.
- 10. Bagherzadeh S.A., Englezos P., Alavi S., Ripmeester J.A. // J. Chem. Thermodyn. 2012. V. 44. P. 13-19.
- Myshakin E.M., Jiang H., Warzinski R.P., Jordan K.D. // J. Phys. Chem. A 2009. V. 113. P. 1913-1921.
- 12. Greathouse J.A., Cygan R.T., Simmons B.A. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. P. 6428-6431.
- Itoh H., Kawamura K. // Ann. N. Y. Acad. Sci. 2000. V. 912. P. 693-701.
- Jiang H., Jordan K.D., Taylor C.E. // J. Phys. Chem. B 2007. V. 111. P. 6486-6492.
- Owicki J.C., Scheraga H.A. // J. Am. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 7413–7418.

Кафедра физики

- Swaminathan S., Harrison S.W., Beveridge D.L. // J. Am. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 5705–5712.
- 17. Novoa J.J., Tarron B., Whangbo M.-H., Williams J.M. // J. Chem. Phys. 1991. V. 95. P. 5179–5186.
- Szczesniak M.M., Chalasinski G., Cybulski S.M., Cieplak P. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 3078–3089.
- Ruben Martos-Villa, Misaela Francisco-Marquez, M. Pilar Mata, C. Ignacio Sainz-Diaz // J. Mol. Graph. Model. 2013. V. 44. P. 253–265.
- Ida T., Mizuno M., Endo K. // J. Comput. Chem. 2002. V. 23. P. 1071–1075.
- Gutt C., Asmussen B., Press W., Johnson M. R., Handa Y. P., Tse J. S. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 4713-4721.
- Du Q., Li P., Liu P., Huang R. // J. Mol. Graph. Model. 2008. V. 27. P.140-146.
- 23. Lingli Tang, Yan Su, Yuan Liu, Jijun Zhao and Ruifeng Qiu // J. Chem Phys. 2012. V. 136. P. 224508-10.
- Li Qi, Kolb B., Rom'an-P'erez G., Soler J. M., Yndurain F., Lingzhu K., Langreth D. C., Thonhauser T. // Phys. Rev. 2011. B 84, P. 153103-4.
- Kirchner M.T., Boese R., Billups W. E., Norman L. R. // J. Am. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 9407-9412.
- Vydrov O.A., Scuseria G.E. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 234109-9.
- 27. Vydrov O.A., Heyd J., Krukau A., Scuseria G.E. // J. Chem. Phys., 2006. V. 125. P. 074106-9.
- Vydrov O.A., Scuseria G.E., Perdew J.P. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 154109-9.
- Iikura H., Tsuneda T., Yanai T., Hirao K. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 3540-3544.
- Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650-654.
- 31. Grimme S. // J. Comp. Chem. 2006. V. 27. N 15. P. 1787-1799.
- 32. Kumar P., Sathyamurthy N. // J. Phys. Chem. 2011. A 115. P. 14276-14281.
- Grimme S., Antony J., Schwab T., Muck-Lichtenfeld C. // Org. Biomol. Chem. 2007. V. 5. P. 741-758.
- Liu Y., Zhao J., Li F., Chen Z. // J. Comput. Chem. 2013. V. 34. P. 121-131.
- Tang L., Su Y., Liu Y., Zhao J., Qiu R. // J. Chem. Phys. 2012. V. 136. P. 224508-10.
- Polyansky O.L., Jensen J., Tennyson J. // J. Chem. Phys. 1996. V. 105. P. 6490-6497.
- 37. Hirota E. // J. Mol. Spect. 1979. V. 77. P. 213-221.

## А.И. Лыткин\*, Н.В. Чернявская\*, А.С. Чернов\*, В.Э. Литвиненко\*\*

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Gd<sup>3+</sup> С ЭТИЛЕНДИАМИН-N,N'-ДИЯНТАРНОЙ КИСЛОТОЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ 298.15 К

(\*Ивановский государственный химико-технологический университет, \*\*Костромской государственный университет) e-mail: ail@isuct.ru

Калориметрическим методом определены энтальпии реакций комплексообразования этилендиамин-N,N'-диянтарной кислоты ( $H_4Y$ ) с ионом Gd<sup>3+</sup> при 298,15 K и значениях ионной силы 0,5; 1,0; 1,5 (KNO<sub>3</sub>). Рассчитаны термодинамические характеристики реакций образования комплексов GdY и GdHY при фиксированных и нулевом значениях ионной силы. Дана интерпретация полученных величин.

Ключевые слова: комплексообразование, термодинамические характеристики, калориметрия

Комплексон этилендиамин-N,N'-диянтарная кислота (ЭДДЯ, H<sub>4</sub>Y) содержит фрагменты аспарагиновой и глутаминовой кислот и принадлежит к хелатообразователям класса полиаминополикарбоновых кислот. Это соединение можно рассматривать как структурный ближайший аналог широко применяемой этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА).

Этилендиамин-N,N'-диянтарная кислота, как и ЭДТА, образуя прочные хелатные комплексы с ионами большинства металлов, проявляет в то же время свойства стереоспецифического лиганда, образуя комплексонаты, имеющие как пяти- так и шестичленные хелатные циклы [1 2]

$$\begin{array}{ccc} HOOC-CH_2 & H_2C & -COOH \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ \hline & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & &$$

Подобные комплексоны интересны как лиганды, образующие весьма прочные водорастворимые комплексы с ионами металлов и обладающие высокой биологической активностью [3].

Комплексы лантаноидов, в частности гадолиния(III), с полидентатными лигандами, в том числе с макрогетероциклическими, активно используются в качестве контрастных веществ в ЯМР-томографии [3,4].

Термодинамика комплексообразования Gd(III) с этилендиамин-N,N'-диянтарой кислотой изучена недостаточно. Методом потенциометрического титрования [5] было исследовано взаимодействие ЭДДЯК с Gd<sup>3+</sup> при 298,15К и ионной силе 0,1 (KCl) и получены значения констант для двух частиц GdY<sup>-</sup> (lg $\beta_{GdY}$ -=12,50±0,02) и GdHY (lg $\beta_{GdHL}$ =5,96±0,02). В работе [6] проведено полярографическое исследование данной системы при

том же значении ионной силы 0.1 (KNO<sub>3</sub>) и получена константа  $lg\beta_{GdY}$ -= 13,45 ± 0,06. Для дальнейших расчетов нами выбраны значения констант, полученных в работе [5], как наиболее надежные и полные.

Данные по энтальпийным и энтропийным характеристикам реакций комплексообразования в системе Gd<sup>3+</sup>–H<sub>4</sub>Y в литературе отсутствуют.

Целью настоящей работы являлось калориметрическое определение тепловых эффектов реакций комплексообразования Gd<sup>3+</sup> с этилендиамин-N,N'-диянтарной кислотой, исследование влияния концентрации фонового электролита и расчет полных термодинамических параметров процессов комплексообразования.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали препарат этилендиамин-N,N'-диянтарной кислоты, синтезированный в Тверском государственном университете [8]. Содержание основного вещества в ЭДДЯК было установлено алкалиметрическим титрованием [9] и составило 99,36%. Раствор нитрата гадолиния(III) готовился из перекристаллизованного препарата марки «х.ч.». Концентрацию гадолиния(III) в растворе определяли комплексонометрическим методом [9]. В качестве фонового электролита использовался перекристаллизованный нитрат калия марки «ч.д.а.».

Раствор азотной кислоты получали разбавлением концентрированной HNO<sub>3</sub> квалификации «х.ч.». Концентрацию КОН и HNO<sub>3</sub> устанавливали обычными титриметрическими методами.

Измерения тепловых эффектов проводили в калориметре с изотермической оболочкой и автоматической записью кривой температура-время [10]. В качестве датчика температуры служил термистор КМТ-14. Термостатирование калориметрической ячейки осуществлялось с точностью 0,002 К в термостате, снабженном регулятором температуры. Датчиком температуры термостата являлся платиновый термометр сопротивления. Калориметр калибровали по электрическому току. Объем калориметрической жидкости – 46.64 мл. Рабочий объем ампулы – 1-1.6 см<sup>3</sup>, максимальная термометрическая чувствительность калориметрической установки (0.5-2) 10-2 Дж/мм шкалы самописца. Относительная погрешность измерений по энтальпиям растворения стандартного вещества (КСІ) – 0.5%, что согласуется с наиболее надежными литературными данными. Тепловое значение калориметра для воды составляло 87±12 Дж/град. Навески взвешивали на весах ВЛР-200 с точностью 5.10<sup>-5</sup> г.

### Таблица 1

Тепловые эффекты взаимодействия Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0,3710 моль/кг) с растворами этилендиамин-N, N'диянтарной кислоты (H<sub>4</sub>Y) при 298,15К *Table 1.* Heat effects of the interaction of Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> (0.3710 mol / kg) with solutions of ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid (H<sub>4</sub>Y) at 298,15 K

Ион-	Царао	$C^{0}_{Y} \cdot 10^{3}$	$C^0_{Gd}$ ·10 <sup>3</sup>	$C_{H}^{0} + \cdot 10^{3}$	$\Delta_{mix}H$	$\Delta_{dil} H^{\ast}$
ная	павес- ка, г		моль/л			моль
<u>сила</u> 1	2	3	4	5	6	7
1	2	nH	=8.95-9	<del>3</del> 00	0	,
	0.67525	10.024	5.371	3.4542	-22,158	
	0.67570	10.024	5.374	3.4542	-22.406	3 756+
0.5	0.65315	10.024	5.195	3.4542	-23.304	0.019
-,-	0.65055	10.024	5.174	3.4542	-23.331	0,017
	0.64535	10.018	5.133	3.4313	-24.091	
1.0	0.64450	10.018	5.126	3.4313	-24.589	4.148±
1,0	0.66725	10.018	5.307	3.4313	-24.052	0,041
	0.67090	10.001	5.336	3.3593	-22.439	
	0.67265	10.001	5.352	3.3593	-22.239	4.344±
1,5	0.65845	10.001	5.237	3.3593	-22.436	0,054
	0.65325	10.001	5.196	3.3593	-22.760	
		pН	исх=3.9-3	.95		
	0.67120	11.573	5.339	7.398	10.189	
	0.65030	11.573	5.172	7.398	9.923	27561
0,5	0.64315	12.159	5.115	7.545	10.724	$3,730\pm$
	0.65950	12.159	5.246	7.545	10.910	0,075
	0.64315	12.019	5.155	7.518	10.811	1 1 1 0 1
1,0	0.65090	12.019	5.177	7.518	10.777	4,140± 0.033
	0.66750	12.019	5.309	7.518	10.325	0,033
	0.67330	12.098	5.355	7.552	10.796	
	0.64010	12.098	5.091	7.552	10.921	4,271±
1,5	0.65160	12.098	5.183	7.552	11.195	0,045
	0.66395	12.098	5.280	7.552	10.832	

Примечание: \* средние величины из 3-4 опытов Note:\* average values over 3-4 experiments

Калориметрические измерения проводили по следующей методике: точную навеску раствора

Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> с концентрацией 0,3710 моль/кг помещали в стеклянную ампулу. Раствор ЭДДЯК с концентрацией 0,01 моль/л, нейтрализованный до рН 8,95-9,00 и 3,9-3,95 и содержащий поддерживающий электролит (KNO<sub>3</sub>), помещали в калориметрический стакан. Измерялись тепловые эффекты смешения растворов при 298.15К и значениях ионной силы 0.5; 1.0; 1.5. При тех же концентрационных условиях измерены теплоты разведения раствора Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в растворах фонового электролита (KNO<sub>3</sub>). Изменения рН раствора фонового электролита при этом не происходило. Полученные данные приведены в табл. 1.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительный анализ равновесных составов растворов в системе Gd(III) – ЭДДЯК, проведенный по программе RRSU [11], учитывал протекание следующих процессов: комплексообразования (1-2) и кислотно-основного взаимодействия металла и лиганда (3-9):

$\mathrm{Gd}^{3+} + \mathrm{Y}^{4-} = \mathrm{Gd}\mathrm{Y}^{-}$	(1)
$\mathrm{Gd}^{3+} + \mathrm{HY}^{3-} = \mathrm{GdHY}$	(2)
$Gd^{3+} + H_2O = GdOH^{2+} + H^+$	(3)
$Gd^{3+} + 2H_2O = Gd (OH)_2^+ + 2H^+$	(4)
$Y^{4-} + H^+ = HY^{3-}$	(5)
$Y^{4-} + 2H^+ = H_2 Y^{2-}$	(6)
$Y^{4-} + 3H^+ = H_3Y^-$	(7)
$\mathbf{Y}^{4\text{-}} + 4\mathbf{H}^{+} = \mathbf{H}_{4}\mathbf{Y}$	(8)
$H^+ + OH^- = H_2O$	(9)

Значения констант кислотно-основного взаимодействия этилендиамин-N,N'-диянтарной кислоты взяты из [12], комплексообразования Gd<sup>3+</sup> с ЭДДЯК – из [5], гидролиз иона Gd<sup>3+</sup> учитывали по данным [13].

Калориметрические данные обработаны по программе «НЕАТ» [14], при этом учитывали протекание процессов (1-2) и (5-9).

Расчет показал, что в области pH > 6,5 ион металла связывается в комплекс GdY<sup>-</sup> на 100%. Вклад процессов (5) и (9) составляет  $\approx 12\%$  и учитывается поправкой на тепловые эффекты этих процессов по уравнению (10):

 $\Delta H_{GdY^{-}} = (\Delta_{mix} H - \Delta_{dil} H) - \alpha_5 \cdot \Delta H_{HY^{3-}} - \alpha_9 \cdot \Delta H_W$ ,(10) где  $\Delta_{mix} H$  – тепловой эффект смешения 0,01 M раствора ЭДДЯК, нейтрализованного до рН 10,9, с раствором Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>;  $\Delta_{dil} H$  – тепловой эффект разведения Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> в растворах фонового электролита;  $\alpha_5 \cdot \Delta H_{HY^{3-}}$  и  $\alpha_9 \cdot \Delta H_W$  – поправки на тепловые эффекты процессов (5) и (9).

Также расчет показал, что в области рН ≈ 3,9 ÷ 3,95 доля образующегося комплекса GdHY ≈ 23%, доля GdY<sup>-</sup> в этой области рН составляет ≈ 39%, а вклад процессов (1) и (5-8) в тепловой эффект составляет ≈ 84%. Тепловой эффект образования комплекса GdHY рассчитывался по уравнению:

$$\Delta H_{\text{Gd}HY} = (\Delta_{mix}H - \Delta_{dil}H) - \alpha_1 \cdot \Delta H_{\text{Gd}Y^-} - \alpha_5 \cdot \Delta H_{HY^{3-}} - (11)$$
$$-\alpha_6 \cdot \Delta H_{H,Y^{2-}} - \alpha_7 \cdot \Delta H_{H,Y^-} - \alpha_8 \cdot \Delta H_{H_4Y} / \alpha_2,$$

где  $\Delta_{\text{mix}}$ Н – тепловой эффект взаимодействия 0,01 М раствора ЭДДЯК с рН 6,1 и раствора Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>;  $\Delta_{\text{dil}}$ Н – тепловой эффект разведения Gd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> в растворе фонового электролита;  $\alpha_2$  – полнота протекания процесса (2);  $\alpha_1 \cdot \Delta H_{\text{GdAY}}$ ;  $\alpha_5 \cdot \Delta H_{HY}^{3}$ ;  $\alpha_6 \cdot \Delta H_{H2Y}^{2}$ ;  $\alpha_7 \cdot \Delta H_{H_3Y}$  и  $\alpha_8 \cdot \Delta H_{H_4Y}$  – поправки на тепловые эффекты процессов (1) и (5-8). Значения  $\Delta H_{HY}^{3}$ ;  $\Delta H_{H2Y}^{2-}$ ;  $\Delta H_{H_3Y}$ ;  $\Delta H_{H_4Y}$  и  $\Delta H_W$  были взяты из работ [15,16].

Изменение энтальпии в процессах (1) и (2) при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению с одним индивидуальным параметром [7]. Изменения термодинамических характеристик процессов комплексообразования в системе Gd<sup>3+</sup> – H<sub>4</sub>Y приведены в табл. 2. Погрешность рассчитана с учетом 95%-го доверительного интервала.

Таблииа 2

Термодинамические характеристики реакций образования комплексонатов металлов при T=298,15 К *Table 2*. Thermodynamic characteristics of metal complexes formation at T = 298.15 K

ickes formation at 1 = 270,10 fx					
Процесс	Ионная	$-\Delta_r H$ ,	$-\Delta_r G$ ,	$\Delta_r S$ ,	
процесс	сила	кДж/моль	кДж/моль	Дж/моль•К	
этиленд	циамин-М	N, N'-диянта	арная кисл	юта	
	0	$-9.89 \pm 0.98$	-86.6	257±1	
$C d^{3+} + V^{4-} =$	0,5	-18.17±0.24	-65.4	158±1	
$Gd^{+} + Y = GdY^{-}$	1,0	-19.41±0.17	-63.6	153±1	
	1,5	$-20.52 \pm 0.11$	-63.5	143±1	
	0	$-5.64 \pm 1.00$	-45.5	133±1	
$C d^{3+} U V^{3-} -$	0,5	$-6.04 \pm 0.73$	-29.6	56±1	
Gu + HI = -GdUV	1,0	-7.51±0.93	-28.3	46±1	
– Oun I	1,5	$-7.37 \pm 0.50$	-28.2	42±1	
этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота[3]					
$Gd^{3+} + A^{4-} = GdA^{-}$	0,1	-7,10	-95,5	315	

Видно, что экзотермичность тепловых эффектов образования с ростом ионной силы практически не изменяются для всех изученных комплексов. Тепловой эффект образования комплекса GdY<sup>-</sup> складывается, в основном, из вкладов процессов разрыва связей центрального иона с молекулами воды, вытеснения некоторого количества молекул воды из гидратных оболочек лиганда и образования связей между центральным ионом и лигандом. Экзотермичный тепловой эффект реакции указывает на то, что образование связей между центральным ионом и лигандом является энтальпийно выгодным процессом, величина  $\Delta_r H$  которого компенсирует затраты тепла, необходимые на частичную десольватацию центрального атома и лиганда.

Резкое уменьшение экзотермичности при образовании протонированного комплексов указывает на то, что при протонировании комплекса происходит ослабление связи металл-азот. Протонируется карбоксильный фрагмент лиганда, при этом присоединение протона к молекуле комплексоната приводит к размыканию соответствующего глицинатного цикла с понижением дентатности.

Значительные положительные величины изменения энтропии в процессах образования комплексоната гадолиния связаны с высвобождением большого количества молекул воды из гидратных оболочек исходных ионов, что существенно перекрывает эффект уменьшения числа частиц за счет собственно комплексообразования.

Сравнение термодинамических характеристик реакций образования комплексов Gd(III) с ЭДДЯК и соответствующих данных [3,17] для этилендиамин-N,N,N',N'-тетрауксусной кислоты (ЭДТА) показывает существенное уменьшение устойчивости этилендиаминдисукцинатных комплексов по сравнению с этилендиаминтетраацетатными (табл. 2). Это может быть объяснено заменой двух пятичленных глицинатных металлоциклов в комплексах ЭДТА на шестичленные β-аланинатные в комплексах ЭДДЯК.

### ЛИТЕРАТУРА

- Порай-Кошиц М.А., Полыванова Т.Н. // Координац. химия. 1984. Т. 10. Вып. 6. С. 725-772; Poraiy-Koshits М.А., Polyvanova Т.N. // Koordin. Khimiya. 1984. V. 10. N 6. P. 725-772 (in Russian).
- Биологические аспекты координационной химии. Под ред. К.Б. Яцимирского. Киев: Наукова Думка. 1979. 265 с.; Biological aspects of coordination chemistry. Ed. K.B. Yatsimirskiy. Kiev: Naukova Dumka. 1979. P. 265 (in Russian).
- Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия. 1988. 241 с. Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. Complexons and complexonates of metals. М.: Khimiya. 1988. 241 p. (in Russian).
- 4. **Ионова Г.В.** // Ж. неорг. химии. 2002. Т. 47. № 4. С. 601-616;
  - **Ionova G.V.** // Zhurn. Neorg. Khimii. 2002. V. 47. N 4. P. 601-616 (in Russian).
- Мартыненко Д.И., Муратова Н.М., Борисова В.А. // Ж. неорг. химии. 1980. Т. 25. С. 713-716; Martynenko D.I., Muratova N.M., Borisova V.A. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1980. V. 25. P. 713-716 (in Russian).
- Бабич Н.А, Горелов И.П. // Ж. аналит. химии. 1971. Т. 26. № 9. С. 1832-1835;
   Babich N.A., Gorelov I.P. // Zhurn. Analit. Khimii. 1971. V. 26. N 9. P. 1832-1835 (in Russian).
- Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высшая школа. 1982. 320 с.; Vasiliev V.P. Thermodynamic properties of electrolyte solutions. M.: Vysshaya Shkola. 1982. P. 320 (in Russian).

- 8. Горелов И.П., Самсонов А.П., Никольский В.М., Бабич В.А., Светогоров Ю.Е., Смирнова Т.И., Малахаев Е.Д., Козлов Ю.М., Капустников А.И. // Ж. общ. химии. 1979. Т. 49. № 3. С. 663; Gorelov I.P., Samsonov A.P., Nikolskiy V.M., Babich V.M., Svetogorov Yu.E., Smirnova T.I., Malakhaev E.D., Kozlov Yu.M., Kapustnikov A.I. // Zhurn. Obshcheiy. Khimii. 1979. V. 49. N 3. P. 663 (in Russian).
- Умланд Ф., Янсен А., Тиринг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. Под. ред. О.М. Петрухина. М.: Мир. 1975. 531 с.;
   Umland F., Jansen A., Tearing D., Wyunsch G. Complex compounds in analytical chemistry. Ed. O.M. Petrukhin. M.: Mir. 1975. 531 p. (in Russian).
- Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Румянцева И.А., Никольский В.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 29-32;
   Lytkin A.I., Chernyavskaya N.V., Rumyantsev I.A., Nikolskiy V.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.
- Tekhnol. 2007. V. 50. N 6. P. 29-32 (in Russian).
  11. Васильев В.П., Козловский Е.В., Бородин В.А. Применение ЭВМ в химико-аналитических расчетах. М.: Высшая школа. 1993. С. 106;
  Vasiliev V.P., Kozlovskiy E.V., Borodin V.A. The use of computers in chemical analytical calculations. M.: Vysshaya
- Shkola. 1993. Р. 106 (in Russian).
  12. Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф. // ЖФХ. 1987. Т. 61. № 5. С. 1429-1430;
  Vasiliev V.P., Kozlovskiy E.V., Ledenkov S.F. // Zhurn. Fizich., Khimii. 1987. V. 61. N 5. Р. 1429-1430 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики

- Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат, 1979. 190 с.; Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskya E.M. The hydrolysis of metal ions in dilute solutions. М.: Atomizdat. 1979. 190 p. (in Russian).
- Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Ж. неорг. химии. 1982. Т. 27. № 9. С. 2169;
   Borodin V.A., Kozlovskiy E.V., Vasiliev V.P. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1982. V. 27. N 9. P. 2169 (in Russian).
- Васильев В.П., Козловский Е.В., Леденков С.Ф. В сб.: Теоретические методы описания свойств растворов. Иваново. ИХТИ. 1987. С. 81;
   Vasiliev V.P., Kozlovskiy E.V., Ledenkov S.F. Collection: Theoretical methods for describing the properties of solutions. Ivanovo. IKhTI. 1987. P. 81 (in Russian).
- Васильев В.П., Шеханова Л.Д. // Ж. неорг. химии. 1974. Т. 19. № 11. С. 2969;
   Vasiliev V.P., Shekhanova L.D. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1974. V. 19. N 11. P. 2969 (in Russian).
- Кривоногих Т.С. Термодинамика реакций смешаннолигандного комплексообразования этилендиаминтертаацетатов лантаноидов с аминокарбоксилатными лигандами в водном растворе: Дисс.... к.х.н. Иваново. ИГХТУ. 2013. 105 с.;

**Krivonogikh T.S.** Thermodynamics of mixed-complexation reactions of ethylenediaminetertacetate of lanthanides with amino carboxylate ligands in a aqueous solution. Candidate dissertation for chemical science. Ivanovo. ISUCT. 2013. 105 p. (in Russian).

# И.А. Дмитриев, Г.А. Пригорелов, А.А. Баранец ИЗУЧЕНИЕ БИОЛОГИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ НОВЫХ ФТОРАЛКИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИРИНОВ

(Военная академия радиационной, химической и биологической защиты им. Маршала Советского Союза С.К. Тимошенко)

Новые соединения класса фторированных производных тетрафенилпорфирина были интезированы, а также исследованы некоторые показатели их биологической активности. Было найдено, что эти соединения имеют низкую токичноть. Также представлены результаты исследований цитотоксического действия новых соединений на различные типы периферических клеток крови (эритроцитов и лейкоцитов) мышей. Было показано, что эти соединений обладают высоким сродством к поверхностным плазматическим мембранам красных кровяных клеток. При этом может иметь место осмотический сдвиг, приводящий к деструкции этих клеток. Вероятно такой же механизм лежит в основе повреждения белых клеток в результате действия токсических доз фторированных производных тетрафенилпорфирина.

Ключевые слова: фторированные тетрафенилпорфирины, биологическая активность, клеточные мембраны

За прошедшие годы возросло понимание уникальности свойств соединений фтора и появи-

лись новые направления их использования. Важнейшей тенденцией последних лет стало введение



Рис. Симметричные и несимметричные порфирины, содержащие длинноцепочечные полифторированные заместители. Fig. Symmetric and asymmetric porphyrines containing longchain polyfluorinated substitutes

фтора и перфторалкильных групп в известные биоактивные соединения. К числу таких соединений относятся тетрапиррольные макрогетероциклы (порфирины) – вещества, имеющие жизненно важное значение как молекулярная основа хлорофилла растений, гемоглобина крови животных и человека, а также ряда ключевых клеточных ферментов – в частности, цитохромоксидаз дыхательной цепи. В связи с этим особую актуальность приобретают синтез и исследование свойств новых перспективных образцов порфиринов [1,2]. С точки зрения химии особый интерес в этом отношении представляют тетрафенилпорфирины как наиболее распространенные синтетические порфирины, на основе которых можно получать производные, обладающие заданными свойствами, включая возможность их использования для транспорта биологически активных веществ [2]. С учетом сказанного целью работы явилось изучение биологической активности некоторых новых синтетических фторированных производных тетрафенилпорфирина.

Объектом исследования явились симметричные и несимметричные порфирины, содержащие длинноцепочечные полифторированные заместители, синтезированные на базе Ивановского государственного химико-технологического университета (рисунок).

На 1-м (скрининговом) этапе исследования решался принципиальный вопрос об уровне токсичности полученных полифторированных производных тетрафенилпорфирина. Для этого нами была проведена ориентировочная токсикологическая оценка соединения **I** (рисунок) на белых нелинейных мышах [3].

Поскольку порфирины и их производные практически нерастворимы в воде, в качестве растворителя при проведении эксперимента использовался малотоксичный, биологически инертный диметилформамид.

Общая схема экспериментальных исследований приведена в табл. 1.

Таблица 1

Группы экспериментальных животных	ĸ
Table 1. The groups of experimental anima	ls

1 400	Tuble 11 The groups of experimental annuals					
	Наименование	Способ	Количество			
летрушы	группы	введения	особей			
1	Норма («чистый»		12			
1	контроль)	-	12			
2	Контроль	в/б	12			
2	растворителя	Б/ О	12			
3	Опыт (соединение I)	в/б	12			

Тетрафторпорфирин, растворенный в диметилформамиде, вводился животным опытной группы (группа №3) внутрибрюшинно в интервале доз от 600 до 2000 мг/кг. Средняя смертельная доза исследуемого соединения составила 1600 мг/кг, что согласно действующей в настоящее время классификации примерно соответствует нижней границе 4-го класса токсичности (малотоксичные соединения) для данного вида животных [4].

Следующим этапом эксперимента явилось исследование состояния основных клеточных популяций периферической крови у белых мышей, получивших фторпроизводное тетраметилпорфирина (соединение I). Для этого у подопытных животных производился отбор проб крови из хвостовой вены с целью дальнейшего биохимического и цитологического анализа. Биохимическое исследование выполнялось на предмет оценки состояния наружных плазматических мембран эритроцитов, в качестве критерия которого использовался показатель осмотической резистентности (устойчивости). Для этого в пробирки с гипотоническим (0,05%) раствором NaCl вносились исследуемые пробы крови, после чего пробирки центрифугировались при 6000 об/мин. По окончании центрифугирования на основании визуальных признаков (покраснение раствора) фиксировался факт гемолиза, т. е. разрушения и гибели эритроцитов. Количественная оценка интенсивности гемолиза проводилась путем анализа сыворотки крови на спектрофотометре СФ-102 и последующего расчета по формуле:

$$C\Gamma \Im = D_{on} / D_{HOPM} \cdot 100, \qquad (1)$$

где  $D_{on}$  – оптическая плотность крови после инкубации с исследуемым веществом;  $D_{норм}$  – оптическая плотность нормальной сыворотки крови.

Результаты биохимического анализа крови представлены в табл. 2.

	Таблица 2
Уровень гемоли	за эритроцитов крови у мышей
Table 2. The level	of red cell haemolysis of mice blood
	$\mathbf{D}_{1}$ $\mathbf{D}_{2}$ $\mathbf{D}_{2}$ $\mathbf{D}_{2}$ $\mathbf{D}_{2}$ $\mathbf{D}_{2}$ $\mathbf{D}_{2}$

Группи и манротии их	Беличина СГ $J, 70, \Lambda \pm S_X$				
т рушны животных	1 сутки	2 сутки	3 сутки		
Группа №1	$1,2\pm0,09$	$1,1\pm0,13$	1,2±0,12		
Группа №2	1±0,14	1,3±0,16	1,1±0,11		
Группа №3	1,6±0,26*	4,3±0,2*	4±0,41*		

Примечание. \*Отличия от нормы достоверны,  $p \le 0.05$ Note: \* Difference from standard is reliability,  $p \le 0.05$ 

Из данных табл. 2 видно, что у контрольных мышей (группа №1) и у особей, получавших растворитель диметилформамид (группа №2), уровень гемолиза эритроцитов крайне незначителен и связан, очевидно, лишь с естественной возрастной деградацией этих клеточных элементов. В то же время введение мышам синтетического фторпроизводного порфирина (группа №3) привело к значительному усилению разрушения эритроцитов, что указывает на развитие мембранотоксического эффекта. По-видимому, это напрямую связано с тем, что в силу высокого сродства к наружным мембранам эритроцитов исследуемое нами соединение способно вызывать их дестабилизацию, приводящую к снижению осмотической резистентности клеток и их последующему распаду.

Цитологическое исследование проб крови проводилось с целью оценки степени жизнеспособности лейкоцитов. Критерием этого явился индекс гибели (ИГ), отражающий отношение содержания количества погибших лейкоцитов в периферической крови к общему числу изученных клеток:

$$\mathcal{U}\Gamma = \mathcal{N}_{\pi} / \mathcal{N}_{\text{obm}} \cdot 100, \qquad (2)$$

где  $N_{n}$  – число погибших лейкоцитов;  $N_{o \delta u u}$  – общее количество лейкоцитов.

Данные анализа в обобщенном виде представлены в табл. 3.

		Таблица .	3
ика	индекса	гибели лейкоцитов	

<i>Tuble 5.</i> The dynamics of feucocyte death much						
Группы	]	ИГ, %, Х±S <sub>x</sub> *				
животных	1 сутки	2 сутки	3 сутки			
Группа №1 (норма)	2,3±0,24	2,2±0,33	2,2±0,28			
Группа №2 (контроль)	2,4±0,21	2,3±0,19	2±0,21			
Группа №3 (опыт)	2,9±0,36	3,5±0,41*	4,4±0,6*			
H						

Динамика индекса гибели лейкоцитов *Table 3.* The dynamics of leucocyte death index

Примечание: \*Отличия от нормы достоверны,  $p \le 0.05$ Note: \* Difference from standard is reliability,  $p \le 0.05$ 

Из количественных результатов, представленных в табл. 3, следует, что индекс гибели лейкоцитов у животных первых двух групп соответствует норме, тогда как в группе №3 на фоне введения исследуемого фторпроизводного тетрафенилпорфирина данный показатель оказался существенно более высоким, что указывает на снижение жизнеспособности лейкоцитарной популяции крови животных данной группы. Причины этого явления, по-видимому, те же, что и в случае описанного выше нарушения осмотической устойчивости эритроцитов.

## ЛИТЕРАТУРА

 Пригорелов Г.А., Голубчиков О.А., Баранец А.А. // Сб. статей Всероссийск. научно-практич. конф. «Химия фтора». М.: РАН. 2012;
 Prigorelov G.A., Golubchikov O.A., Baranets A.A. // Paper collection of All-Russia scientific-practical conference

 President Contention of All-Russia scientific-practical conference Fluorine Chemistry. M.: RAS. 2012 (in Russian).
 Дмитриев И.А., Пригорелов Г.А., Баранец А.А. // Сб.

- материалов Всероссийск. конф. с междунар. участием «Современные проблемы химической науки и фармации». ЧГУ. Чебоксары. 2014. С. 35-36;
   Dmitriev I.A., Prigorelov G.A., Baranets A.A. // Paper collection of All-Russia conference with International participation Modern Problems of Chemical Science and Pharmacy. ChGU. Cheboksary. 2014. P. 35-36 (in Russian).
- 3. Animals in Toxicological Research. Ed. Bartos'ek and Guattani A. Pacei E.Raven Press. New York. 1982. 255 p.
- Голиков С.Н., Саноцкий И.В., Тиунов Л.А. Общие механизмы токсического действия. Изд. 4. Л.: Медицина. 2003. 280 с.;

**Golikov S.N., Sanotskiy I.V., Tiunov L.A.** General mechanisms of toxic action. L.: Meditsyna. 2003. 280 p. (in Russian).

## А.В. Колесников, П.А. Николайчук

## ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ГАЗИФИКАЦИИ ГРАФИТА В ПРИСУТСТВИИ АКТИВИРУЮЩИХ ДОБАВОК

(Челябинский государственный университет) e-mail: avkzinc-gu@yandex.ru

В статье приводятся результаты расчета кинетических констант реакции газификации графита (реакции Будуара) с учетом процессов тепло и массопереноса при температурах 900-1200°С. Приведен расчет кинетических констант реакции газификации в присутствии оксидов магния, кальция, стронция, карбоната стронция, металлического железа, а также двуоксида и трехоксида железа. Рассчитана изокинетическая температура для реакции C+CO<sub>2</sub> в присутствии соединений стронция, которая составила 1204±60°С. Рассмотрен механизм активирующего влияния добавок.

Ключевые слова: газификация графита, предэкспоненцильный множитель, энергия активации, компенсационный эффект, изокинетическая температура, активирующие добавки, кинетические константы, активные центры

### ВВЕДЕНИЕ

Во многих металлургических процессах реакция Будуара в целом определяет производительность агрегатов и выход целевого продукта. Ряд работ направлено на интенсификацию реакции C+CO<sub>2</sub> с целью увеличения выхода оксида углерода, используемого в процессе синтеза углеводородов по методу Фишера-Тропша [1].

К настоящему времени проведены многочисленные исследования по кинетике реакции Будуара C+ CO<sub>2</sub> [2], включая исследования с разными типами углерода и при различных парциальных давлениях углекислого газа и всевозможными активирующими добавками, такими как лигносульфонат натрия [3], нитрат трехвалентного железа [3], карбонаты натрия и калия [4], металлоорганические соединения с V, Cr, Mn, Fe и Co [5], ванадат натрия [6] и другими [7]. Во многих выше перечисленных публикациях отмечали присутствие компенсационного эффекта при изучении реакции газификации в присутствии добавок.

В некоторых работах, связанных с гетерогенными каталитическими реакциями, наблюдают зависимость между величинами предэкспоненциального множителя ( $k_0$ ) и энергией активации ( $E_A$ ) в уравнении Аррениуса ( $k = k_0 \cdot e^{-E_A/RT}$ ), которая получила название компенсационного эффекта [8]. Если соотношение между  $E_A$  и  $k_0$  для нескольких реакций строго подчиняется линейной зависимости ( $lg k_0 = \alpha + \beta \cdot E_A$ ), то константы скорости всех реакций становятся равными для всех реакций при одной определенной температуре, которую называют изокинетической температурой,  $T_0$ [9]. Механизм реакции газификации углерода представляется следующим [2]:

$$CO_{2} + C_{[f]} \xrightarrow{k_{1}} CO + C_{[o]}$$

$$C_{[o]} \xrightarrow{k_{2}} CO + C_{[f]}, \qquad (1)$$

где  $C_{\rm [f]}$  является свободным активным центром на углеродной поверхности,  $C_{\rm [o]}$  является активным центром, занятым атомом кислорода,  $k_1,\,k_{-1}$  и  $k_2$  – константы скорости соответствующих элементарных стадий.

Целью данной работы являлось: исследовать реакцию C+CO<sub>2</sub> в проточном реакторе в присутствии активирующих добавок с учетом процессов тепло и массопереноса; рассчитать константы скорости и оценить возможный компенсационный эффект между энергией активации и предэкспоненциальным множителем уравнения Аррениуса.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При проведении исследования использовали графитовый порошок крупностью не более, чем 0.1 мм с содержанием примесей не более  $10^{-7}$  масс. %; активирующие добавки размером частиц менее 0.1 мм и чистотой 99 %; диоксид углерода из баллонов, который содержал не более 0.1 % СО и 0.01 % H<sub>2</sub>.

Навеску графита, предварительно допированную порошком активирующей добавки, помещали в алундовую лодочку, которую вводили в фарфоровую трубку, располагающуюся в печи с карборундовыми нагревателями. Через трубку с определенной скоростью пропускали поток диоксида углерода. Исследования проводили в области температур 900-1200°С. Расход диоксида углерода составлял 50 см<sup>3</sup>/мин и скорость газового потока в реакционном пространстве трубки составляла 1.06 и 1.32 см/с при температурах 900 и 1200°С соответственно.

Результаты экспериментов представлялись в форме зависимости абсолютной потери массы графита (F) от времени (т):

$$F(\tau) = \frac{P_{o} - P_{k}}{P_{o}} \cdot 100\%, \qquad (2)$$

где  $P_{\kappa}$  является текущей массой графита, а  $P_{o}$  – начальная масса графита.

Среднюю скорость реакции в проточной системе рассчитывали по уравнению:

$$\frac{\mathrm{dn}}{\mathrm{d\tau}} = \mathbf{r}_a = \frac{(\mathbf{X}_{a,0} - \mathbf{X}_{a,i}) \cdot \mathbf{F}_a}{\mathbf{V}}, \qquad (3)$$

где  $r_a$  – средняя скорость взаимодействия  $CO_2$  с графитом;  $X_{a,i}$  и  $X_{a,o}$ – количество  $CO_2$  на выходе и входе в реактор, соответственно, см<sup>3</sup>;  $F_a$  – количество поступающего вещества, моль/с, V – объем реакционного пространства, см<sup>3</sup>.

Как показал расчет, г<sub>а</sub> равнялась скорости убыли массы графита (г<sub>а</sub>= $\Delta P/\Delta \tau$ ). Максимальная ошибка в определении скорости газификации составляла  $\pm 2 \cdot 10^{-8}$  моль/с.

Кажущиеся константы скорости реакции C+CO<sub>2</sub> определяли по уравнению (4), использованному в ранних исследованиях [2, 9]:

$$\mathbf{k}_{2} \cdot \mathbf{C}_{[t]} = \frac{\Delta \mathbf{P}}{\Delta \tau} \left( 1 + \frac{[\mathrm{CO}]}{[\mathrm{CO}_{2}] \cdot \mathbf{K}_{p}} + \frac{1}{[\mathrm{CO}_{2}] \cdot \mathbf{I}_{2}} \right) \cdot \frac{1}{\mathbf{P}_{o}}, \quad (4)$$

где  $K_p = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[CO] \cdot [C_{[o]}]}{[CO_2] \cdot [C_{[f]}]}$  – константа равновесия

реакции (1);  $I_2 = \frac{k_1}{k_2}$  – представляет собой отно-

шение констант скорости, рассчитанные в работе [9] для различных температур; принимается, что полное число реакционных центров на грамм углерода ( $C_{[t]}$ ) равно сумме свободных и занятых центров:

$$C_{[t]} = C_{[f]} + C_{[o]}.$$
 (5)

Переменные [CO] и [CO<sub>2</sub>] в уравнении (4) являются средними текущими концентрации газов на поверхности графита. В проточных реакторах, даже при больших скоростях потока, в случае, когда реакции на поверхности протекают с достаточно высокой скоростью, существует разность концентраций реагирующего газа в газовом объеме и на поверхности графита. Учет массопереноса CO<sub>2</sub> из потока к поверхности графита проводился по уравнению [10]:

$$\varepsilon = \frac{3}{2} \cdot \frac{\Phi_{cl}}{C_R} \cdot \frac{1}{D^{2/3}} \cdot X_{cl}^{1/2} \cdot \gamma_v^{1/6} \cdot U_F^{-1/2}, \qquad (6)$$

где  $C_{R(o)}=C_R(1-\varepsilon)$ ;  $C_{R(o)}$  – концентрация газа на поверхности твердого реагента;  $C_R$  – средняя концентрация газа в потоке;  $\Phi_{cl}$  – средний поток, отнесенный к внешнему контуру твердого тела; D – коэффициент диффузии;  $X_{cl}$  –длина порошкообразной засыпки;  $\gamma_v$  – кинематическая вязкость газа; U<sub>F</sub> – средняя скорость газа в трубе.

Разность температур слоя материала и газового потока рассчитывали, используя приближенное уравнение для теплопередачи при помощи излучения [10].

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние начальных навесок графита на скорость реакции газификации ( $r_a$ ) и значение кажущейся константы скорости ( $k_2 \cdot C_{[t]}$ ) изучали в соответствии с уравнением (4) с учетом тепло и массопереноса в соответствии с уравнением (6). Эксперименты проведены при температуре 1000°С с навесками графита, допированного 0.5 моль % СаО, в потоке CO<sub>2</sub> – 150 см<sup>3</sup>/мин. Результаты представлены в таблице.

Небольшие отличия в величинах (k<sub>2</sub>·C<sub>[t]</sub>) при разных навесках графита указывают на надежность применяемых нами расчетных формул. Средняя величина кажущейся константы скорости составила (9.61±1.58)·10<sup>-5</sup> моль/с на 1 г графита. Расчетная температура в слое графита максимально отличалась от температуры в газовом потоке на 5 градусов. Парциальные давления СО<sub>2</sub> и СО в слое навески графита и в газовом потоке максимально отличались ≈ в 2 раза. Например, при скорости взаимодействия диоксида углерода с графитом, равной 5.97.10-6 моль/с, была получена согласно формуле (6) величина є=0.29. Это означало, что средняя величина парциального давления СО2 в газовой фазе в 1.41 раз выше, чем в слое графита.

#### Таблица

Зависимость скорости газификации графита (r<sub>a</sub>), кажущейся константы (k<sub>2</sub>·C<sub>[t]</sub>), расчетной температуры слоя (T, °C), среднего парциального давления (CO<sub>2</sub>) в слое навески графита

*Table.* The dependence of graphite gasification rate  $(r_a)$ , apparent rate constant  $(k_2 \cdot C_{[t]})$ , calculated layer temperature  $(T, {}^{\circ}C)$ , average partial pressure of  $(CO_2)$  in

the graphite layer of graphite sample

				<b>1</b>	
Навески	$r_a \cdot 10^6$ ,	СО <sub>2</sub> , парцильное давление, бар		$(k_2 \cdot C_{[t]}) \cdot 10^5$ ,	т⁰С
графита, Г	моль/с	В	в слое	графита)	1, C
		потоке	графита		
0.01	0.676	0.99	0.964	10.56	1000
0.05	3.18	0.96	0.92	10.21	999
0.2	5.97	0.89	0.63	8.33	997
0.5	9.375	0.83	0.43	9.375	995

Все дальнейшие эксперименты проведены с начальными навесками графита 0,02 г в потоке  $CO_2 50 \text{ см}^3$ /мин.

В работе были рассчитаны кинетические данные (r<sub>a</sub>, (k<sub>2</sub>·C<sub>Itl</sub>)) газификации чистого графита и графита с добавками 0.5; 1.0 и 2.0 моль % оксида кальция, 2.0 моль % оксида магния, 0.2 моль % CaO+0.8 моль % MgO, 0.1; 0.25 и 0.5 моль % карбоната стронция, 0.5 моль % оксида стронция, 0.5 и 1.0 моль % металлического железа, 1 моль % железо (П) и железо (Ш) оксидов. Выражая константу кажущейся скорости (k<sub>2</sub>·C<sub>itl</sub>) в виде уравнения Аррениуса  $(k_2 \cdot C_t = k_0 \cdot \exp^{-E_a/RT})$ , рассчитывали энергию активации (Е<sub>а</sub>) и предэкспоненциальный множитель (lg k<sub>o</sub>).

По полученным данным может быть представлен следующий порядок увеличения скорости газификации графита: С (без добавок) > Fe > MgO > FeO > CaO > SrO. Такая последовательность практически совпадает с уменьшением работы выхода электрона от Fe к Sr у металлов и энергией ионизации элементов, приведенной в работе [11].

Таким образом, каталитические свойства указанных соединений можно связать со способностью отдавать электроны, которые принимают участие в образовании активных центров с ослаблением связи С – С и увеличении тем самым скорости газификации графита. Согласно [12] выделение окиси углерода происходит легче, если связи С – С, которые должны при этом разорваться, ослаблены. Такое ослабление связи С – С может иметь место, если решетка кристалла углерода передает электрон промежуточному металлическому иону или если образуется ковалентная связь между углеродной матрицей и атомом металла. Представляется, что в случае катализа оксидами первичным актом является восстановление поверхностных металлических ионов с последующим участием металлов в образовании активных центров.

На рис. 1-3 приведены линейные зависимости изменения логарифма предэкспоненциального множителя (lg k<sub>o</sub>) кажущейся константы скорости (k<sub>2</sub>·C<sub>1tl</sub>) от энергии активации (E<sub>a</sub>). Полученный линейный характер изменения кинетических констант позволил для катализа соединениями стронция рассчитать изокинетические температуры (Т<sub>в</sub>) по Аррениусовским прямым  $(\lg (k_2 \cdot C_{tt}) = f(\frac{1}{T}))$ (рис. 4). При катализе другими добавками, такими как оксид кальция, соединения железа, для которых также зафиксирован компенсационный эффект, получены более высокие ошибки в расчете изокинетических температур.

Расчет Т<sub>0</sub> проведен по шести точкам пересечения четырех Аррениусовских прямых, и получена средняя величина для 1000/Т, равная 0.6772, с уровнем надежности (95.0 %) 0.0345. Это соответствовало изокинетической температуре 1204±60°С.



Рис. 1. Зависимость логарифма предэкспоненциального множителя (k<sub>o</sub>, моль/с·г) от энергии активации для реакции газификации графита в присутствии добавок оксида кальция

Fig. 1. The dependence of logarithm of pre-exponential factor (ko, mol/s·g) on activation energy for reaction of graphite gasification





Рис. 2. Зависимость логарифма предэкспоненциального множителя (ko, моль/с·г) от энергии активации для реакции газификации графита в присутствии соединений стронция

Fig. 2. The dependence of logarithm of pre-exponential factor (k<sub>o</sub>, mol/s·g) on activation energy for reaction of graphite gasification in the presence of strontium compounds

Вполне логично можно предположить, что возрастание энергии активации (E<sub>a</sub>) и увеличение (k<sub>o</sub>) связано не с константой скорости прямой реакции (1) переноса углерода в газовую фазу из занятых мест на поверхности графита (k<sub>2</sub>), а с полным числом активных центров (C<sub>[t]</sub>). О пропорциональности числа активных центров предэкспоненциальному множителю отмечено в работе [12].



Рис. 3. Зависимость логарифма предэкспоненциального множителя ( $k_0$ , моль/с·г) от энергии активации для реакции газификации графита в присутствии соединений магния и железа: *I* – исходный графит (C); *2* – C + 2 мол. % MgO; *3* – C + 1 мол. % Fe; *4* – C + 0.5 мол. % Fe; *5* – C + 1 мол. % FeO; *6* – C + 1 мол. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; *7* – C + 0.2 мол. % CaO + 0.8 мол. % MgO Fig. 3. The dependence of logarithm of pre-exponential factor ( $k_0$ , mol/s·g) on activation energy for reaction of graphite gasification in the presence of magnesium and iron compounds: *I* – source graphite (C); *2* – C + 2 mol. % MgO; *3* – C + 1 mol. % Fe; *4* – C + 0.5 mol. % Fe; *5* – C + 1 mol. % FeO; *6* – C + 1 mol. % Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; *7* – C + 0.2 mol. % CaO + 0.8 mol. % MgO

Согласно принятой нами методике расчета кинетических констант, кажущаяся константа скорости включает две независимые друг от друга величины  $k_2$  и  $C_{[t]}$ . В классическом понимании в случае катализа энергия активации процесса химической реакции должна снижаться. Следовательно, можно предположить, что введение в графит примесей увеличивает не только число активных центров, но и изменяется температурная зависимость количества центров для каждой конкретной добавки. Таким образом, величину ( $k_2 \cdot C_{[t]}$ ) можно представить в виде (7):

$$\mathbf{k}_{2} \cdot \mathbf{C} \mathbf{L} = \mathbf{k}_{2,o} \cdot \exp{-\frac{\mathbf{E}_{2}}{\mathbf{R}\mathbf{T}}} \cdot \mathbf{k}_{\mathrm{Ct},o} \cdot \exp{-\frac{\mathbf{E}_{\mathrm{Ct}}}{\mathbf{R}\mathbf{T}}}, \quad (7)$$

где  $k_{2,o}$  и  $k_{Ct,o}$  – предэкпоненциальные множители в выражениях для  $k_2$  и  $C_{tt]}$ ;  $E_2$  – энергия активации для константы скорости прямой реакции переноса углерода в газовую фазу из занятых мест на поверхности графита ( $k_2$ );  $E_{Ct}$  – энергия активации, связанная с изменением полного числа активных центров на поверхности графита  $C_{[t]}$ .  $A_o =$  $=k_{3,o}\cdot k_{Ct,o}$  в теории абсолютных скоростей реакций связывают с изменением энтропии ( $\Delta S^{\#}$ ), происходящим в результате образования более благоприятной конфигурации переходного комплекса. Величина  $\Delta S^{\#}$  обычно отрицательна, и зависимость между энтропией и  $\Delta H^{\#}$  (энергия активации) часто имеет приблизительно линейный характер, что и приводит к явлению компенсации, как отмечается в работе [12].



Рис. 4. Изменение кажущейся константы скорости реакции газификации  $lg(k_3C_i)$  от обратной температуры для графита с добавками: 1 - 0,5 моль % SrO; 2 - 0,5 моль % SrCO<sub>3</sub>; 3 - 0,25 моль % SrCO<sub>3</sub>; 4 - 0,1 моль % SrCO<sub>3</sub>; 5 - изокинетическая температура,  $T_0=1204\pm60^\circ$ C

Fig. 4. The change in an apparent rate constant ,  $lg(k_3C_t)$ , of gasification reaction on the reverse temperature for graphite doped with:  $1 - 0.5 \text{ mol } \% \text{ SrCO}_3$ ;  $2 - 0.5 \text{ mol } \% \text{ SrCO}_3$ ;  $3 - 0.25 \text{ mol } \% \text{ SrCO}_3$ ;  $4 - 0.1 \text{ mol } \% \text{ SrCO}_3$ ;  $5 - isokinetic temperature, <math>T_a=1204\pm60^\circ\text{C}$ 

#### выводы

В статье разработана методика изучения кинетики реакции газификации графита с учетом процессов тепло- и массопереноса при температурах 900-1200°С в проточном реакторе. Проведен расчет кинетических констант. Показан эффект компенсации в кинетике реакции газификации графита со всеми изученными добавками (соединения кальция, магния, стронция, железа).

Проведен расчет изокинетической температуры для реакции газификации графита в присутствии оксидов и карбонатов стронция, которая составила 1204 ±60°С.

Предположено, что величина полного числа активных центров, которая входит в выражение для кажущейся константы скорости, экспоненциально зависит от температуры и может изменяться в зависимости от типа и количества введенной добавки.

Показано, что ряд по работе выхода электрона и по энергии ионизации металлов почти полностью совпадает с рядом их каталитической активности к реакции Будуара. Отмечено, что в случае катализа оксидами первичным актом является восстановление поверхностных металлических ионов за счет передачи электрона решеткой кристалла углерода с ослаблением связи С – С и последующим участием металлов в образовании активных центров.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Kurbatova N.A., El'man A.R., Bukharkina T.V. // Kinet. Catal. 2011. V. 52. N 5. P. 739-748.
- 2. Lizzio A.A., Jiang H., Radovic L.R. // Carbon. 1990. V. 28. N 1. P. 7–19.
- Dhupe A.P., Gokarn A.N., Doraiswamy L.K. // Fuel. 1991. V. 70. N 7. P. 839–844.
- Shufen Li, Yuanlin Cheng. // Fuel. 1995. V. 74. N 3. P. 456–458.
- Marsh H., Taylor D.A., Lander J.R. // Carbon. 1981. V. 19. N 5. P. 375–381.

Кафедра аналитической и физической химии

- Gokarn A.N., Pradhan S.D., Pathak G., Kulkarni S.S. // Fuel. 2000. V. 79. N 7. P. 821–827.
- Radovic L. R. Handbook of Heterogeneous Catalysis. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. 2008. V. 13. P. 3037–3045.
- Liu L., Guo Q.X. // Chem. Rev. 2001. V. 101. N 3. P. 673 696.
- Rao Y.K., Jalan B.P. // Metal. Trans. 1972. V. 3. N 9. P. 2465.
- 10. **Delmon B.** Introduction à la cinétique hétérogène. Paris: Technip, 1969. 556 p.
- 11. Day M. C., Selbin J. Theoretical Inorganic Chemistry. Literary Licensing. 2012. 428 p.
- 12. Setterfield C. Heterogeneous Catalysis in Practice. New York: McGraw-Hill. 1980. 520 p.

УДК 542.06

## Р.Н. Ястребинский, О.В. Куприева, Н.И. Черкашина

## СТРУКТУРНО-ФАЗОВАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА БОРОСИЛИКАТНОГО ПОКРЫТИЯ

(Белгородский государственный технологический университет) e-mail: yrndo@mail.ru, natalipv13@mail.ru

В работе представлены структурно-фазовые характеристики боратного и комбинированного покрытия из боросиликатного олигомера, обработанных в температурном интервале 150-500 °C. Для установления фазового состава, структуры и морфологии покрытий на основе борной кислоты и олигомерного боросиликата натрия использованы данные РФА, ИК-спектроскопии и электронные микрофотографии покрытий. Анализ ИК-спектра боросиликатного покрытия указывает на хорошо сформированную кристаллическую структуру вещества и наличие в ней аморфной матрицы силиката.

Ключевые слова: силикаты, боросиликаты, термообработка, рентгенофазовый анализ, ИК спектры

#### ВВЕДЕНИЕ

Известно, что боросиликатные материалы, характеризующихся высокой термической и радиационной стойкостью, применяются в качестве конструкционных материалов в ядерных реакторах и диэлектрических материалов в микроэлектронике и волоконной оптике, а также для иммобилизации радиоактивных отходов [1-3].

Авторами разработана технология синтеза боросиликатного олигомера для модифицирования радиационно-защитных материалов, применяемых в качестве биологической защиты от тепловых нейтронов.

В работе представлены результаты исследования боратного и комбинированного покрытия на основе боросиликатного олигомера, обработанных в температурном интервале 150-900 °C.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве боросодержащего компонента использовали борную кислоту (х.ч.). Для синтеза боросиликата натрия применяли водный раствор борной кислоты и метилсиликонат натрия – ГКЖ-11 – гидрофобизирующую кремнийорганическую жидкость.

Для установления фазового состава, структуры и морфологии покрытий на основе борной кислоты и олигомерного боросиликата натрия изучены данные РФА, ИК-спектроскопии и электронные микрофотографии покрытий.

Рентгенофазовый анализ изучаемых материалов выполнен с использованием дифрактометра «Дрон-3». Съемку дифрактограмм вели на отфильтрованном СиК α–излучении (Ni–фильтр); напряжение на трубке 20 кВ; анодный ток трубки 20 мА; предел измерений 1000–4000 имп./с; скорость поворота детектора 2,4 °/мин; угловая отметка – 1°. Для идентификации фаз использовали данные картотеки ASTM.

ИК-спектроскопические исследования проводили на приборе NEXUS в диапазоне 4000- $350 \text{ см}^{-1}$ .

Микроструктуру поверхности боросиликатов изучали с использованием электронного растрового микроскопа QUANTA 200 3D, позволяющего исследовать микрорельеф, определять локально-химический состав, распределение отдельных элементов по изучаемому участку, а также получать снимки с большой глубиной резкости шероховатых поверхностей со сложной топологией.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Покрытие на основе борной кислоты

Рентгенометрические характеристики борной кислоты, обработанной при 150 °C в течение 1 ч представлены в табл. 1.

Таблица 1 Рентгенометрическая характеристика борного покрытия, термообработанного при 150°С Table 1. X-ray characteristic of boric coating heattreated at 150°С

Угол, 20, град.	Площадь отражения, отн. ед.	Интенс. отра- жения, имп./с	Полушир. отражения, Å	Межплоскост- ное расстояние d, Å	Интенсивность отражения, %
14.541	1519.171	4683	0.5350	6.0914	33.85
21.501	307.200	1629	0.5850	4.1327	11.78
21.921	918.809	1706	0.7750	4.0545	12.33
23.241	955.309	1661	0.9150	3.8271	12.01
24.921	421.497	1579	0.4150	3.5728	11.41
25.601	726.381	1615	0.7000	3.4794	11.67
26.621	498.054	1641	0.5800	3.3484	11.86
27.961	1958.422	13834	0.3750	3.1909	100.00
29.581	256.253	1482	0.8450	3.0197	10.71
30.681	1251.255	1722	1.2500	2.9139	12.45
34.461	688.118	947	0.9500	2.6025	6.85
40.241	958.545	1567	1.2900	2.2410	11.33

По результатам РФА, для образца наблюдается некоторое смещение дифракционных максимумов в область малых углов. Рефлекс с d= =3.1819Å (hkl 002) смещается до с d= 3.1909Å, Рефлекс с d= 6.0726Å (hkl-110) смещается до с d= 6.09Å.

Термообработка порошка борной кислоты при 300°С приводит к образованию борного ангидрида (оксида бора  $B_2O_3$ ), аморфизации его с аморфным галом (область 3,95 Å; табл. 2). Образец включает кристаллическую и аморфную фазу.

#### Таблица 2

Рентгенометрическая характеристика борного покрытия, термообработанного при 300°С в течение 1ч *Table 2.* X-ray characteristic of boric coating heattreated at 300°C during 1 hour

Угол, 20, град.	Площадь отражения, отн. ед.	Интенс. отражения, имп./с	Полушир. от- ражения, Å	Межплоскост- ное расстояние d, Å	Интенсивность отражения, %
14.521	616.415	1455	0.6350	6.0997	48.81
15.881	75.963	658	0.2800	5.5803	22.07
17.701	102.211	722	0.5050	5.0104	24.22
18.441	331.909	933	0.6550	4.8110	31.30
20.081	240.819	1277	0.5650	4.4217	42.84
22.521	586.836	1580	0.8700	3.9478	53.00
23.981	457.744	1458	0.6200	3.7107	48.91
25.741	341.725	1360	0.5650	3.4608	45.62
27.881	780.175	2981	0.8250	3.1999	100.00
39.481	441.064	607	1.1400	2.2824	20.36
40.541	154.350	670	0.9250	2.2251	22.48

Из анализа справочных данных оксида бора и борной кислоты, следует, что их основные рефлексы имеют близкие значения (рис. 1), а идентифицировать по оставшимся рефлексам не представляется возможным.



Рис. 1. Результаты автоматической идентификации фазового состава образца борного покрытия

Fig. 1. The results of the automatic identification of phase composition of the sample of boric coverage

Кристаллическая фаза образца представлена рефлексами с d= 6,0997 и 3,1919 Å, принадлежащими *оксиду бора*  $B_2O_3$  *кубической сингонии*. Диффузный рефлекс (гало, d=3-6 Å) в диапазоне  $2\theta$ =16-55° указывает на наличие аморфной фазы.

Покрытие на основе боросиликата натрия

В боросиликатном олигомерном покрытии доля кристаллической фазы значительно возрастает по сравнению с борным покрытием без модифицирования (табл. 3).

### Таблица З

Рентгенометрическая характеристика борного покрытия, термообработанного при 150°С в течение 1 ч *Table 3.* X-ray characteristic of boric coating heattreated at 150°C during 1 hour

Угол, 20, град.	Площадь отра- жения, отн. ед.	Интенс. отра- жения, имп./с	Полушир. от- ражения, Å	Межплоскост- ное расстояние d, Å	Интенсивность отражения, %
7.620	1261.378	7295	0.5050	11.6013	100.00
15.400	576.255	1644	0.6250	5.7534	22.54
23.180	270.365	749	0.7500	3.8370	10.27
24.000	423.981	1653	0.5350	3.7077	22.66
27.240	385.950	946	1.0000	3.2736	12.97
33.080	232.450	838	0.8250	2.7078	11.49
34.201	355.514	931	0.7250	2.6217	12.76
36.841	162.324	1238	0.4300	2.4396	16.97

По базе данных «Crystallographica Search-Match», США, продуктом взаимодействия борной кислоты и метилсиликоната натрия, вероятно, является:  $CH_3(Si_{30\cdot4}B_{1\cdot6}O_{64})Na$  моноклинной сингонии с большими параметрами кристаллической решетки (a = 9,659; в = 20,461; с = 9,831 Å).

Термообработка боросиликатного покрытия при 300°С приводит к изменению рентгенографических характеристик кристаллической фазы (табл. 4).

	Таблица 4
Рентгенометрическая характеристика	боросили-
катного покрытия, термообработанного	при 300°С в
течение 1ч	

Table 4. X-ray characteristic of borosilicate coating heat-treated at 300°C during 1 hour

Угол, 20, град.	Площадь отражения, отн. ед.	Интенс. от- ражения, имп./с	Полушир. отражения, Å	Межплос- костное рас- стояние d, Å	Интенсив- ность отра- жения, %
7.640	975.558	5642	0.5300	11.5710	100.00
15.360	512.421	1289	0.6750	5.7683	22.85
23.100	410.545	565	1.1000	3.8501	10.01
23.960	399.732	1364	0.5850	3.7138	24.18
27.320	277.046	868	0.8850	3.2642	15.38
32.980	203.615	778	0.6300	2.7158	13.79
34.061	457.878	842	0.6950	2.6321	14.92
34.661	211.013	602	0.4250	2.5879	10.67
36.821	256.796	962	0.5900	2.4409	17.05
37.701	250.865	533	0.6100	2.3859	9.45
43.341	209.708	495	0.7100	2.0876	8.77
44.461	312.450	430	1.3000	2.0376	7.62
46.501	299.853	474	1.3100	1.9529	8.40
50.381	69.087	412	0.4050	1.8112	7.30

Кристаллическая фаза образца представлена рефлексами с d= 11,57; 3,71; 5,77; 2,44 Å (табл. 4). Идентифицирован фазовый состав, соответствующий **NaBSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)**<sub>2</sub>, который относится к листовым силикатам типа талька. Данный силикат имеет моноклинную структуру с непрерывными слоями кремнекислородных тетраэдров и параметрами: (a - 7,992; в - 7,085; с - 4,918 Å).

Для комбинированного покрытия на основе борной кислоты (модификатор) и полиметилсиликоната натрия (активатор), термообработанного при 500 °C в течение 1 ч, наблюдается интенсивное химическое взаимодействие между  $H_3BO_3$  и  $CH_3$ -Si(OH)<sub>2</sub>ONa, приводящее к кристаллизации продукта реакции - боросиликата натрия (рис. 2).

Кристаллическая фаза покрытия представлена рефлексами с d= 11,5710; 3,7138; 5,7683; 2,4409 Å. Согласно базе данных «Crystallographica Search-Match», в данной системе синтезируется **боросиликат натрия** NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> *триклинной сингонии* (a = 7,85; в = 12,38; с = 6,81 Å), который имеет строение силиката *каркасного типа*. Особенностью данного класса силикатов является наличие внутренних полостей и входных окон, в которых могут абсорбироваться молекулы диаметром 0,1-0,3 нм [4].



Рис. 2. дифрактограмма обросиликатного покрытия, термообработанного при 500 °С (1ч)

Fig. 2. X-ray pattern of borosilicate coating heat-treated at 500 °C (1 h)

Таким образом, в процессе синтеза боросиликата натрия при термической обработке в температурном интервале 150-500 °С наблюдаются сложные структурно-фазовые перестройки, протекающие по схеме:

водный раствор: **H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> + RSi(OH)<sub>2</sub>ONa** (где: R=CH<sub>3</sub>) ↓ (150 °C)

олигомер-порошок:  $\mathbf{R}(\mathbf{Si}_{30-4}\mathbf{B}_{1-6}\mathbf{O}_{64})$  Na моноклинной  $\downarrow (300 \,^{\circ}\mathrm{C})$  сингонии

листовой боросиликат NaBSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(OH)<sub>2</sub> моноклинной ↓ (500 °C) сингонии

каркасный боросиликат NaBSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub> триклинной сингонии

ИК спектр синтезируемого боросиликата натрия состоит из множества узких полос с острыми пиками, образовавших сложные, в основном, асимметричные контуры в областях 750-400, 200-1250, 2400-2250 и 4000-3450 см<sup>-1</sup>; области 1250-700, 2940-2450 и 3450-2940 см<sup>-1</sup> диффузные, но не сильно уширены. Такой характер спектра указывает на хорошо сформированную кристаллическую структуру вещества и наличие в ней аморфной матрицы силиката. Тонкая структура полос выявлена благодаря высокому разрешению, которое обеспечено техническими возможностями ИК-Фурье спектрометра NEXUS.

В ИК спектре для боросиликата наблюдаются близко расположенные полосы деформационных колебаний: для связи (Si-O-Si) – при 660, 670, 672, 676 и 926 см<sup>-1</sup>; для связи (Si-O-B) – пики при 640 и 920 см<sup>-1</sup> [5].



б

Рис. 3. Электронные микрофотографии (РЭМ) боросиликата натрия (300 °C, 1 ч) а – увеличение в 1000 раз, б – увеличение в 50000 раз

Fig. 3. Electron micrograph (SEM) of sodium borosilicate (300 °C, 1 h) a – magnification is 1000,  $\delta$  – magnification is 50.000 times

Кафедра неорганической химии

Форма полос валентных и деформационных колебаний воды при 3450-2940 и 1700-1600 см<sup>-1</sup> свидетельствует о том, что она представлена в виде гидроксильных ОН-групп, являющихся структурно связанным компонентом в силоксанах [6].

Анализ микрофотографий РЭМ боросиликата натрия, полученного при термообработке соответствующей шихты при 300°С, свидетельствует о плотной упаковке олигомерных молекул боросиликата натрия с размерами 0,10-0,25 мкм (рис. 3).

#### выводы

Авторами изучены структурно-фазовые характеристики боратного и комбинированного покрытий на основе боросиликатного олигомера, обработанных в различных температурных режимах: 150, 300 и 500 °C. Анализ ИК спектра боросиликатного покрытия указывает на хорошо сформированную кристаллическую структуру вещества и наличие в ней аморфной матрицы силиката.

Введение боросиликата натрия с содержанием бора 1 % и кремнийорганических олигомеров позволяет по ряду радиационно-защитных свойств рекомендовать эти материалы для биологической защиты от тепловых нейтронов.

Работа выполнена в рамках реализации государственного задания Минобрнауки РФ № 1300 от 3 марта 2014 года.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Ожован М.И., Полуэктов П.П. // Безопасность окружающей среды. 2010. № 1. С. 112–115;
   Ozhovan M.I., Poluektov P.P. // Bezopastnost okruzhaushcheiy sredy. 2010. N 1. P. 112-115 (in Rissian).
- 2. Pavlenko V.I., Onishchuk V.I., Pavlenko Z.V., Orekhov K.A. // Glass and Ceramics. 2002. T. 59. N 1-2. C. 11-13.
- 3. Павленко В.И., Едаменко О.Д., Ястребинский Р.Н., Черкашина Н.И. // Вестник Белгор. гос. технологич. унта им. В.Г. Шухова. 2011. № 3. С. 113-116; Pavlenko V.I., Edamenko O.D, Yastrebinskiy R.N., Cherkashina N.I. // Vestnik Belgorod. Tekhnologich. Un-ta. 2011. N 3. P. 113-116 (in Rissian).
- Mueller W.M. Titanium hydrides, in Metal Hydrides. Editors: Mueller W.M., Blackledge J.P., Libowitz G.G. New York London: Academic Press. 1968. P. 336–383;
- Наканиси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. М.: Мир. 1965. 220 с. Nakanishi K. Infrared spectra and structure of organic compounds. M.: Mir. 1965. 220 p. (in Russian).
- Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 535 с.; Nakamoto K. IR and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. M: Mir. 1991. 535 p. (in Russian).

## Ю.А. Родичева\*, Н.В. Белов\*, В.А. Бурмистров\*\*, Т.Г. Шикова\*

## ВЛИЯНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ВОЛОКОН

(\*Ивановский государственный химико-технологический университет, \*\*Институт химии растворов РАН) e-mail: rodichevajulia@mail.ru

## Методом электроспиннинга из раствора и расплава получены полиамидные и полипропиленовые волокна, модифицированные фталоцианином кобальта. Произведена обработка полимерных волокон низкотемпературной плазмой в среде воздуха и аргона.

Ключевые слова: полипропиленовые и полиамидные волокна, электроспиннинг, плазма, каталитическая активность, удельная производительность

В настоящее время преобладающую часть добываемых нефтей составляют сернистые и высокосернистые. Основная часть серы нефти представлена ее органическими соединениями (меркаптаны, сульфиды, дисульфиды, циклические сульфиды). Эти соединения обладают высокой коррозионной активностью, ухудшают эксплуатационные свойства топлив, образуя при их сгорании оксиды серы и, соответственно, серную и сернистую кислоту, что негативно влияет на здоровье человека и окружающую среду [1,2].

Одним из способов удаления сероорганических соединений, в частности меркаптанов, является окислительная демеркаптанизация с применением в качестве катализаторов фталоцианинов металлов переменной валентности. Наиболее каталитически активными в реакции окисления тиолов являются фталоцианиновые комплексы кобальта [3-5].

Для данного процесса предпочтительнее использовать гетерогенные катализаторы. Это связано с возможностью создания с их помощью непрерывных технологических процессов, легко поддающихся автоматизации, экономией катализатора. Кроме того, увеличения каталитической активности можно достичь путем использования носителей с большой удельной поверхностью. Одним из методов получения таких материалов является метод электроспиннинга. Метод заключается в получении полимерных нановолокон неограниченной длины путем растяжения струи полимерного раствора или расплава в электрическом поле. К достоинствам метода относятся его аппаратурная простота, высокая энергетическая эффективность, гибкость технологического процесса и разнообразие продукции [6,7].

Волокна, полученные методом электроспиннинга, применяются в медицине, биоинженении, электронике, в фильтрации газов и жидкостей, в создании композиционных материалов (для армирования полимерных матриц) и др. При этом в промышленных масштабах, такие материалы производятся лишь для создания различных фильтров и медицинских материалов (перевязочные и ранозаживляющие материалы) [8].

В статье [9] было показано, что введение в массу микро- и нановолокон фталоцианина кобальта (СоР) придает им каталитическую активность в процессе окисления меркаптанов. Настоящая работа посвящена изучению воздействия низкотемпературной плазмы на катализатор, находящийся в поверхностном слое, и каталитическую активность полимерных волокон.

На начальном этапе работы нами были получены гетерогенные катализаторы – полипропиленовые (ПП) и полиамидные (ПА) волокна, модифицированные СоР. Микрофотографии и характеристики полученных волокон представлены на рис. 1 и в табл. 1.

Содержание катализатора в ПП и ПА волокнах составляло 5, 10 % и 10, 20 и 30 % (соответственно), вес образцов полимерных волокон, используемых при определении каталитической активности – 0.0064 г. Для образцов определяли удельную поверхность методом низкотемпературной адсорбции (десорбции) аргона на сорбтометре «Цвет 211». Диаметр ПП волокон определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа «Hitachi S - 3000N» с прибором для покрытия образцов нанослоем золота для лучшего контраста «Edwards Sputter Coater S 150В», диаметр ПА волокон – с помощью атомно-силового микроскопа Solver 47 PRO.

Методика эксперимента по исследованию каталитических свойств полимерных волокон и формулы для расчета каталитической активности, удельной производительности и удельной поверхности приведены в работе [9].



Рис. 1. Микрофотографии ПП, ПА волокон и СоР со сканирующего электронного микроскопа: а – порошок СоР, б – ПП волокна с содержанием СоР 10%; в – ПА волокна с содержанием СоР 10%, г – ПА волокна с содержанием СоР 30% Fig. 1. Microphotos of PP and PA fibers and CoP obtained with

the SEM: a-CoP powder, δ- PP fibers with the CoP content of 10%; PA fibers with the CoP content of 10%; r-PA fibers with the CoP content of 30%

Из [7] известно, что отличительным свойством волокон, полученных методом электроспиннинга, является высокая эффективность задержки мельчайших частиц (фильтрующие свойства), поэтому были сформованы ПП волокна меньшего диаметра с содержанием CoP 10 % и  $d_{cp}$ = 9.2 мкм. Из рис. 2 видно, что с течением времени концентрация меркаптидной серы перестает изменяться, что говорит о возможном забивании данных волокон продуктами реакции демеркаптанизации.

Таблица 1 Характеристики катализаторов на основе ПП и ПА волокон

Table 1.	Parameters	of	catalysts	on	the	basis	of PP	and
		]	PA fibers					

	111 110 01 0						
Обр содер катал (	разец с ожанием изатора СоР	d <sub>cp</sub> , мкм	S <sub>үд</sub> , м²/г	А, <u>%отн</u> мин · г <sub>кат</sub>	g <sub>кат,</sub> <u>% отн</u> мин ∙ м <sup>2</sup>		
Полипропиленовые волокна							
1	5%	21.2	30	157.06	5.24		
2	10%	21.3	25	139.32	5.58		
3	10%	9.2	85	-	-		
Полиамидные волокна							
4	10%	0.37	148	58.53	0.4		
5	20%	0.35	80	74.22	0.93		
6	30%	0.54	61	89.49	1.46		



Рис. 2. Кинетические кривые окисления н-пропилмеркаптида натрия ПП волокнами с содержанием СоР 10% (образец 3, d<sub>cp</sub>= 9.2 мкм) и (образец 2, d<sub>cp</sub>= 21.3 мкм)

Fig. 2. Kinetic curves of sodium n-propylmercaptide oxidation with PP fibers containing 10% of CoP (sample 3, d=9.2  $\mu m$ ) and (sample 2, d=21.3  $\mu m$ )

На следующем этапе работы были предприняты попытки по увеличению каталитической активности волокон с помощью активации поверхности обработкой в низкотемпературной плазме (НТП) тлеющего разряда.

В статье [9] было выдвинуто предположение, что при обработке НТП в среде воздуха происходит деструкция каталитических комплексов в поверхностном слое, поэтому образцы волокон были обработаны НТП в среде инертного газа – аргона. Условия обработки: тлеющий разряд (13.56МГц), разряд постоянного тока 20 мА, давление 30 Па, рабочий газ аргон, время обработки 90 с (табл. 1 и 2). Сравнивая результаты в табл. 1 и 2 необходимо подчеркнуть, что в целом обработка НТП в среде воздуха и аргона не вызывает увеличения А и g<sub>кат</sub> модифицированных ПП и ПА волокон.

#### Таблица 2

Характеристики катализаторов на основе ПП и ПА волокон, обработанных НТП в среде воздуха и аргона *Table 2*. Parameters of catalysts on the basis of PP and PA fibers treated with low-temperature plasma in air

and argon							
Обј содеј	разец с ржанием	S <sub>ya</sub> ,	А, %отн	g <sub>кат,</sub> % отн			
катал	пизатора	$M^2/\Gamma$	MHL				
	СоР		мин ч кат	мин•м			
	Обра	аботка HTI	Т в среде воздух	xa			
	Пс	липропиле	еновые волокна				
1	5%	28	67.2	2.4			
2	10%	32.5	145.1	4.5			
	Полиамидные волокна						
4	10%	710	54.6	0.08			
5	20%	230	108.5	0.5			
6	30%	208	154.5	0.7			
	Обр	аботка НТ	П в среде аргон	a			
	Пс	олипропиле	еновые волокна				
1	5%	210	125.5	0.6			
2	10%	260	114.1	0.4			
Полиамидные волокна							
4	10%	204	127.8	0.6			
5	20%	275	155.9	0.6			
6	30%	208	212.4	1			

Работа выполнена при финансовой поддержке Государственного задания Министерства образования и науки РФ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Харлампиди Х.Э.** // Соросовский образовательный журнал. 2000. Т. 6. № 7. С. 42-46;

НИИ Макрогетероциклических соединений, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений

**Kharlampidi Kh.E.** // Soros Educational Journal. 2000. V. 6. N 7. P. 42-46 (in Russian).

- Большаков Г.Ф. // Вестник РАН. 1987. № 9. С. 86-95;
   Bolshakov G.F. // Vestnik RAS. 1987. N 9. P. 86-95 (in Russian).
- Майзлиш В.Е., Исляйкин М.К., Бородкин В.Ф., Мазгаров А.М., Фомин В.А., Вильданов А.Ф. // ЖПХ. 1983. № 9. С. 2093-2097; Maiyzlish V.E., Isliyakin М.К., Borodkin V.F., Mazgarov A.M., Fomin V.A., Vildanov A.F. // Zhurn.Prikl. Khimii. 1983. N 9. P. 2093-2097 (in Russian).
- Wohrle D., Schnurpfeil G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N. // Macroheterocycles. 2012. V. 5. N 3. P. 191-202.
- Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е., Кулинич В.П., Воробьев Ю.Г., Исляйкин М.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 22-31;
   Shaposhnikov G.P., Maiyzlish V.E., Kulinich V.P., Vorob'yev Yu.G., Isliyakin М.К. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 22-31 (in Russian).
- Сальковский Ю.Е. // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Математика. Механика. Информатика. 2011. Т. 11. № 2. С. 109-112.;

Salkovskiy Yu.E. // Izv. Sarat. Univer. Ser. Matematika. Mekhanika. Informatika. 2011. V. 11. N 2. P. 109-112 (in Russian).

- Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ процесс). М.: Нефть и газ. 1997. 298 с.; Filatov Yu.N. Electrospinning of fiber materials // М.: Neft i gas. 1997. 298 p. (in Russian).
- Матвеев А.Т., Афанасов И.М. Получение нановолокон методом электроформования: учебн. пособие для студ. по спец. «Композиционные наноматериалы». Под ред. Авдеева В.В. М.: МГУ. 2010. 83 с.;

Matveev A.T., Afanasov I.M. Production of fibers by electro flow turning: Text book for students on spec. «Composite nanomaterials» Ed. Avdeev V.V. M.: MSU. 2010. 83 p. (in Russian).

 Родичева Ю.А., Белов Н.В., Бурмистров В.А., Койфман О.И. // Хим. волокна. 2012. № 3. С. 25-27; Rodicheva Yu.A., Belov N.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // Khim. volokna. 2012. N 3. P. 25-27 (in Russian).

### Д.В. Овсянникова, О.Ю. Соловьева, М.Е. Соловьев, А.О. Каранец

## КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ТЕРМОДИНАМИКИ РЕАКЦИЙ ПРОДУКТОВ ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИИЗОПРЕНА С КРЕМНЕКИСЛОТНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ

(Ярославский государственный технический университет) e-mail: olia-solovyeva@yandex.ru, darionas@mail.ru

Кремнекислотные наполнители обусловливают ряд особенностей поведения резиновых смесей в процессе вулканизации, в частности повышение вязкости в индукционном периоде. Данная работа посвящена сравнительной оценке термодинамической вероятности различных химических реакций, протекающих в системе окисленный каучук – кремнекислотный наполнитель, с использованием квантово-химических расчетов. Показано, что наиболее вероятным является взаимодействие ККН со смоделированной молекулой изопренового звена, содержащей в своем составе карбоксильные группы.

**Ключевые слова:** 1,4-цис-изопреновый каучук, кремнекислотный наполнитель, квантовохимическое моделирование реакций, кислородсодержащие группы, термодинамические параметры

Особенностью кинетики вулканизации смесей на основе каучуков, в частности диеновых, в присутствии кремнекислотных наполнителей является наличие скачка крутящего момента в индукционном периоде [1]. В результате на зависимости «скорость изменения крутящего момента – время испытания» появляется дополнительный максимум скорости, соответствующий этой стадии вулканизации [2]. Повышение вязкости в момент, когда смесь должна сохранять хорошую текучесть, не является положительным фактором, и этот эффект нельзя считать желательным.

В одних работах [3] рост вязкости до начала эффективного сшивания, когда идет образование вулканизационной сетки, объясняется перколяцией частиц наполнителя. В других публикациях [4] подобное явление связывается с флокуляцией частиц кремнезема.

При этом роль каучука в процессах структурообразования с участием наполнителя рассматривается опосредованно и сводится к влиянию на эти процессы вязкости и др. реологических характеристик.

Однако следует учитывать, что в макромолекулах каучука при хранении и переработке в результате протекания термоокислительных процессов появляются реакционноспособные центры, которые могут химически взаимодействовать с силанольными группами на поверхности частиц ККН. Поэтому есть основания считать, что только образованием сетки наполнитель – наполнитель нельзя объяснить рост крутящего момента. По нашему мнению, не исключено, что определенную роль в повышении вязкости играет взаимодействие последнего с кислородсодержащими группами в макромолекулах каучука с образованием сажекаучукового геля. Возможно, что частицы кремнезема связываются через прослойки каучука.

В связи с вышесказанным целью данной работы явилось сравнительная оценка термодинамической вероятности различных химических реакций, протекающих в системе окисленный каучук – кремнекислотный наполнитель, с использованием квантово-химических методов анализа.

Объектом рассмотрения явился 1,4-*цис*полиизопрен (ПИ). Выбор изопренового каучука обоснован высокой склонностью его к окислению, сопровождающемуся преимущественно протеканием реакций деструкции.

С учетом того, что в процессе окисления каучука образуются вначале гидропероксидные, а на более поздних стадиях гидроксильные, альдегидные, карбоксильные и сложноэфирные группы, в качестве объектов моделирования на данном этапе исследования были выбраны молекулы низсоединений, комолекулярных моделирующие продукты окисления изопренового звена по одному из атомов водорода у α-углеродного атома, а именно продукты окисления 2-метил-2-пентена с гидропероксидной и гидроксильной группами, а также продукты окисления 2-метил-2-бутена, содержащие альдегидную, карбоксильную и сложноэфирную группы.

В качестве модели фрагмента кремнекислотного наполнителя использовалась молекула HO-SiH<sub>3</sub>.

Исходными данными для расчета явились оптимизированные молекулярные структуры исходных веществ и продуктов реакций. Принятые нами схемы протекающих реакций представлены на рисунке.



Квантово-химические расчеты выбранных реакций проводились с использованием программы для расчета Northwest Computational Chemistry Package (NWChem) 6.3, методом DFT B3LYP/6-31G\*\* [5].

По результатам вычислений были получены значения следующих термодинамических параметров: энергии Гиббса, энтальпии и энтропии соответствующих реакций. Параметры рассчитывались как разница между суммами значений термодинамических параметров, соответствующих продуктам реакции и исходным веществам (таблица). Согласно расчету (таблица) все приведенные реакции между соединениями с кислородсодержащими группами и кремнекислотой могут самопроизвольно протекать как в стандартных условиях (298,15 К), так и при температуре вулканизации (428 К). В обоих случаях наиболее вероятным является взаимодействие ККН со смоделированной молекулой изопренового звена, содержащей в своем составе карбоксильные группы (энергия Гиббса принимает наименьшее отрицательное значение).

Термодинамические характеристики реакций

Таблица

Table. Thermodynamic characteristics of reactions							
Реакция							
	а	б	В	Г	Д		
	Тип к	ислород	содержа	ащей гру	ппы в		
Термодинами-	моле	куле, им	итирую	щей звен	ю ПИ		
ческие параметры реакций	Гидроперок- сидная	Гидроксильная	Альдегидная	Карбоксильная	Карбоксильная +гидроксильная		
ΔН, кДж/моль	-237	-236	-131	-242	-194		
$\Delta S$ , Дж/моль·К	-5	-3	7	-8	-55		
ΔG298,15К, кДж/моль	-235	-235	-133	-240	-178		
∆G428К, кДж/моль	-235	-235	-134	-240	-171		

Поскольку кислородсодержащие группы в молекулах каучука могут реагировать не только с кремнеземом, но и друг с другом, то представляло интерес рассмотреть реакцию между соединениями, моделирующими звено ПИ и содержащими карбоксильную и гидроксильную группы с образованием сложного эфира (рисунок д).

Показано (таблица, реакция д), что эта реакция также самопроизвольно протекает в данных условиях.

Сравнение термодинамических параметров реакций *в* и *г* позволяет сделать вывод, что в рассмотренных условиях взаимодействие между каучуком и кремнеземом по карбоксильной и гидроксильной группам более вероятно, чем взаимодействие между молекулами каучука с участием этих же групп.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Mihara S.** Reactive processing of silica-reinforced tire rubber: Ph.D thesis. Enschede. Netherlands. University of Twente. 2009. 170 p.
- Овсянникова Д.В., Соловьева О.Ю., Каменский И.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 110-114;
   Ovsyannikova D.V., Solovyova O.Yu., Kamenskiy I.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 12. P. 110-114 (in Russian).
- Gronski W., Schon F. // Kautschuk und Gummi, Kunststoffe. 2003. Bd. 56. N 4. P. 166-171.
- 4. **Brinke, J. W**. // Kautschuk und Gummi, Kunststoffe. 2002. Bd. 55. N 5. P. 244-254.
- Valiev M., Bylaska E.J., Govind N., Kowalski K., Straatsma T.P., van Dam H.J.J, Wang D., Nieplocha J., Apra E., Windus T.L., de Jong W.A. // Comput. Phys. Commun. 2010. V. 181. P. 1477. doi:10.1016/j.cpc.2010.04.018.

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014 том 57 вып. 9

# В.А. Стригина, И.С. Яковлев, В.Ю. Долуда, М.Г. Сульман, Э.М. Сульман

### КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ФУРФУРОЛА

(Тверской государственный технический университет) e-mail:doludav@yandex.ru

Исследовалась реакция гидрирования фурфурола в среде  $H_2$  на паладийсодержащих катализаторах, нанесенных на различные углеродные носители, при давлении 60 атм, в диапазоне температур от 343 до 473 К. Основными продуктами при использовании данных катализаторов являются фурфуриловый и тетрагидрофурфуриловый спирты. Максимальная конверсия была получена на катализаторе 5% Рd/актив. уголь при температуре 453 К и давлении 60 атм и составила 15.72% при 87% селективности.

Ключевые слова: фурфурол, гидрирование, катализатор, биомасса

### ВВЕДЕНИЕ

Быстрый рост потребления невозобновляемых источников топлива привел к глобальному экологическому кризису. Это обстоятельство явилось мощным импульсом для поиска альтернативных возобновляемых ресурсов, которые можно применять в топливно-энергетическом секторе экономики в максимально возможной степени. Повышенный практический интерес представляет использование пиролизной жидкости, получаемой при температурной переработке биомассы в качестве биотоплива [1-3]. Однако непосредственное ее применение в качестве замены автотранспортного топлива, затруднительно в связи с низкими эксплуатационными показателями (низкие октановые и цетановые числа, полимеризации в процессе хранения) [4]. В связи с этим пиролизная жидкость требует глубокой химико-технологической переработки, которая чаще всего включает в себя процессы гидрирования и деоксигенирования [5]. Наиболее часто встречающимся компонентом пиролизной жидкости являются фурфурол и его производные [6]. Традиционным направлением переработки фурфурола является его гидрирование в фурфуриловый и тетрагидрофурфуриловый спирты. Данные продукты широко используются для производства термостойких смол, устойчивых к действию кислот, основ и различных растворителей; жидких смол, кроме того, они входят в состав композиций экологически чистых дизельных топлив и технических очищающих смесей, а также успешно используются в фармацевтической промышленности и косметологии [1, 7-9].

Каталитическое восстановление фурфурола является сложным многостадийным процессом. Схему реакции каталитического гидрирования фурфурола можно представить следующим образом:



спирт

В результате обзора литературы было выявлено, что наиболее перспективными катализаторами для гидрирования фурфурола являются переходные металлы и металлы платиновой группы [10-16]. В работах исследователей также были изучены металлические катализаторы, модифицированные с помощью сплавления и в результате добавления промоторов [13,17].

Кроме того, необходимо отметить высокие значения селективности образования фурфурилового спирта, которые позволяют получить традиционно используемые катализаторы, однако конверсия фурфурола остается невысокой [18, 19]. В данной статье представлено исследование каталитического гидрирования фурфурола с использованием палладийсодержащих катализаторов при варьировании условий процесса.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реакция проводилась с использованием чистого фурфурола (ГОСТ 10930-74), 5% Рd катализатора на носителе – активированный уголь (5% Pd/ /актив. уголь) Aldrich (Lot.: MKBG7047), 5% Pd катализатора на носителе – активированный уголь (5% Pd/Графит) Aldrich (Lot.: MKBG11537), 2% Pd катализатора на носителе – активированный уголь (2% Pd/актив. уголь) (лабораторный образец), 2% Pd катализатора на носителе – графит(2% Pd/Графит) (лабораторный образец), водорода 99.8% ГОСТ 6709-72.

Гидрирование фурфурола осуществлялось на шестиячеечном реакторе Multiple Reactor System (MRS) Series 5000 при давлении  $H_2$  60 атм, в диапазоне температур от 343 до 473 К. В реактор вносили 0.1 г 5% Рd катализатора нанесенного на активированный уголь и 50 мл чистого фурфурола. Процесс гидрирования проводили при непрерывном перемешивании (800 об/мин).

Анализ полученных в ходе реакции гидрирования образцов осуществлялся на газовом хромато-масс спектрометре Shimadzu QP-2010. Хроматографическое разделение компонентов пробы происходило на капиллярной колонке HP-1MS.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основными продуктами при каталитическом гидрировании фурфурола на Pd, нанесенном на различные углеродные носители, были фурфуриловый спирт и тетрагидрофурфуриловый спирт. В ходе исследования образцов катализаторов при температуре 453 К и давлении 60 атм было установлено, что наибольшей активностью обладает катализатор 5% Pd/актив. уголь (рис. 1). Максимальная конверсия для вышеуказанного катализатора составила 15.72% при 87% селективности. Таким образом, протестированные катализаторы показали низкую активность в процессе образования фурфурилового спирта.

Была проведена серия экспериментов с целью повышения значения конверсии фурфурола при варьировании температуры (рис. 2) реакции для наиболее активного из протестированных образцов 5% Pd/актив. уголь в следующих условиях: при давлении  $H_2$  60 атм, в диапазоне температур от 343 до 473 К.

При увеличении температуры от 343 до 473 К происходит увеличение конверсии фурфу-

рола от 0.68 до 30.5%, при этом происходит уменьшение селективности процесса по образованию фурфурилового спирта и тетрагидрофурфурилового спирта от 100 до 84%. Согласно данным газового хромато-масс спектрометрического анализа, помимо целевых продуктов в ходе экспериментов зафиксировано образование таких продуктов как 2-метилфурана, тетрагидрометилфурана и пентана в количествах, не превышающих 3%, что обусловлено появлением реакции декарбонилирования и реакции раскрытия фуранилового кольца.



Рис. 1. Зависимость концентрации а - фурфурола (Ф), б фурфурилового спирта (ФС) от времени протекания реакции гидрирования фурфурола с использованием 0.06 г 2%

Рd/актив.уголь (□), 5% Рd/актив. уголь (■), 2% Рd/графит (□), 5% Рd/графит (□) при температуре 453 К, при давлении H<sub>2</sub> 60 атм

Fig. 1. The dependence of concentration for a - furfural ( $\Phi$ ), 6 - furfuryl alcohol ( $\Phi$ C) on the reaction time of furfural hydrogenation using 0.06 g of 2% Pd/active carbon ( $\Box$ ), 5% Pd/active carbon ( $\Box$ ), 2% Pd/graphite ( $\Box$ ), 5% Pd/graphite ( $\Box$ ) at 453 K,





Рис. 2. Зависимость концентрации а - фурфурилового спирта (ФС) и б - тетрагидрофурфурилового спирта (ТГФС) от времени протекания реакции гидрирования фурфурола с использованием 0.1 г 5% Рd катализатора на носителе активированный уголь, при температурах от 343 до 473 К (■ - 443 К, ■ -

453 К,  $\square$  - 463 К,  $\square$  - 473 К) при давлении H<sub>2</sub> 60 атм Fig. 2. The dependence of the concentration a - furfuryl alcohol ( $\Phi$ C) and  $\delta$  - tetrahydrofurfuryl alcohol ( $T\Gamma\Phi$ C) on the reaction time of the furfural hydrogenation using 0.1 g of 5 mas.% Pd catalyst supported on activated carbon at temperatures from 343 to 473 K ( $\blacksquare$  - 443 K,  $\blacksquare$  - 453 K,  $\square$  - 463 K,  $\square$  - 473 K) under H<sub>2</sub> pressure of 60 atm

На основании полученных экспериментальных данных были рассчитаны константы скоростей процесса гидрирования фурфурола, которые представлены в табл. 1.

Изучалось влияние носителя и содержания металла в катализаторе на результаты процесса гидрирования. Результаты гидрирования фурфурола представлены в табл. 2.

### Значения констант скоростей реакции гидрирования фурфурола

Table 1.	The rate	constants	of	furfural	hydrogenation
		raact	tion	1	

reaction						
Т, К	$k_1 \cdot 10^{-3}, c^{-1}$	$k_2 \cdot 10^{-6}, c^{-1}$				
443	0,14	0,02				
453	0,13	1,57				
463	0,19	0,05				
473	0,028	0,39				

Примечание: P = 60 атм, с использованием 0.1 г 5% Pd катализатора на носителе активированный уголь

Note: P = 60 atm, 0.1 g of 5% Pd catalyst supported on activated carbon

Таблица 2

Влияние носителя и содержания металла в катализаторе на активность и селективность процесса гидрирования фурфурола Table 2. The influence of corrier and content of metal in

 Table 2. The influence of carrier and content of metal in

 a catalyst on catalytic activity and selectivity of furfural

 hvdrogenation

Vorouusaron	Содержание	Конверсия,	Селективность,
Катализатор	металла, %	%	%
Pd/актив. уголь			
(лабораторный	2	5.7	100
образец)			
Pd/актив. уголь	5	15.7	87
Pd/Графит			
(лабораторный	2	4.9	83
образец)			
Pd/Графит	5	9.8	90

Примечание: T = 453 K, P = 60 атм, 5% Pd катализатор на носителе активированный уголь, m<sub>кат</sub> = 0.1 г

Note: T = 453 K, P = 60 atm, 5% Pd catalyst supported on activated carbon,  $m_{kat}$  = 0.1 g

Анализ данных, представленных в табл. 2, показал, что в качестве оптимального катализатора может быть выбран 5% Pd/ актив. уголь (селективность – 87%, конверсия – 15.7%). В случае 2% Pd/актив. уголь (лабораторный образец) и 5% Pd/Графит катализаторов селективность достаточно высокая (100% и 90% соответственно), однако конверсия значительно меньше (5.7% и 9.8% соответственно). По-видимому, это связано с дезактивацией катализатора в процессе реакции. Вероятно, наблюдаемая дезактивация связана с адсорбцией продуктов реакции на поверхности активных центров катализатора, в результате чего уменьшается площадь поверхности активных центров палладия и снижается скорость гидрирования.

Высокая эффективность протекания реакции на 5% Pd катализаторе, нанесенном на активированный уголь, при одинаковом содержании палладия свидетельствует о том, что в глубине пор катализатора присутствует большое количество наночастиц палладия, в отличие от 5% Pd катализатора на носителе графит, который в соответствии с полученными результатами, обладает меньшей площадью поверхности активных центров металла.

Кроме того, необходимо отметить, что увеличение температуры выше 473 К приводит к быстрой полимеризации фурфурола и дезактивации катализатора. Максимальный выход фурфурилового спирта (29.1%) был получен в следующих условиях: при давлении 60 атм, при температуре 463 К, с использованием 0.1 г 5% Рd катализатора на носителе активированный уголь. Полученный максимальный выход соответствует литературным данным [15] для этого типа катализатора. Однако необходимо отметить, что небольшие значения выхода фурфурилового и тетрогидрофурфурилового спиртов, полученные на существующих катализаторах показывают необходимость разработки новых каталитических систем.

#### выводы

Основными продуктами в процессе гидрирования фурфурола на Pd катализаторах, нанесенных на углеродные носители являются фурфуриловый спирт и тетрагидрофурфуриловый спирт. Было установлено, что катализатор 5% Pd/актив. уголь показал максимальную конверсию при температуре 453 К и давлении 60 атм, которая составила 15.72% при 87% селективности. В диапазоне температур 373-453 К происходит увеличение конверсии фурфурола до 30.5%, при этом происходит уменьшение селективности процесса по образованию фурфурилового спирта и тетрогидрофурфурилового спирта со 100 до 84%. Кроме того, необходимо отметить, что увеличение температуры выше 473 К приводит к быстрой полимеризации фурфурола на поверхности активных центров и дезактивации катализатора. Таким образом, эффективный катализатор гидрирования фурфурола должен обладать минимальным количеством кислотно-основных центров для уменьшения процессов полимеризации.

Кафедра биотехнологии и химии

### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Alonso D.M., Jesse Q. B, James A.D. // Green Chemistry. 2010. N 12. P. 1493–1513.
- 2. Demirbas M.F. // Appl. Energy. 2009. N 86. P. 151–161.
- 3. Vanholme R., Morreel K., Ralph J., Boerjan W. // Curr. Opin. Plant Biol. 2008. N 11. P. 278–285.
- 4. **Balat M.** // Energy Sources. Part A:Recovery. Util. Environ. Eff. 2005. 27. P. 569–577.
- 5. Bartle J.R., Abadi A. // Energy Fuels. 2010. N 24. P. 2–9.
- Huber G.W. Breaking the Chemical and Engineering Barriers to Lignocellulosic Biofuels: Next Generation Hydrocarbon Biorefineries, U. Massachusetts Amherst. 2007. http://www.ecs.umass.edu/biofuels/Images/Roadmap2–08.pdf.
- 7. Кузнецов Б.Н., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е. // Росс. хим. журн. 2004. Т. XLVIII. № 3. С. 4-13; Киznetsov В.N., Киznetsova S.A., Тагаbanko V.E. // Ross. Khim. Zhurn. 2004. V. XLVIII. N 3. P. 4-13 (in Russian).
- Сайдахмедов С.И., Сайдахмедов И.М., Капустин В.М., Карпов С.А., Сайдахмедов А.И., Сайдахмедов Э.Э. Патент РФ №2335529. 2008;
   Saiydakhmedov S.I., Saiydakhmedov I.M., Kapustin V.M., Karpov S.A., Saiydakhmedov A.I., Saiydakhmedov E.E. RF Patent №2335529. 2008 (in Russian).
- 9. Li H., Luo, H., Zhuang L., Dai W., Qiao M. // Journ. Molecul. Catalysis A: Chemical. 2003. 203. P. 267-275.
- Kije'nski J., Winiarek P., Paryjczak T., Lewicki A., Mikolajska A. // Applied Catalysis A: General. 2002. 233. N. 171-182.
- Reyes P., Salinas D., Campos C., Oportus M. // Quim. Nova. 2010. V. 33. N 4. P. 777-780.
- 12. Vetere V., Merlo A.B., Ruggera J.F., Casella M.L. // J. Braz. Chem. Soc. 2010. V. 21. N 5. P. 914-920.
- Chen X., Li H., Luo H., Qiao M. // Applied Catalysis A: General 233. 2002. P. 13–20.
- Resasco D.E., Sitthisa S., Faria J., Prasomsri T., Ruiz M.P. // Heterogeneous Catalysis in Biomass to Chemicals and Fuels. 2011.
- Sitthisa S., An W., Resasco D.E. // J. Catal. 2011. V. 284. P. 90-101.
- Sims R.E.H., Mabee W., Saddler J.N., Taylor M. // Bioresour. Technol. 2010. V. 10. P. 1570.
- 17. Mahfud F.H., Ghijsen F., Heeres H.J., Mol. J. // Catal. A: Chem. 2007. V. 264. P. 227.
- Saadi A., Rassoul Z., Bettahar M.M., Mol. J. // Catal. A: Chem. 2000. V. 164. P. 205.
- 19. Sitthisa S., Pham T., Prasomsri T., Sooknoi T., Mallinson R.G., Resasco D.E.// J. Catal. 2011. V. 280. P. 17–27.

## С.М. Романова, Л.А. Фатыхова

## РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ГРУПП АЗОТНОКИСЛЫХ ЭФИРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

(Казанский национально исследовательский технологический университет) e-mail: romsvetlana80@mail.ru, berlina87@yandex.ru

Изучено взаимодействие нитрата целлюлозы с хлорангидридом уксусной кислоты. В результате физико-химических исследований были установлены наиболее вероятные пути протекания реакций.

Ключевые слова: нитрат целлюлозы, хлорангидрид, замещение нитратных групп, химическая модификация

#### ВВЕДЕНИЕ

К числу производных целлюлозы, имеющих важное народно-хозяйственное значение относится многотоннажный полимер – нитрат целлюлозы (НЦ), являющийся основой пороховых зарядов, пленок, лаков и разнообразных материалов бытового назначения. Стереорегулярное строение макромолекулы нитроцеллюлозы, наличие полярных групп, обусловливающих интенсивное межмолекулярное взаимодействие, и высокая степень ориентации этого жесткоцепного полимера определяют высокие механические показатели материалов, получаемых на основе нитроцеллюлозы и ее производных [1-2].

В последние годы уделяется внимание исследованиям по улучшению физико-химических и эксплуатационных свойств нитратов целлюлозы традиционными для химии целлюлозы методами химической модификации.

Химическая модификация полимеров для придания им новых, заранее заданных свойств – одно из основных направлений развития современной химии высокомолекулярных соединений.

В поисках путей интенсификации процессов модификации эфиров целлюлозы и улучшения качества целевых продуктов мы обратились к реакциям безкатализного эфирообразования и переэтерификации.

В данной работе предложено исследование взаимодействия хлорангидрида уксусной кислоты с нитратом целлюлозы с формулой элементарного звена C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>0,46</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>2,54.</sub>

Целью данного исследования было доказать возможность химической модификации нитроцеллюлозы ацетилхлоридом без применения катализаторов, а также изучение физико-химических и эксплуатационных свойств полученных соединений.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Получение полимеров. К раствору 1 г НЦ в 25 мл пиридина в трехгорлой колбе объемом 250 мл, снабженной мешалкой, обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и термометром, добавляли раствор ацетилхлорида в пиридине из расчета 1 моль хлорангидрида уксусной кислоты на каждую нитратную группу исходного полимера.

Реакции проводили при различных температурах и различном времени выдержки. Для получения сыпучего, малоэлектризующегося, водонерастворимого продукта полученный гомогенный раствор высаживали в дистиллированную воду той же температуры, при которой проводили реакцию. Выпавший твердый осадок отфильтровывали на воронке Шотта № 2, промывали горячей водой и сушили до постоянной массы.

Получение мономеров и олигомеров. Из фильтрата, оставшегося после осаждения из него полимера, удаляли под вакуумом при остаточном давлении 20 мм рт. ст. растворитель и воду. Перегонку проводили до прекращения выделения жидкости при температуре 100°С. По окончании процесса из перегонной колбы извлекали желтокоричневый маслянистый остаток, который промывали абсолютным спиртом до кристаллов желтоватого оттенка, затем высушивали в эксикаторе над хлоридом кальция до постоянной массы.

Характеристики полученных полимеров:

а)  $C_6H_7O_2(OH)_{0,53}(ONO_2)_{1,12}(OC_2H_3)_{1,35}$  ( $t_{peaku.} = 20$  °C,  $\tau_{peaku.} = 2$  ч): выход 69,13 %.  $t_{pa3n} = 195 - 210$  °C. ИК-спектр, v, см<sup>-1</sup>: 701, 751, 860; 1062; 1070; 1280, 1654; 1385 - 1355; 1450 - 1420; 1725 - 1707; 1761 - 1715; 2930, 2980; 3500-3800. ЯМР <sup>1</sup>Н спектр (TMC, (CD\_3)\_2SO),  $\delta$ , м.д.: 4,1 (1,5H), 4,8 (6H), 5,15 (2,4H), 5,75 (3H), 0,8012 - 0,8525 (CH<sub>3</sub>). Найдено, %: C 42,24; H 4,76; N 6,38; Вычислено, %: C 42,18; H 4,68; N 6,33.

б) C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>0,37</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>1,04</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>1,59</sub> (t<sub>реакц</sub> = 20 °C,  $\tau_{\text{реакц}} = 4$  ч): выход 46,87 %. t<sub>разл</sub> = 195 – 210 °C. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 700, 752, 860; 1061; 1070; 1282, 1650; 1387 – 1353; 1451 – 1421; 1721 – 1704; 1761 – 1712; 2930, 2980; 3500-3800. ЯМР <sup>1</sup>Н спектр (TMC, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO),  $\delta$ , м.д.: 4,1 (1,5H), 4,8 (6H), 5,15 (2,4H), 5,75 (3H), 0,8012 – 0,8525 (CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 44,04; H 4,85; N 5,82; Вычислено, %: С 44,01; H 4,81; N 5,79.

в) C6H7O2(OH)0,39(ONO2)0,93(OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)1,68 (t<sub>реакц</sub> = 20 °C,  $\tau_{\text{реакц}} = 6$  ч): выход 31,66 %. t<sub>разл</sub> = 195–210 °C. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 703, 750, 860; 1064; 1070; 1281, 1649; 1384 – 1355; 1450 – 1420; 1725 – 1707; 1761 – 1715; 2930, 2980; 3500-3800. ЯМР <sup>1</sup>Н спектр (TMC, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO),  $\delta$ , м.д.: 4,1 (1,5H), 4,8 (6H), 5,15 (2,4H), 5,75 (3H), 0,8012 – 0,8525 (CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 45,38; Н 5,02; N 5,26; Вычислено, %: С 44,98; Н 4,89; N 5,24.

г) C6H7O2(OH)0,42(ONO2)0,74(OC2H3)1,84 (t<sub>реакц.</sub> = 30 °C,  $\tau_{\text{реакц.}} = 2$  ч): выход 48,01 %. t<sub>разл</sub> = 195 – 210 °C. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 702, 751, 860; 1061; 1072; 1283, 1651; 1386 –1355; 1452 – 1420; 1727 – 1707; 1760 – 1713; 2930, 2980; 3500 – 3800. ЯМР <sup>1</sup>Н спектр (TMC, (CD3)2SO),  $\delta$ , м.д.: 4,1 (1,5H), 4,8 (6H), 5,15 (2,4H), 5,75 (3H), 0,8012 – 0,8525 (CH3). Найдено, %: С 47,77; Н 5,32; N 4,26; Вычислено, %: С 47,67; Н 5,19; N 4,26.

д) C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>0.22</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>0.73</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2.05</sub> ( $t_{\text{реакц.}} = 30^{\circ}$ С,  $\tau_{\text{реакц.}} = 4$  ч): выход 31,16 %.  $t_{\text{разл}} = 195 - 210$  °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 700, 750, 860; 1060; 1070; 1280, 1650; 1385 -1355; 1450 - 1420; 1725 - 1707; 1760 - 1715; 2930, 2980; 3500 - 3800. ЯМР <sup>-1</sup>H спектр (TMC, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO),  $\delta$ , м.д.: 4,1 (1,5H), 4,8 (6H), 5,15 (2,4H), 5,75 (3H), 0,8012 - 0,8525 (CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 48,84; H 5,39; N 4,12; Вычислено, %: С 48,62; H 5,79; N 4,19.

е) C6H7O2(OH)0,26(ONO2)0,71(OC2H3)2,15 (t<sub>реакц.</sub> = 30°С,  $\tau_{\text{реакц.}} = 6$  ч): выход 26,89 %. t<sub>разл</sub> = 195 – 210 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 700, 750, 860; 1060; 1070; 1280, 1650; 1385 – 1355; 1450 – 1420; 1725 – 1707; 1760 – 1715; 2930, 2980; 3500 – 3800. ЯМР <sup>1</sup>Н спектр (TMC, (CD3)2SO),  $\delta$ , м.д.: 4,1 (1,5H), 4,8 (6H), 5,15 (2,4H), 5,75 (3H), 0,8012 – 0,8525 (CH3). Найдено, %: С 49,07; Н 5,44; N 3,95; Вычислено, %: С 49,09; Н 5,47; N 4,03.

ж) C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>0.04</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>0.49</sub>(OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)<sub>2.47</sub> (tp<sub>еаки.</sub> = 40 °C,  $\tau_{\text{реаки.}} = 2$  ч): выход 34,19 %. t<sub>разл</sub> = 195–210 °C. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 700, 750, 860; 1060; 1070; 1280, 1650; 1385 – 1355; 1450 – 1420; 1725 – 1707; 1760 – 1715; 2930, 2980; 3500-3800. ЯМР <sup>1</sup>Н спектр (TMC, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO),  $\delta$ , м.д.: 4,1 (1,5H), 4,8 (6H), 5,15 (2,4H), 5,75 (3H), 0,8012 – 0,8525 (CH<sub>3</sub>).

Найдено, %: С 52,88; Н 5,82; N 2,76; Вычислено, %: С 53,01; Н 5,79; N 2,67.

з) C6H7O2(OH)0.05(ONO2)0.47(OC2H3)2.48 (tреакц. = 40°С,  $\tau_{\text{реакц.}} = 4$  ч): выход 26,92 %. t<sub>разл</sub> = 195 –210 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 700, 750, 860; 1060; 1070; 1280, 1650; 1385 –1355; 1450 – 1420; 1725 – 1707; 1760– 1715; 2930, 2980; 3500 – 3800. ЯМР <sup>1</sup>Н спектр (TMC, (CD3)2SO),  $\delta$ , м.д.: 4,1 (1,5H), 4,8 (6H), 5,15 (2,4H), 5,75 (3H), 0,8012 – 0,0525 (CH3). Найдено, %: С 53,11; Н 5,85; N 2,66; Вычислено, %: С 52,49; Н 5,87; N 2,55.

и) C6H7O2(OH)0.06(ONO2)0.45(OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)2.49 (t<sub>реакц</sub> = 40°C,  $\tau_{\text{реакц}} = 6$  ч): выход 17,06 %. t<sub>разл</sub> = 195 – 210 °C. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 700, 750, 860; 1061; 1073; 1282, 1650; 1381 –1355; 1450 – 1420; 1725 – 1707; 1761 – 1713; 2930, 2980; 3500 – 3800. ЯМР <sup>1</sup>Н спектр (TMC, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO),  $\delta$ , м.д.: 4,1 (1,5H), 4,8 (6H), 5,15 (2,4H), 5,75 (3H), 0,8012 – 0,8525 (CH<sub>3</sub>). Найдено, %: C 53,35; H 5,88; N 2,55; Вычислено, %: C 53,97; H 5,99; N 2,46.

к) C6H7O2(OH)005(ONO2)0.49(OC2H3)2.46 (t<sub>реакц</sub>. = 60°С,  $\tau_{\text{реакц}}$  = 2 ч): выход 18,46 %. t<sub>разл</sub> = 195 – 210 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 703, 751, 862; 1061; 1072; 1282, 1651; 1386–1355; 1451– 1422; 1726 – 1708; 1760 – 1715; 2930, 2980; 3500 – 3800. ЯМР <sup>1</sup>Н спектр (TMC, (CD3)2SO),  $\delta$ , м.д.: 4,1 (1,5H), 4,8 (6H), 5,15 (2,4H), 5,75 (3H), 0,8012 – 0,8525 (CH3). Найдено, %: С 52,84; Н 5,82; N 2,77; Вычислено, %: С 52,69; Н 5,99; N 2,69.

л) C6H7O2(OH)0,06(ONO2)0,48(OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)2,46 (t<sub>реакц</sub> = 60°С,  $\tau_{\text{реакц}} = 4$  ч): выход 13,64 %. t<sub>разл</sub> = 195 – 210 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 701, 752, 857; 1061; 1068; 1281, 1651; 1386 – 1355; 1450 – 1420; 1726 – 1707; 1760 – 1716; 2930, 2980; 3500 – 3800. ЯМР <sup>1</sup>Н спектр (TMC, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO),  $\delta$ , м.д.: 4,1 (1,5H), 4,8 (6H), 5,15 (2,4H), 5,75 (3H), 0,8012 – 0,8525 (CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 52,93; H 5,83; N 2,71; Вычислено, %: С 52,82; H 5,97; N 2,66.

м) C6H7O2(OH)0,07(ONO2)0,48(OC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>)2,45 (t<sub>реакц</sub> = 60°С,  $\tau_{\text{реакц}} = 6$  ч): выход 9,39 %. t<sub>разл</sub> = 195 – 210 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 701, 752, 861; 1061; 1074; 1282, 1647; 1383 –1355; 1450 – 1421; 1726 – 1707; 1761 – 1715; 2930, 2980; 3500 – 3800. ЯМР 1Н спектр (TMC, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO),  $\delta$ , м.д.: 4,1 (1,5H), 4,8 (6H), 5,15 (2,4H), 5,75 (3H), 0,8012 – 0,8525 (CH<sub>3</sub>). Найдено, %: С 52,89; Н 5,83; N 2,71; Вычислено, %: С 53,15; Н 5,98; N 2,68.

Характеристики синтезированных водорастворимых фрагментов НЦ:

a)  $C_5H_6(OH)1_{,64}(ONO_2)_{0,74}COOH_{0,62}$  ( $t_{peaku.} = 20^{\circ}C$ ,  $\tau_{peaku.} = 6$  ч): выход 30,86 %.  $t_{paan} = 180 - 185^{\circ}C$ . ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 700, 750, 860; 1060;1280,

1650; 1450 – 1420; 1725 – 1707; 1760 – 1715; 2930, 2980; 3500 – 3800. Найдено, %: С 40,18; Н 4,23; N 5,33; Вычислено, %: С 39,05; Н 4,48; N 5,62.

б)  $C_5H_6(OH)_{1,75}(ONO_2)_{0,71}COOH_{0,54}$  ( $t_{peakul}$  = 30°С,  $\tau_{peakul}$  = 6 ч): выход 27,62 %.  $t_{paan}$  = 180 – 185°С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 700, 750, 860; 1060; 1280, 1650; 1450 – 1420; 1725 – 1707;1760 – 1715; 2930, 2980; 3500 – 3800. Найдено, %: С 38,18; Н 5,23; N 5,17; Вычислено, %: С 39,06; Н 4,50; N 5,39.

в)  $C_5H_6(OH)_{2,03}(ONO_2)_{0,54}COOH_{0,43}$  (t<sub>реакц.</sub> = 40°C,  $\tau_{реакц.}$  = 4 ч): выход 19,33 %. t<sub>разл</sub> = 180 – 185 °C. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 700, 750, 860; 1060; 1280, 1650; 1450 –1420; 1725 – 1707; 1760 – 1715; 2930, 2980; 3500 – 3800. Найдено, %: С 39,84; H 4,59; N 4,12; Вычислено, %: С 40,35; H 4,74;N 4,24.

г)  $C_5H_6(OH)_{2,14}(ONO_2)_{0,50}COOH_{0,36}$  ( $t_{peakul}$  = 40°C,  $\tau_{peakul}$  = 6 ч): выход 16,12 %.  $t_{paan}$  = 180 – 185°C. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 700, 750, 860; 1060; 1280, 1650; 1450– 1420; 1725–1707; 1760– 1715; 2930, 2980; 3500– 3800. Найдено, %: С 40,12; Н 5,03; N 3,79; Вычислено, %: С 40,51; Н 4,78; N 3,94.

д)  $C_5H_6(OH)_{2,26}(ONO_2)_{0,45}COOH_{0,29}$  ( $t_{peaku} = 60^{\circ}$ С,  $\tau_{peaku} = 6$  ч): выход 14,76 %.  $t_{paaa} = 180 - 185^{\circ}$ С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 700, 750, 860; 1060; 1280, 1650; 1450 - 1420; 1725 - 1707; 1760 - 1715; 2930, 2980; 3500–3800. Найдено, %: С 41,57; Н 4,74; N 3,48; Вычислено, %: С 40,77; Н 4,84; N 3,57.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В научной литературе опубликованы сведения о взаимодействии НЦ с хлорангидридами карбоновых кислот ароматического и алифатического рядов в присутствии катализаторов - кислот Льюиса (SnCl<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>, TiCl<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>,  $BF_3 \cdot O(C_2H_5)_3)$  [3-6]. Но использование в реакциях дорогостоящих катализаторов отягощает процесс и требует дополнительных затрат на их улов и регенерацию, поэтому в данной работе разработан метод химической модификации НЦ хлорангидридом уксусной кислоты без применения катализаторов в среде пиридина, который образует с уксусным хлорангидридом комплекс [C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>NCOC<sub>2</sub>H<sub>3</sub>]Cl. Применение активного ацилирующего комплекса ускоряет процесс образования сложного эфира НЦ – ацетилнитрата целлюлозы, что позволяет проводить реакцию в условиях, не требующих высоких температур и длительного времени выдержки. Таким образом, пиридин в реакциях ацетилирования обладает каталитической активностью.

Реакции проводили при температуре 20, 30, 40, 60 °С и времени выдержки от 2 до 6 ч. В результате получили твердые продукты темнокоричневого цвета, без запаха. Из фильтрата, оставшегося после осаждения из него полимера, выделяли водорастворимые фрагменты НЦ желтого цвета.

Полимер ацетилнитрат целлюлозы с формулой элементарного звена  $(C_6H_7O_2(OH)_{0.05}(ONO_2)_{0.47}(OC_2H_3)_{2.48})$ , синтезированный при температуре 40 °С и времени выдержки 4 ч, имеет степень замещения ацильных радикалов 2,48.

Последующее повышение температуры приводило к значительному осмолению продуктов реакции, что свидетельствовало о деструкции нитроцеллюлозной цепи.

Для подтверждения молекулярной структуры полученных полимеров применяли методы: ИК-спектроскопии, ЯМР <sup>1</sup>Н-спектроскопии, гельпроникающей хроматографии (для определения молекулярно-массовых характеристик: относительные величины среднечисленной, средневесовой, средней молекулярных масс, коэффициент полидисперсности), термической поляризационной микроскопии и элементного анализа.

В ИК спектрах полученных продуктов идентифицируются полосы валентных колебаний функциональных групп, характерных не только для исходной НЦ, но и для уксусного хлорангидрида, что доказывает протекание реакции взаимодействия: v, см<sup>-1</sup>: 701, 752, 860 (–С–ОNО<sub>2</sub>); 1061 (–С–О–); 1073 (глюкопиранозное кольцо); 1284, 1650 (–ОNО<sub>2</sub>); 1385 –1355 (–СН<sub>3</sub>); 1450 – 1420 (–СН<sub>2</sub>–ОNО<sub>2</sub>); 1727 – 1707 (–С=О); 1757 –1715 (–СООН); 2930, 2980 – связь СН в метиленовой группировке; 3500-3800 (О–Н).

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н свидетельствуют о замещении функциональных групп на ацильный радикал. Если исходный НЦ имеет сигналы, соответствующие протонам глюкопиранозного кольца (м. д.): 4,1 (<sup>1,5</sup>H), 4.8 (<sup>6</sup>H), 5,15 (<sup>2,4</sup>H), 5,75 (<sup>3</sup>H), то в спектре ЯМР <sup>1</sup>Н продуктов реакции помимо сигналов, соответствующих протонам исходного азотнокислого эфира целлюлозы, присутствуют сигналы 0,8012 – 0,8525 м. д. (–СН<sub>3</sub>).

Для определения средней молекулярной массы смешанных сложных эфиров целлюлозы и других молекулярно-массовых характеристик использовали метод гельпроникающей хроматографии (таблица).

Анализ полученных данных свидетельствует о значительной деполимеризации макромолекулы полимера, сопровождающей все проведенные реакции. Об этом свидетельствует уменьшение значений среднечисленной и средневесовой молекулярных масс. Средневесовая молекулярная масса исходного нитрата целлюлозы – 128281 Да, что существенно превышает значение средневесовой молекулярной массы синтезированного образца. На фоне протекания деполимеризационных процессов происходит повышение однородности молекулярно-массового состава. Если коэффициент полидисперсности образца исходного НЦ – 8,16, то коэффициент полидисперсности полученного модификата в 2,5 раза меньше.

#### Таблица

#### Характеристики молекулярно-массовой неоднородности исходного нитрата целлюлозы и полимера, полученного на его основе

*Table.* Characteristics of molecular-mass heterogeneity of initial cellulose nitrate and a polymer obtained on its base

Соединение	$\overline{\mathrm{M}_{\mathrm{n}}}$ ,	$\overline{M_{W}}$ ,	$\overline{M_z}$ ,	$\overline{M_w}/\overline{M_n}$
	Дa	Дa	Дa	
C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> (OH) <sub>0,46</sub> (ONO <sub>2</sub> ) <sub>2,54</sub>	15725	128281	1030000	8,16
C6H7O2(OH)0,05(ONO2)0,47				
(OC2H3)2,48	1322	4219	13782	3,19
(т <sub>реакц.</sub> =4ч, t <sub>реакц</sub> =40°С)				

Путем физико-химических методов исследования и элементного анализа удалось установить, что водорастворимые продукты реакции, выделенные из фильтрата, представляют собой продукты деполимеризации полимерной цепи макромолекулы НЦ.

На основании данных исследований молекулярных характеристик была предложена вероятная схема преимущественных направлений химического превращения НЦ, представленная на рисунке.

На основании данных проведенных экспериментов, были предложены преимущественные направления протекающих процессов: частичный гидролиз нитратных групп, замещение функциональных групп на ацильный радикал, раскрытие глюкопиранозного кольца НЦ и деполимеризация полимерной цепи с получением соединений, меньшей молекулярной массы.

В работе было изучено влияние времени и температуры взаимодействия на строение продуктов реакции. Как показали результаты исследования, с увеличением продолжительности реакции степень замещения функциональных групп на ацильный радикал возрастает. При низких температурах реакции практически не идут, а при температурах выше 40 °C, происходит частичная деструкция полимерной цепи макромолекулы НЦ. Из характеристик полученных ацетилнитратов целлюлозы, прописанных в экспериментальной части также видно, что с увеличением продолжительности и температуры процесса выход полимерных продуктов реакций снижается. Таким образом, в интервале температур 38-41 °C, процесс образования ацетилнитратов целлюлозы протекает наиболее интенсивно.



Рис. Схема химического взаимодействия НЦ и уксусного хлорангидрида в среде пиридина: 1) гидролиз нитратных групп; 2) разрыв β-гликозидной связи с присоединением ацильных радикалов по концам полимерной цепи в положения C<sub>1</sub> и C<sub>4</sub> и деполимеризация цепи макромолекулы полимера с образованием водорастворимых продуктов; 3) замещение функциональных групп на ацильный радикал; 4) раскрытие глюкопиранозного цикла с образованием карбоксильной функции

Fig. The scheme of chemical interaction of CN and acetic acid chloranhydride in pyridine: 1) hydrolysis of nitrate groups, 2) breaking the  $\beta$ -glycosidic bond with the attaching the acyl radicals to the ends of the polymer chain in position C<sub>1</sub> and C<sub>4</sub> and depolymerization of the polymer chain of the macromolecule with the formation of a water soluble product, 3) substitution of functional groups with acyl radical, 4) open of glucopyranose cycle with the formation of the carboxyl function

#### выводы

Представленные в работе результаты физико-химических анализов полученных продуктов свидетельствуют о возможности химической модификации НЦ хлорангидридом уксусной кислоты в гомогенной среде пиридина. Полученные модификаты, после дополнительных исследований можно рекомендовать для применения в составе эмалей, лаков и для производства других товаров народно-хозяйственного назначения.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пинхасов И.Г. Патент РФ № 2215720. 2003; Pinkhasov I.G. RF Patent. № 2215720. 2003 (in Russian).  Логинов Н.П. // Материалы докладов Всерос. науч.технич. конф. Изд-во Казан. гос. технол. ун-та. 2002. С. 150-152;
 Loginov N.P. // Materials of All-Russian Scientific and

Technical Conference. Kazan state. tehnol. university Press. 2002. P. 150-152 (in Russian).

 Поляков А.И. // Высокомолек. соединения. 1972. № 14. P. 1278-1282;
 Polyakov A.I. // Vysokomolekulyarnye soedineniya. 1972.

N 14. P. 1278-1282 (in Russian). Романова С.М., Мухетдинова А.М., Фридланд С.В. //

 Романова С.М., Мухетдинова А.М., Фридланд С.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 3. С. 68-73; Romanova S.M., Mukhetdinova A.M., Friedland S.V. //

Komanova S.M., Muknetanova A.M., Friedland S.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 3. P. 68-73 (in Russian).

5. Романова С.М., Мадякина А.М., Фатыхова Л.А., Фридланд С.В. // Журн. общей химии. 2013. Т 83. № 1. С. 65-69; Romanova S.M., Madyakina A.M., Fatykhova L.A., Friedland S.V // Zhurn. Obshcheiy Khim. 2013. T 83. N 1. P. 65-69 (in Russian).

- Сарыбаева Р.И. // ЖПХ. 1983. Т. 25. № 11. С. 2560-2564; Sarybaeva R.I. // Zhurn. Prikl. Khim.. 1983. V. 25. N 11. P. 2560-2564 (in Russian).
- Романова С.М., Фридланд С.В., Нургатин В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып 8. С. 134–138;
   Romanova S.M., Fridland S.V., Nurgatin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46.
- N 8. P. 134–138 (in Russian).
  8. Сарыбаева Р.И. // Высокомолек. соединения. 1983. Т. 25. № 9. С. 1844-1849;
  Sarybaeva R.I. // Vysokomolekulyarnye soedineniya. 1983. V. 25. N 9. P. 1844-1849 (in Russian).
- Сарыбаева Р.И., Щелокова Л.С. Патент РФ № 523109. 1976;
   Sarybaeva R.I., Shchelokova L.S. RF Patent. N 523109.

1976 (in Russian).

УДК 547.544:547.538.1+547.592.2+547.581.2

### М.А. Юровская, Н.П. Герасимова, Е.М. Алов, А.С. Данилова, С.В. Красников, Н.В. Камкина

# ХЛОРОСУЛЬФОНИЛИРОВАНИЕ 4-ИЗОПРОПЕНИЛ- И 4-(1-ЦИКЛОГЕКСЕНИЛ)-БЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

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

Исследована реакция сульфонилхлоридов с 4-изопропенил- и 4-(1-циклогексенил)бензойными кислотами. Показано, что присоединение сульфонилхлоридов к этим алкенам сопровождается одновременным дегидрохлорированием аддуктов с образованием непредельных сульфонов аллильного строения.

Ключевые слова: хлоросульфонилирование, непредельные сульфоны, алкенилбензойные кислоты

Непредельные сульфоны представляют особый интерес среди органических соединений серы. Как известно, они широко применяются в производстве лекарственных средств (витамина А), душистых веществ (хризантемовой кислоты, сквалена, коэнзима Q<sub>10</sub>), инсектицидов, модифицирующих агентов для различных полимерных материалов, биологически активных веществ, а также как исходные соединения для дальнейших химических превращений [1-5]. Винильные сульфоны, являющиеся электронодефицитными алкенами, легко вступают в реакции присоединения с различными нуклеофилами, в реакции Дильса-Альдера и т.д. Интерес к химии аллильных сульфонов определяется их способностью генерировать карбанионы и последующими реакциями

этих карбанионов, например, группировка RSO<sub>2</sub> может выступать в качестве уходящей группы в реакциях замещения и отщепления. Для получения непредельных сульфонов используют целый ряд разнообразных методов [1]. Одним из наиболее перспективных является способ, впервые детально исследованный Ашером и Вофси в 60-е годы прошлого столетия [6-9]. Этот двухстадийный синтез основан на реакции свободнорадикального присоединения сульфонилгалогенидов к соединениям с кратными связями в присутствии хлоридов меди и последующем дегидрогалогенировании образующихся аддуктов.

Ранее нами впервые исследована реакция хлоросульфонилирования α-метилстирола [10] и обнаружено, что аддукты, образующиеся в результате присоединения аренсульфонилхлоридов

к а-метилстиролу в присутствии каталитических количеств хлорида меди и гидрохлорида триэтиламина в кипящем ацетонитриле, претерпевают быстрое дегидрохлорирование по Гофману с селективным превращением в арил-2-фенилаллилсульфоны. Это позволило на основе доступного сырья предложить однореакторный метод получения новых соединений, представляющих интерес в качестве потенциальных биологически активных веществ, мономеров и сшивающих агентов для полимерных материалов. Мы предположили, что подобное каскадное (однореакторное) получение непредельных сульфонов возможно не только при хлоросульфонилировании α-метилстирола, но и других терминальных дизамещенных, а также тризамещенных алкенов. На примере 1-метилциклогексена, 1-фенилциклогексена и 1,1дифенилэтилена этому предположению было дано экспериментальное подтверждение [11]. С целью выяснения возможности использования в однореакторном синтезе непредельных сульфонов алкенов, содержащих функциональные группы, в настоящей работе мы впервые использовали в реакциях с сульфонилхлоридами такой терминальный дизамещенный алкен, как 4-изопропенилбензойная кислота (1), а также тризамещенный алкен -4-(1-циклогексенил)-бензойную кислоту (2). Очевидно, что их структура отличается от ранее изученных α-метилстирола и 1-фенилциклогексена наличием в ароматическом ядре карбоксильной группы.

В реакции 4-толуол- и метансульфонилхлоридов с 4-изопропенилбензойной кислотой (1) с выходами 51 и 75 % соответственно были получены непредельные сульфоны аллильного строения (3 и 4), содержащие карбоксильную группу (схема 1):



R=4-CH<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> (3), CH<sub>3</sub> (4) Схема 1 Scheme 1

Строение продуктов доказано методами ЯМР <sup>1</sup>Н и ИК спектроскопии, их чистота подтверждена методами потенциометрического титрования и тонкослойной хроматографии.

При взаимодействии 4-толуолсульфонилхлорида с 4-(1-циклогексенил)-бензойной кислотой был получен продукт, который по данным ЯМР <sup>1</sup>Н спектроскопии состоит из аддукта и аллильного сульфона в соотношении  $\approx 1 : 2$  (схема 2):



Обращает на себя внимание тот факт, что реакции сульфонилхлоридов с субстратами, содержащими электроноакцепторную карбоксильную группу, протекают существенно медленнее по сравнению с реакциями алкенов аналогичной структуры, но не содержащими акцепторных групп (α-метилстирол, фенилциклогексен). Для 4изопропенилбензойной кислоты время реакции с сульфонилхлоридами составляет 10-15 ч, а с 4-(1циклогексенил)-бензойной кислотой не удается достичь полной конверсии сульфонилхлорида даже за 25 ч. Время реакции для α-метилстирола составляет 2-3 ч, для фенилциклогексена – 3-4 ч [10, 11]. По-видимому, это объясняется снижением электронной плотности на двойной связи алкенов, что затрудняет их взаимодействие с электрофильными аренсульфонильными радикалами. В случае 4-изопропенилбензойной кислоты наряду с полярным проявляется еще и стерический эффект, так как присоединение к циклическому тризамещенному алкену затруднено. Большое значение стерических эффектов в реакциях сульфонилхлоридов с алкенами было отмечено еще Ашером и Вофси [9]. Они показали, что равновесная реакция образования радикал-аддукта из бензолсульфонильного радикала и β-метилстирола сильно смещена влево по сравнению с такой же реакцией стирола, поскольку присоединение объемного сульфонильного радикала затруднено β-метильной группой.

Таким образом, на примере 4-изопропенилбензойной и 4-(1-циклогексенил)-бензойной кислот показано, что наличие в молекуле терминальных дизамещенных и тризамещенных алкенов карбоксильной группы, непосредственно не связанной с реакционным центром, замедляет их реакцию с сульфонилхлоридами, но она протекает в том же направлении, что и с алкенами, не содержащими карбоксильную группу, то есть реализуется каскадный синтез непредельных сульфонов аллильного строения.
### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР <sup>1</sup>Н записывали на спектрометре Bruker DRX-500 (рабочая частота 500.13 МГц) в ДМСО-d6. Химические сдвиги даны относительно ТМС. ИК спектры соединений в вазелиновом масле зарегистрированы на приборе ИК Фурье RX-1.

Исходные алкенилбензойные кислоты (1) и (2) были получены в соответствии с ранее разработанными методами [12, 13]. Их взаимодействие с сульфонилхлоридами осуществляли по следующей общей методике: смесь сульфонилхлорида (0,01 моль), алкенилбензойной кислоты (0,01 моль), хлорида меди (II) (0,1 ммоль), гидрохлорида триэтиламина (0,15 ммоль) и 25 мл ацетонитрила кипятили с обратным холодильником в течение 10-15 ч при использовании соединения (1) и 25 ч – соединения (2). Реакционную смесь охлаждали, выливали в 20 мл холодного метанола. Выпавший осадок отфильтровывали, сушили и перекристаллизовывали из этанола.

**4-[1-(4-Метилфенилсульфонилметил)винил]-бензойная кислота (3).** Выход 51 %, т.пл. 203-205 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 1575 (аром), 887 (-C=CH<sub>2</sub>), 1351, 1137 (-SO<sub>2</sub>-), 1624 (-C=C-). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H, δ, м.д.: 7,25-7,65 д.д. (аром), 5,25 с (1H, -C=CH<sub>2</sub>), 5,65 с (1H, -C=CH<sub>2</sub>), 4,56 с (2H, -CH<sub>2</sub>-), 2,35 с (3H, CH<sub>3</sub>-аром). Найдено, %: С 65,43; H 3,94; S 10,22. С<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 65,38; H 3,85; S 10,26.

**4-(1-Метилсульфонилметилвинил)-бен**зойная кислота (4). Выход 75 %, т.пл. 198-200 °С. ИК спектр, v, см<sup>-1</sup>: 1585 (аром), 892 (-C=CH<sub>2</sub>), 1314, 1125 (-SO<sub>2</sub>-), 1623 (-C=C-). Спектр ЯМР <sup>1</sup>H,  $\delta$ , м.д.: 12,9 с (1H, COOH-), 7,51-7,86 д.д. (аром), 5,26 с (1H, -C=CH<sub>2</sub>), 5,57 с (1H, -C=CH<sub>2</sub>), 4,43 с (2H, -CH<sub>2</sub>-), 2,9 с (3H, CH<sub>3</sub>-SO<sub>2</sub>-). Найдено, %: С 55,90; H 3,45; S 13,64. С<sub>11</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>S. Вычислено, %: С 55,93; H 3,39; S 13,56.

Кафедра химической технологии органических веществ

### ЛИТЕРАТУРА

- Альфонсов В.А., Беленький Л.И., Власова Н.Н. Получение и свойства органических соединений серы. / Под ред. Л.И. Беленького. М.: Химия. 1998. 560 с.;
   Alfonsov V.A., Belenkiy L.I., Vlasova N.N. Preparation and properties of organic sulfur compounds. / Ed. L.I. Belenkiy. M.: Khimiya. 1998. 560 p. (in Russian).
- 2. Hirao A., Loykulnant S., Ishizone T. // Progress in Polymer Science. 2002. V. 27. P. 1399-1471.
- 3. Porta A., Re S., Zanone G., Vidari G. // Tetragedron. 2007.V. 63. P. 3989-3994.
- 4. Bergamini J., Delaunay J., Hapiot P. // J. Electroanal. Chem. 2004. V. 569. P. 175-184.
- 5. Bryant C., Kerr I., Debnath M. // Bioorganic & Medicinal Chem. Lett. 2009. V. 19. P. 6218-6221.
- Asscher M., Vofsi D. // J. Chem. Soc. 1964. V. 42. P. 4962-4971.
- 7. **Orochov A., Asscher M., Vofsi D.** // J. Chem. Soc. 1969. B. P. 255-259.
- Truce W., Goralski C. // J. Org. Chem. 1971.V. 36. N 17. P. 2536-2538.
- Orochov A., Asscher M., Vofsi D. // J. Chem. Soc. Perkin II. 1973. P. 1000-1002.
- Пудикова А.А., Герасимова Н.П., Москвичев Ю.А., Алов Е.М., Данилова А.С., Козлова О.С. // ЖОрХ. 2010. Т. 46. Вып. 3. С. 360-362;
   Pudikova А.А., Gerasimova N.P., Moskvichev Yu.A., Alov E.M., Danilova A.S., Kozlova O.S. // Zhurn. Org. Khim. 2010. V. 46. N 3. P. 360-362 (in Russian).
- Пудикова А.А., Герасимова Н.П., Москвичев Ю.А., Алов Е.М., Барашева М.А., Макарова М.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 9. С. 28-30; Pudikova А.А., Gerasimova N.P., Moskvichev Yu.A., Alov E.M., Barasheva M.A., Makarova M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 9. P. 28-30 (in Russian).
- Овсянников О.Н., Обухова Т.А., Красников С.В., Бетнев А.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 4. С. 68-71;
   Ovsyannikov O.N., Obukhova T.A., Krasnikov S.V., Betnev A.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 4. P. 68-71 (in Russian).
- Фарберов М.И., Кошель Г.Н., Антонова Т.Н. // Нефтехимия. 1963. Т. 9. С. 107-115;
   Farberov M.I., Koshel G.N., Antonova T.N. // Neftekhimiya. 1963. V. 9. P. 107-115 (in Russian).

### А.Е. Киселев, Л.С. Кудин, А.П. Ильин

### ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА К<sub>2</sub>О·*n*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. III. ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА

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

Приведены экспериментальные результаты восстановления катализаторов  $K_2O$  nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, синтезированных методом механохимической активации (MXA), по данным исследования процессов испарения промотора  $K_2O$  в области гетерогенного восстановления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Выявлен эффект изменения состава пара в процессе твердофазного восстановления при вакуумном отжиге. Разработана и апробирована методика расчета парциальных давлений  $K_2O$  и K в период восстановления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Изменение состава пара в впервые использовано для оценки степени восстановления катализатора.

Ключевые слова: высокотемпературное восстановление, вакуумный отжиг, состав паровой фазы, щелочной промотор, масс-спектрометрия, механохимия

### ВВЕДЕНИЕ

Исследование фазового состава катализатора в реакторе в период восстановления технически трудно реализуемо из-за динамики и специфики протекающих процессов и невозможности использовать стандартную аппаратуру в технологических условиях [1]. Однако, поскольку состав и активность катализатора непосредственно связаны между собой, то получение такой информации представляет особый интерес.

Известно, что добавление 0,5 – 5 масс. % соединений щелочных металлов существенно ускоряет восстановление Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> газообразными и твердыми восстановителями [2,3]. В частности, добавка К2О ускоряет первую ступень процесса восстановления гематита водородом [4], протекающего по схеме  $Fe_2O_3 \rightarrow Fe_3O_4 \rightarrow Fe_{1-x}O \rightarrow Fe_1$ . В то же время вторая стадия более глубокого восстановления до вюстита тормозится образованием моноферрита калия, стабильного в восстановительных условиях [5]. С увеличением концентрации К<sub>2</sub>О эффект ускорения восстановления ослабляется. Оксиды щелочных металлов, как катализаторы восстановления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, определяют, по существу, глубину активации контакта с образованием оптимальной поверхностной концентрации ионов Fe<sup>2+</sup> [6].

Данная статья посвящена изучению кинетики восстановления катализаторов типа  $K_2 O \cdot nF_2 O_3$ по принципиально новой методике вакуумного отжига с анализом продуктов испарения методом высокотемпературной масс-спектрометрии (BTMC).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы ферритов калия с соотношением  $K_2O:Fe_2O_3 = 1:1, 3, 6$  мол. долей синтезированы методом МХА при температурах отжига 500, 700

и 900°С. Детали синтеза подробно описаны в работе [7].

Рентгенографический анализ твердой фазы до и после масс-спектрометрического анализа выполнен на дифрактометре ДРОН – 3М с использованием Cu<sub>K</sub>, ( $\lambda$ =0,15405 нм).

Кинетические исследования выполнены на масс-спектрометре МИ1201, аппаратура эксперимента изложена в [8,9].

Для исследования кинетики восстановления использовались достаточно большие навески образцов катализатора (до 1,5 г), чтобы за время эксперимента не происходило заметного изменения состава твердой фазы. Расчет количества вещества, испарившегося за время эксперимента в виде  $K_2O$ , проведенный по ионному току  $K^+$  интегральным способом на основе уравнения Герца – Кнудсена [10], показал, что убыль массы образца составила не более 0,03 масс. %. Таким образом, в хорошем приближении можно говорить о постоянстве состава твердой фазы и использовать для расчетов методы равновесной термодинамики.

Для всех синтезированных образцов проведено масс-спектрометрическое исследование процесса испарения катализатора  $K_2O \cdot nFe_2O_3$  при температуре  $T \sim 1050$  K, соответствующей области гетерогенного восстановления  $Fe_2O_3$  (1030 – 1200 K [11]). В ходе эксперимента измерялась временная зависимость ионного тока  $K^+$  – единственного иона, зарегистрированного в масс-спектре.

Идентификация предшественника иона К<sup>+</sup> выполнена на основе анализа формы КЭИ, снятых в различные моменты времени после начала процесса активации (рис. 1). До температуры T < 1050 К форма КЭИ (рис. 1, кр. 1) и измеренная величина энергии появления иона К<sup>+</sup> (AE > 7,8 эВ) указывают на образование его в результате диссоциа-

тивной ионизации К<sub>2</sub>О, схема которой по энергетическим соображениям имеет вид:

$$K_2O + e \to K^+ + KO + 2e, \qquad (I)$$

т.е. паровая фаза до начала восстановления  $Fe_2O_3$  представлена молекулами  $K_2O$ . При  $T \sim 1050$  наблюдается изменение формы КЭИ – появляется низкоэнергетический хвост с пороговой энергией вблизи 4,5 эВ (рис. 1, кр. 2), свидетельствующий о появлении второго канала образования иона  $K^+$  – прямая ионизация атомов К (IE = 4,34 эВ [12]):

$$K + e \rightarrow K^+ + 2e,$$
 (II)

т.е. состав паровой фазы в процессе восстановления не остается постоянным.

Для произвольного момента времени восстановления  $(t_i)$  измеряемый ионный ток можно представить в виде:

$$I_i(K^+) = I_i(K^+/K_2O) + I_i(K^+/K),$$
 (1)

где  $I_i(K^+/K_2O)$  и  $I_i(K^+/K)$  – ионные токи  $K^+$ , образованные из молекулы К2О и атомов К соответственно. Приблизительная количественная оценка вкладов в измеряемый ионный ток I(K<sup>+</sup>) от различных каналов ионизации (по механизмам (1) или (2)) может быть проведена по КЭИ путем линейной экстраполяции низкоэнергетического отрезка до выбранной энергии электронов (15 эВ) (рис. 1, кр. 2). В частности, для рассматриваемой кривой соотношение ионных токов  $I_{i}(K^{+}/K_{2}O)/I_{i}(K^{+}/K) = (7 \cdot 10^{-10}/2 \cdot 10^{-10}) = 3,5:1.$  Однако данный метод оценки является весьма приближенным, поскольку интенсивность ионного тока при съемке КЭИ со временем изменяется. Поэтому данную информацию можно использовать лишь для качественного анализа состава пара.



Рис. 1. КЭЙ на разных стадиях восстановления катализатора (*T* = 1050 K): 1 – до начала восстановления (механизм ионизации по схеме (I)), 2 – для произвольного момента времени процесса восстановления (*t*<sub>i</sub>), 3 – после восстановления (механизм ионизации по схеме (II))

Fig. 1. IEC at different steps of catalyst reduction (T = 1050 K): 1 – before reduction (ionization mechanism on scheme (I)), 2 – for an arbitrary point in time of reduction process ( $t_2$ ), 3 – after reduction (ionization mechanism on scheme (II))

На рис. 2 представлена экспериментальная зависимость  $I(K^+) = f(t)$  (кривая **ab**) вместе с рассчитанными зависимостями вкладов *I*(K<sup>+</sup>/K<sub>2</sub>O) (кривая **ac**) и  $I(K^+/K)$  (кривая **db**). Расчет выполнен в предположении: 1) до момента времени t<sub>1</sub> – начало восстановления катализатора – ион К<sup>+</sup> образуется в результате диссоциативной ионизации  $K_2O$  (I), т.е.  $I(K^+) = I_1(K^+/K_2O)$  (точка **a**, рис. 2); 2) после завершения процесса активации катализатора ион К<sup>+</sup> является полностью продуктом простой ионизации атомов калия (II) и *I*(K<sup>+</sup>) =  $I_2(K^+/K)$ ; 3) на промежуточной стадии ионный ток  $I(K^+)$  (кривая **ab**, рис. 2) описывается уравнением (1); 4) экспериментально обнаружено, что для всех образцов к концу гетерогенного восстановления отношение  $I_2(K^+)/I_1(K^+)$  оставалось близким к 2.



Рис. 2. Зависимость  $I(K^+) = f(t)$  (T = const): ab – экспериментальная кривая; ac –  $I(K^+/K_2O) = f(t)$  и db –  $I(K^+/K) = f(t)$  – расчет Fig. 2. The dependence of  $I(K^+) = f(t)$  (T = const): ab – experimental curve; ac and db –calculation

С учетом сделанных предположений вклады  $I(K^+/K_2O)$  и  $I(K^+/K)$  в любой момент времени  $t_i$  запишутся в виде:

$$I_{i}(K^{+}/K_{2}O) = 2I_{1}(K^{+}/K_{2}O) - I_{i}(K^{+}), \qquad (2)$$

$$I_i(K^+/K) = 2(I_i(K^+) - I_1(K^+/K_2O)).$$
 (3)

Рассчитанные ионные токи  $I_i(K^+/K_2O)$  и  $I_i(K^+/K)$  использованы для определения парциальных давлений  $(p_i)$  компонентов пара по стандартной методике на основе соотношения

$$p_i = \frac{kT}{\sigma_i} \cdot \frac{I_i}{a_i \gamma_i},\tag{4}$$

где k – константа чувствительности прибора (определена в отдельном эксперименте по методике внутреннего стандарта с использованием металлического серебра в качестве стандарта), T – температура ячейки,  $\sigma_i$  – сечение ионизации *i* компонента пара,  $a_i$  – природная распространенность *i*го изотопа,  $\gamma_i$  – коэффициент ионно-электронной конверсии *i*-го иона (принято  $\gamma \sim M^{-1/2}$  [13]). Сечение ионизации K<sub>2</sub>O рассчитано по правилу аддитивности на основе сечений ионизации атомов [14]. В данной работе, в соответствии с рекомендацией авторов справочника [15], принято:  $\sigma^{\text{мол}} = =0.75\Sigma\sigma_i^{\text{ат}}$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Компонентами паровой фазы над К2Окр. согласно данным [16], являются атомы К и молекулы  $O_2$ ,  $K_2O$ , KO,  $K_2O_2$ . При T = 1000 К из приведенных оксидов наибольшим парциальным давлением, которое составляет ~10<sup>-3</sup> от давления атомарного калия, обладают молекулы К<sub>2</sub>О. Пар над системой Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – K<sub>2</sub>O по результатам работы [17, 18] представлен в температурном диапазоне 1150 – 1600 К только атомарным калием. К сожалению, в работах [17, 18] отсутствует информация о том, каким образом приготовлены системы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – К2О. Как сказано выше, в условиях наших экспериментов в масс-спектре над исследованными образцами катализаторов в интервале температур 750 – 1150 К зарегистрирован единственный ион К<sup>+</sup>. Причем его молекулярным предшественником является либо молекула К<sub>2</sub>О, либо атомарный калий, в зависимости от состава твердой фазы. По нашему мнению. ланный факт связан с протеканием топохимической реакции восстановления гематита до магнетита, образование которого подтверждено рентгенофазовым анализом. Изменение ионного тока К<sup>+</sup>, а следовательно, и состава пара, в ходе активации катализатора, по существу, отражает кинетику образования магнетита в гетерогенной области восстановления.

На рис. 3 представлены кинетические кривые относительного давления калия  $\frac{p(K)}{p_{max}(K)} = f(t)$ 

(где *p<sub>max</sub>* – максимальное давление атомарного калия), из которых видно, что температура синтеза образцов, по-видимому, не играет существенной роли (все кривые имеют схожий вид). Наименьшее время для восстановления (порядка 40 мин) требуется образцам с соотношением  $Fe_2O_3:K_2O =$ =1:1. Образцы с соотношением  $Fe_2O_3:K_2O = 3:1$ (рис. 3 б) занимают промежуточное положение по продолжительности активации (время восстановления t ~ 60 мин). Наиболее длительный процесс восстановления образцов соотношением с  $Fe_2O_3:K_2O = 6:1$  (t > 80 мин). Как видно из рис. 3, увеличение концентрации К2О способствует достижению большей скорости активации (восстановления). Несомненно, малое время активации прекурсора K<sub>2</sub>O·nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> принципиально важно в пусковой период, однако, за счет образования стабильного моноферрита калия [5] в образцах с соотношением K<sub>2</sub>O:Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>=1:1 большее количество Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> остается в неактивной для каталитического акта форме [19], поэтому селективность и активность контакта могут сильно уменьшиться [20].



К началу гетерогенного восстановления (*T* = 1030 К [11]) изучаемая система состоит из феррита калия и гомогенного твердого раствора Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

с содержанием Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> не более 14 масс. % [21]. Исходя из результатов исследования состава пара в период гетерогенного восстановления и рентгенофазового анализа твердой фазы после восстановления, полное отсутствие в паре К<sub>2</sub>О соответствует 100%-ной степени восстановления Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, т.е. полному разложению ферритов при активации. Таким образом, как следствие ферритизации К<sub>2</sub>О на стадии синтеза прекурсора, наличие в составе катализатора фазы феррита калия, по существу, определяет тип испаряющихся молекул, а именно К<sub>2</sub>О. После активации в образующемся магнетите фаза феррита отсутствует, и испарение, как и в случае механической смеси К<sub>2</sub>O-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, для которой фаза феррита калия также отсутствует, происходит в виде атомарного калия.

Зависимость 
$$\frac{p(K)}{p_{max}(K)} = f(t)$$
 описывает ге-

терогенное восстановление в пределах от 14 до 100% образующегося магнетита в форме сигмоидной кривой (рис. 4), каждой точке которой соответствует точка функции  $\alpha = f(t)$  (где  $\alpha$  – количество магнетита в каталитической системе, %). Таким образом, по зависимости давления калия  $\frac{p(K)}{p_{max}(K)} = f(t)$  принципиально можно определить

скорость (*r*<sub>red</sub>) и степень α твердофазного восстановления гематита при вакуумном отжиге:



Fig. 4. Determination of activation rate on kinetic curve  $\frac{p(K)}{p_{max}(K)} = f(t)$  and  $\alpha = f(t)$  (T = const)

Анализ проведенных масс-спектрометрических исследований позволяет предложить следующий механизм процесса активации железооксидного катализатора. До начала гетерогенного восстановления (T < 1030 K [11]) испарение K<sub>2</sub>O с поверхности механоактивированного образца K<sub>2</sub>O·nF<sub>2</sub>O<sub>3</sub> идет по схеме [22]:

$$K_2 O \cdot n F_2 O_{3 (\kappa p)} = K_2 O_{(\Gamma)} + n F_2 O_{3 (\kappa p)}$$
  

$$K_2 O_{(\Gamma)} + e \rightarrow K^+ + KO + 2e$$
(III)

При достижении температуры 1050 К из гомогенного твердого раствора Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> начинает формироваться фаза Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [23]. Однако, если в промышленном реакторе активация катализатора осуществляется производственным газом [24], а реакционная зона образуется на поверхности гранулы [25], то при вакуумном отжиге любой дефект кристалла может стать центром зародышеобразования и развития реакционной зоны [26], т.е. восстановление идет в объеме твердой фазы. Процесс образования магнетита, по существу, является не чем иным, как процессом перестройки гексагональной решетки Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в кубическую решетку магнетита с образованием напряженной структуры Fe<sub>3</sub>O<sub>4-x</sub> с большим дефицитом атомов кислорода в анионной подрешетке. В ходе структурной перестройки исчезают дефекты, внесенные в решетку Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при МХА. Продвигаясь по объему гранулы Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, реакционная зона оставляет за собой Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Характер взаимодействия с K<sub>2</sub>O меняется: поскольку магнетит не способен образовывать феррит, и испарение промотора происходит по механизму с образованием атомарного К [17, 18]:

$$K_2O(Fe_3O_4) = 2K_{(r)} + 1/2O_{2(r)} + (Fe_3O_4)$$
  
 $K_{(r)} + e \rightarrow K^+ + 2e$  (IV)

Новообразованная структура после релаксации всех дефектов и напряжений переходит в термодинамический минимум, и оксид калия испаряется в виде атомарного калия. Поскольку атомы калия в паре появляются только начиная с температуры T>1030 К, то, очевидно, количество образованного Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> на стадии гомогенного восстановления (910 – 990 К) недостаточно для протекания процесса (IV). Превышение 14 мас. % концентрации Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> в каталитической системе приводит к формированию собственной решетки магнетита с включениями К<sub>2</sub>О в среде твердого раствора, что, по-видимому, является необходимым условием для протекания процесса (IV). Молекулы К<sub>2</sub>О, находящиеся в химически связанной форме феррита калия, до которого не распространилась реакционная зона, по-прежнему испаряется в молекулярной форме. По ходу распространения реакционной зоны с ростом количества образующейся фазы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> давление атомарного калия в паре возрастает, а давление K<sub>2</sub>O, пропорциональное количеству Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в конденсированной фазе, соответственно, уменьшается.

Предложенный механизм активации (восстановления) катализатора на данный момент является гипотетическим. Для подтверждения высказанной гипотезы необходимо проведение дополнительных исследований, в частности, исследование механических смесей  $K_2O$ - $F_2O_3$  и  $K_2O$ - $F_3O_4$ , не содержащих ферритов калия.

#### ВЫВОДЫ

Установлено, что концентрация оксида калия непосредственно влияет на кинетику восстановления  $Fe_2O_3$  и определяет степень восстановления катализатора.

Показано, что активация прекурсора К<sub>2</sub>O·*n*Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вакуумным отжигом сопровождается изменением состава пара над исследованными образцами. Изменение состава пара объясняется сменой механизма испарения щелочного промотора с поверхности железооксидного катализатора. Предложена методика расчета парциальных давлений компонентов пара.

Выявлено, что давление атомарного калия коррелирует со степенью восстановления прекурсора каталитической системы. Поэтому зависимость относительного давления атомарного калия (кинетические кривые восстановления катализатора) можно использовать в качестве критерия степени активации катализатора вакуумным отжигом.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1986. 304 с.;

**Boreskov G.K.** Heterogeneous catalysis. M.: Nauka. 1986. 304 p. (in Russian).

- Ростовцев С.Т., Симонов В.К., Руденко Л.Н. Физическая химия окислов. М.: Наука. 1981. С. 42 47; Rostovtsev S.T., Simonov V.K., Rudenko L.N. Physical chemistry of oxides. М.: Nauka. 1981. Р. 42 – 47 (in Russian).
- Громов О.Г., Кузьмин А.П., Кунина Г.Б. // ЖПХ. 2000. Т. 73. Вып. 2. С. 237 – 241; Gromov O.G., Kuz'min A.P., Kunina G.B. // Zhurn. Prikl. Khim. 2000. V. 73. N 2. P. 237 – 241 (in Russian).
- Бельченко В.Г., Симонов В.К., Ростовцев С.Т. Физическая химия окислов. М.: Наука. 1971. С.27 39.
   Bel'chenko V.H., Simonov V.K., Rostovtsev S.T. Physical chemistry of oxides. М.: Nauka. 1971. Р. 27 39 (in Russian).
- Дворецкий Н.В. Физико-химические основы синтеза и модифицирования каталитически активных ферритных систем. Дисс.... д.х.н. Ярославль: ЯГТУ. 2011. 243 с.; Dvoretskiy N.V. Physico-chemical basis of synthesis and modification of the catalytic active ferrite systems. Doctor dissertation for chemical science. Yaroslavl' State Technical University. 2011. 243 p. (in Russian).
- Hattori T., Murakami Y. // Kogyo Kagaku Zasshi. 1969. V. 72. P. 2188 – 2194.
- Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 1. С. 15 – 20; Kiselev A.E., Kudin L.S., Il'in A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 1. P. 15 – 20 (in Russian).

- Дунаев А.М., Крючков А.С., Кудин Л.С., Бутман М.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 73 – 77;
   Dunaev A.M., Kryuchkov A.C., Kudin L.S., Butman M.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 73 – 77 (in Russian).
- Сергеев Д.Н., Иванов Д.А., Дунаев А.М., Головкина Ю.А., Гусев Г.И. // Приборы и техника эксперимента. 2014. № 1. С. 139 – 140;
   Sergeev D.N., Ivanov D.A., Dunaev A.M., Golovkina Yu.A., Gusev G.I. // Pribory I tekhnika experimenta. 2014. N 1. P. 139 – 140 (in Russian).
- Сидоров Л.Н., Коробов М.В., Журавлева Л.В. Массспектральные термодинамические исследования. М.: Изд-во МГУ. 1985. 208 с.;
   Sidorov, L.N., Korobov, M.V., Zhuravleva L.V. Mass spectral thermodynamic studies. М.: MSU. 1985. 208 р. (in Russian).
- Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ. 2008. 480 с.; Kazenas E.K., Tsvetkov Yu.V. Thermodynamics of evaporation of oxides. М.: LCI. 2008. 480 p. (in Russian).
- Кондратьев В.Н., Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Под ред. Кондратьева В.Н. М.: «Наука». 1974. 351 с.;
   Kondrat'ev V.N., Gurvich L.V., Karachevtsev G.V. Breaking energy of chemical bonds. Ionization potentials and electron affinities. Ed. Kondrat'ev V.N. M.: Nauka. 1974.
- 351 p. (in Russian).
  13. Drowart J., Chatillon C., Hastie J., Bonnell D. // Pure Appl. Chem. 2005. V. 77. N 4. P. 683.
- Mann J.B. // Proceedings of the Conference on Mass Spectrometry. Ed. K. Ogata, T. Haykawa. University Park Press Baltimore. 1970. P. 814 – 819.
- Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочник. в 4 т. Под ред. Глушко В.П. 3-е изд. М.: Наука. 1978 – 1984. Thermodynamic Properties of Individual Substances. Reference Book. Ed. Glushko V.P. in 4 volumes, 3rd ed. M.: Nauka. 1978 – 1984 (in Russian).
- Гусаров А.В., Горохов Л.Н. // Теплофизика высоких температур. 1966. Т. 4. № 4. С. 590 – 591;
   Gusarov A.V., Gorokhov L.N. // Teplofizika vysokikh temperature. 1966. V. 4. N 4. Р. 590 – 591 (in Russian).
- Столярова В.Л., Семенов Г. А. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. Под. ред. Суворова А. В. АН СССР. Ин-т химии силикатов им. И.В. Гребенщикова. М.: Наука. 1990. 299 с.;
   Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass spectrometric study of evaporation of oxides systems. Ed. Suvorov A.V. AN USSR. Institute of silicate chemistry named I.V. Grebenshchikov. M.: Nauka. 1990. 299 p. (in Russian).
- Hastie J.W. // High Temperatures-High Pressures. 1982. V. 14. P. 669 – 679.
- Vijh A.K. // J.Chim. Phys., Phys. Chim. Biolog. 1975.
   V. 72. N 1. P. 5 8.
- Ильин А.П., Курочкин В.Ю., Ильин А.А. // Современные наукоемкие технологии. 2007. № 2 3. С. 78 82;
   II'in А.Р., Kurochkin V.Yu., II'in А.А. // Sovremennye naukoemkie tekhnologii. 2007. N 2 3. С. 78 82 (in Russian).
- Третьяков Д.Ю., Граник В.А., Олейников Н.Н. Физико-химические основы термообработки ферритов. М.: Изд-во МГУ. 1973. 203 с.;

**Tretyakov D.Yu., Granik V.A., Oleiynikov N.N.** Physicochemical basis of the heat treatment of ferrites. M.: MSU. 1973. 203 p. (in Russian).

- Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 16 – 20; Kiselev A.E., Kudin L.S., Il'in A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 2. P. 16 – 20 (in Russian).
- Чижиков Д.М., Цветков Ю.В., Казенас Е.К. // ЖФХ. 1972. Т. 46. № 6. С. 1577; Chizhikov D.M., Tsvetkov Yu.V., Kazenas K.V. // Zhurn. Fizich. Khim. 1972. V. 46. N 6. P. 1577 (in Russian).
- 24. Костров В.В., Кириллов И.П. Научные основы производства катализаторов. Формирование катализаторов в

пусковой период. Под ред. Буянова Р.А. Новосибиск: Наука. 1982. 224 с.;

**Kostrov V.V., Kirillov I.P.** Scientific basics of catalysts production. Catalysts forming in start-up period. Ed. Buyanov R.A. Novosibisk: Nauka. 1982. 224 p. (in Russian).

- Ильин А.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.А. // Рос. хим. журн. РХО им. Менделеева Д.И. 2006. Т. 50. № 3. С. 84 – 93; II'in А.Р., Smirnov N.N., II'in А.А. // Ros. Khim. Zhurn. 2006. V. 50. N 3. P. 84 – 93 (in Russian).
- Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. Пер. с франц. Под ред. В.В. Болдырева. М.: «Мир». 1972. 554 с.; Delmon B. Kinetics of heterogeneous reactions. Ed. V.V. Boldyrev. M.: Mir. 1972. 554 p. (in Russian).

УДК 541.8

# А.Г. Титова\*, М. А. Крестьянинов\*\*, А.М. Зайчиков\*

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ И СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ САМОАССОЦИИРОВАННЫХ АМИНОСПИРТОВ

(\*Ивановский государственный химико-технологический университет, \*\*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН) e-mail: zam@fromru.com; titova@isuct.ru

Рассчитаны структурно-термодинамические характеристики аминоспиртов. Определены специфическая и неспецифическая составляющие полной энергии межмолекулярного взаимодействия. Установлено, что большая часть исследованных аминоспиртов относится к растворителям с сетками водородных связей, в которых с ростом температуры происходит усиление неспецифических взаимодействий, и к растворителям с цепочечной самоассоциацией, где вклад этих взаимодействий практически не зависит от температуры. Аминоспирты, полученные путем замещения протонов у атома азота моноэтаноламина алкильными радикалами, относятся к группе растворителей подобных апротонным, у которых с повышением температуры неспецифические взаимодействия ослабляются.

**Ключевые слова:** аминоспирты, внутреннее давление, межмолекулярные взаимодействия, структурно-термодинамические характеристики

Важность исследования диолов, оксиэтилированных гликолей и аминоспиртов определена их значимой ролью в науке и современной технологии. Однако, несмотря на широкое применение в различных отраслях [1], например, в производстве косметических препаратов, до сих пор изученность термодинамических параметров этих самоассоциированных за счет водородной связи неэлектролитов остается весьма слабой. В связи с этим поиск термодинамических характеристик жидкофазных систем, эффективно отражающих, как особенности межмолекулярных взаимодействий, так и структурные изменения в индивидуальных аминоспиртах, является актуальной задачей. В работе [2] нами на основе данных по внутреннему давлению ( $P_{int}$ ) были изучены особенности термодинамических свойств диолов и оксиэтилированных гликолей, относящихся к жидкостям с пространственной сеткой водородных связей. Внутреннее давление редко используется для исследования термодинамических свойств жидкостей. В [3] отмечено, что, хотя температурный коэффициент внутреннего давления ( $\partial P_{int}/\partial T$ ) позволяет различать жидкости с разной молекулярной ассоциацией (с участием H-связей и без их участия), использование внутреннего давления для изучения жидких систем затруднено из-за неоднозначной связи этого параметра с ее состоянием. Согласно известным теоретическим представлениям [4-6] неспецифическая составляющая полной энергии межмолекулярного взаимодействия в одном моле растворителя рассчитывается из соотношения (1):

$$U_{nsp} = P_{int} V_m = -TV_m \alpha \beta_T, \qquad (1)$$

где  $V_m$  – мольный объем,  $\alpha$  – термический коэффициент объемного расширения, а  $\beta_T$  – коэффициент изотермической сжимаемости. Специфическая составляющая с учетом (1) рассчитывается из соотношения (2):

 $U_{sp}=U_{tot}-U_{nsp}=-\Delta_V H+RT+TV_m \alpha/\beta_T$ , (2) в котором  $\Delta_V H$  – мольная энтальпия испарения растворителя, а R – универсальная газовая постоянная. Правомерность применения этих представлений для получения достоверной информации о природе межмолекулярных взаимодействий и структурных изменениях подтверждена в исследовании термодинамических свойств моноспиртов [7].

В таблице представлены коэффициенты объемного расширения и изотермической сжимаемости самоассоциированных растворителей,

необходимые для расчета  $P_{int}$  ( $P_{int} = T\alpha/\beta_T$ ), а также составляющих  $U_{nsp}$  и  $U_{sp}$ . Данные для диолов, диэтиленгликоля, метанола и апротонных амидов получены нами ранее [2,8]. Коэффициенты объемного расширения аминоспиртов рассчитывались из температурной зависимости плотности [14-19], а коэффициенты изотермической сжимаемости  $\beta_T$  рассчитывались из соотношения (3):

 $\beta_T = 1/(\rho u^2) + \alpha^2 V_m T/C_{p,m\nu}$  (3) где *u* – скорость ультразвука,  $\rho$  – плотность и  $C_{p,m}$  – мольная теплоемкость.

Данные по теплоемкости заимствовали из работ [20-22], а по скорости ультразвука из [15-19]. Энтальпии испарения моноэтаноламина, моноэтилэтаноламина, диметил- и диэтилэтаноламина из работы [12], диэтаноламина и триэтаноламина из [23], З-амино-1-пропанола из справочника [24]. Функцию  $\Delta_v H(T)$  2-амино-2-метил-1-пропанола, 1-амино-2-пропанола и метилдиэтаноламина рассчитывали путем подстановки в уравнение Клаузиуса-Клапейрона температурных зависимостей давления их паров, полученных соответственно в работах [25-27].

На рис. 1 представлены политермы внутреннего давления, рассчитанные из данных по коэффициентам объемного расширения и изотермической сжимаемости. Видно, что зависимости  $P_{int}(T)$ аминоспиртов имеют противоположный наклон, который определяет различие знаков коэффициента  $\partial P_{int}/\partial T$  этих жидкостей. В работе [28] установлено, что для слабо ассоциированных жидкостей, структура которых близка к плотной упаковке, этот коэффициент положителен; для растворителей с цепочками Н-связей, например, моноспиртов, близок к нулю, а для жидкостей с сетками водородных связей – отрицателен. Представляется очевидным, что корректнее для анализа свойств индивидуальных растворителей, использовать не внутреннее давление, являющееся удельной характеристикой, а его мольную величину, отражающую изменение неспецифических взаимодействий. При таком подходе различие поведения зависимостей  $P_{int}(T)$  и коэффициентов  $\partial P_{int} / \partial T$  для отдельных классов растворителей проясняется при расчете мольных величин специфической и

Таблица

Термодинамические свойства растворителей при 298,15 К

Table. Thermodynamic properties of solvents at 298,15 K

	-	_	-				
	α	$\beta_T$	$-P_{int}$	$-U_{nsp,}$	$-U_{sp,}$	$-U_{nsp,}$	$-U_{sp,}$
Растворитель	10 <sup>4</sup> ,	$10^{10}$ ,	10 <sup>-8</sup> ,	кДж/	кДж/	кДж/	кДж/
	K <sup>-1</sup>	$\Pi a^{-1}$	Дж/м <sup>3</sup>	моль	моль	моль	моль
вода	2,57	4,52	1,69	3,06	38,45	$2,68^{9}$	38,45 <sup>9</sup>
этандиол (ЭД)	6,31	3,73	5,04	28,20	34,92	$16,15^{10}$	$34,15^{10}$
1,2-пропандиол (1,2-ПД)	7,14	4,85	4,39	32,35	29,65		
1,3-пропандиол (1,3-ПД)	5,94	4,04	4,38	31,77	36,20		
1,4-бутандиол (1,4-БД)	5,84	4,28	4,06	36,17	39,65		
диэтиленгликоль (ДЭГ)	6,62	4,12	4,79	45,69	30,19		
метанол (МеОН)	12,03	12,61	2,83	11,52	24,57	11,4711	19,83 <sup>11</sup>
моноэтаноламин (МЭА)	7,99	4,04	5,90	35,64	21,52		$28,3^{12}$
моноэтилэтаноламин (МЭЭА)	8,85	6,42	4,11	40,13	18,41		25,3 <sup>12</sup>
диметилэтаноламин (ДМЭА)	9,91	7,77	3,81	38,43	16,94		15,8 <sup>12</sup>
диэтилэтаноламин (ДЭЭА)	10,64	7,89	4,02	53,56	2,41		$12,6^{12}$
диэтаноламин (ДЭА)	6,06	3,49	5,18	49,84	36,03		
метилдиэтаноламин (МДЭА)	7,42	4,63	4,78	54,98	24,73		
триэтаноламин (ТЭА)	5,17	3,73	4,13	54,93	48,49		
3-амино-1-пропанол (АП)	8,27	4,22	5,85	44,49	9,03		
1-амино-2-пропанол (МИПА)	8,70	5,24	4,95	38,87	10,38		
2-амино-2-метил-1- пропанол (АМП)	9,05	5,86	4,61	44,02	18,41		
этилдиэтаноламин (ЭДЭА)	7,87	5,20	4,51	59,52	-		
N,N-диметилформамид (ДМФА)	10,12	6,52	4,63	35,79	8,62	38,10 <sup>13</sup>	9,83 <sup>13</sup>
N,N-диметилацетамид (ДМАА)	9,64	6,44	4,47	41,53	6,22		
N-метилпирролидон (N-МП)	8,88	5,22	5,08	48,94	2,14		

неспецифической составляющих межмолекулярного взаимодействия, использование которых для анализа термодинамических свойств индивидуальных растворителей более корректно.



Рис. 1. Зависимость внутреннего давления аминоспиртов от температуры. 1 – ДМЭА, 2 – ДЭЭА, 3 – МЭЭА, 4 – ТЭА, 5 – ЭДЭА, 6 – АМП, 7 – МДЭА, 8 – МИПА, 9 – ДЭА, 10 – АП, 11 – МЭА Fig. 1. The temperature dependence of internal pressure Pint of aminoalcohols. 1 – DMEA, 2 – DEEA, 3 – MEEA, 4 – TEA, 5 – EDEA, 6 – АМР, 7 – MDEA, 8 – MIPA, 9 – DEA, 10 – АР, 11 – MEA

На рис. 2 представлены политермы вкладов  $U_{nsp}$  тех аминоспиртов, у которых с ростом температуры происходит усиление неспецифических взаимодействий или вклад этих взаимодействий мало зависит от температуры. Значительная часть аминоспиртов этой группы (1,2- и 1,3-аминоспирты) отличается от ранее изученных 1,2- и 1,3-диолов тем, что одна из двух гидрокильных групп диолов замещена аминогруппой. В молекуле диэтаноламина эфирный кислород диэтиленгликоля замещен иминогруппой. В этой связи представляется интересным проследить за изменениями термодинамических свойств аминоспиртов относительно соответствующих оксиэтилированных гликолей и диолов. Для сравнения политермы составляющих межмолекулярного взаимодействия диолов и метанола представлены на рис. 3.

Сравнение термодинамических свойств моноэтаноламина с этандиолом, 1-амино-2-пропа-

нола с 1,2-пропандиолом и 3-амино-1-пропанола с 1.3-пропандиолом однозначно указывает на усиление неспецифических взаимодействий и существенное ослабление специфических взаимодействий в аминоспиртах. Казалось бы, что в соответствии с данными последних работ по моделированию моноэтаноламина [29, 30], в которых показано, что азот образует более прочную межмолекулярную водородную связь с гидроксильным водородом, чем атом кислорода, должна наблюдаться обратная тенденция. Главная причина этого видится в том, что атом азота может образовывать только одну Н-связь, тогда как кислород гидроксильной группы уже две Н-связи. Ослаблению специфических взаимодействий в рассмотренных аминоспиртах способствует также меньшая протонодонорная способность протонов аминогруппы относительно протонов гидроксильной группы диолов [31]. Сравнение указанных диолов и аминоспиртов указывает на усиление неспецифической составляющей межмолекулярного взаимодействия при удлинении углеводородного остова молекул диолов и аминоспиртов.



Рис. 2. Температурная зависимость вкладов Unsp в полную энергию межмолекулярного взаимодействия аминоспиртов и диэтиленгликоля. 1 – МЭА, 2 – МИПА, 3 – АП, 4 – ДЭГ,

длэглэгл ликол. 1 – MЭА, 2 – MIПА, 3 – АП, 4 – ДЭГ, 5 – ДЭА, 6 – МДЭА, 7 – ТЭА, 8 – ЭДЭА
Fig. 2. The temperature dependence of Unsp contributions to a total energy of intermolecular interaction of aminoalcohols and diethylene glycol. 1 – MEA, 2 – MIPA, 3 – AP, 4 – DEG, 5 – DEA, 6 – MDEA, 7 – TEA, 8 – EDEA

В работах [2, 8] на примере значительного числа жидкостей разных классов нами было показано, что для растворителей с сетками Н-связей с ростом температуры всегда наблюдается усиление неспецифической составляющей за счет ослабления специфической составляющей, а для растворителей с цепочечной ассоциацией за счет Нсвязей присуща слабая зависимость этой составляющей от температуры. Если для представленных здесь диолов (рис. 3) четко просматривается усиление вкладов Unsp, свидетельствующее о наличии сетки Н-связей, что подтверждается данными [10, 32], то для трех аминоспиртов данная тенденция характерна только при комнатных температурах. При повышении температуры неспецифическая составляющая уже не зависит от температуры, что характерно для растворителей с цепочеченой самоассоциацией за счет Н-связей (рис. 2). Все это может указывать на то, что сетка Н-связей в указанных аминоспиртах весьма нестабильна и разрушается при повышении температуры.



Рис. 3. Температурная зависимость вкладов Unsp (темные символы) и Usp (светлые символы) в полную энергию межмолекулярного взаимодействия метанола и диолов. 1, 2 – MeOH, 3, 6 – 1,2-ПД, 4, 7 – ЭД, 5, 8 – 1,3-ПД, 9, 10 – 1,4-БД Fig. 3. The temperature dependence of Unsp contributions to a total energy of intermolecular interaction of methanol and diols. 1, 2 – MeOH, 3, 6 – 1,2-PD, 4, 7 – ED, 5, 8 – 1,3-PD, 9, 10 – 1,4-BD

Наибольшее подобие изменения с температурой вкладов  $U_{nsp}$  демонстрирует диэтаноламин при его сравнении с диэтиленгликолем (рис. 2), каждый из которых имеет по две гидроксильные группы. Потеря водорода иминогруппы в качестве одного из протонодонорных центров в диэтаноламине компенсируется появлением третьего гидроксила в молекуле триэтаноламина и сопровождается существенным ростом вклада  $U_{sp.}$  Увеличение температуры сопровождается заметным усилением вклада  $U_{nsp}$  за счет ослабления специфической составляющей (рис. 2), что характерно для оксиэтилированных гликолей и диолов (рис. 3).

Замещение водорода иминогруппы метильным радикалом в метилдиэтаноламине и этильным радикалом в этилдиэтаноламине приводит к резкому уменьшению вклада  $U_{sp}$  и уменьшению угла наклона политерм U<sub>nsp</sub> (рис. 2). Причина этого видится в том, что согласно данным расчетов [31,33] увеличение числа гидроксильных групп в аминоспиртах и алкилирование иминогруппы диэтаноламина сопровождается существенным снижением отрицательного заряда на атоме азота, а кроме того, потерей протонодонора в иминогруппе. Все это в целом приводит, например, к усилению неспецифической составляющей метилдиэтаноламина относительно диэтаноламина на 5 кДж/моль и соответствующему ослаблению специфической составляющей метилдиэтаноламина относительно диэтаноламина на 12 кДж/моль. Кроме того, углеводородные радикалы могут являться дефектами сетки Н-связей, что приводит к ее меньшей стабильности с ростом температуры [28].

Другой тип поведения вкладов Unsp при повышении температуры демонстрируют моно- и диалкилзамещенные производные этаноламина, а также 2-амино-2-метил-1-пропанол (рис. 4). С ростом температуры для этих аминоспиртов характерно ослабление неспецифической составляющей, которая наблюдается, например, в диалкиламидах, ранее изученных нами [8]. Как известно, для возникновения сетки Н-связей необходимо наличие в молекуле двух протоноакцепторных и двух протонодонорных центров [34]. Замещение обоих атомов аминогруппы моноэтаноламина алкильными радикалами приводит к тому, что диметилэтаноламин и диэтилэтаноламин не могут образовывать сетки Н-связей. Последовательное замещение атомов водорода аминогруппы моноэтаноламина алкильными группами сопровождается монотонным ослаблением специфической составляющей, что коррелирует с данными работы [12], представленными в таблице.



Рис. 4. Температурная зависимость вкладов Unsp в полную энергию межмолекулярного взаимодействия аминоспиртов и апротонных амидов. 1 – ДМФА, 2 – ДМЭА, 3 – МЭЭА, 4 – ДМАА, 5 – АМП, 6 – N-МП, 7 – ДЭЭА Fig. 4. The temperature dependence of Unsp contributions to a

total energy of intermolecular interaction of aminoalcohols and aprotic amides. 1 – DMFA, 2 – DMEA, 3 – MEEA, 4 – DMAA, 5 – AMP, 6 – N-MP, 7 – DEEA

Следует отметить, что модель [6] позволила провести тонкую дифференциацию силы Нсвязей в воде и тяжелой воде [35]. В случае аминоспиртов и моноспиртов она при расчете составляющих полной энергии межмолекулярного взаимодействия позволяет выделить растворители с разным типом молекулярной самоассоциации за счет Н-связей. Например, если сравнить абсолютную величину вклада U<sub>sp</sub>, то окажется, что она последовательно уменьшается при переходе от метанола к диметилэтаноламину и далее к 3амино-1-пропанолу. Причем у последнего ее величина существенно меньше, чем у двух других растворителей. Тем не менее, температурная зависимость вклада U<sub>nsp</sub> при комнатных температурах указывает на то, что единственным растворителем, который образует сетку Н-связей является 3амино-1-пропанол. Алкилзамещенные производные моноэтаноламина, несмотря на существенно большие значения вкладов U<sub>sp</sub> не могут образовывать сетки Н-связей, поскольку в их молекулах, как и молекулах моноспиртов, имеется только один протонодонорный центр.

Как показывают расчеты, для всех исследованных в настоящей работе аминоспиртов специфическая составляющая полной энергии межмолекулярного взаимодействия с ростом температуры ослабляется. Угол наклона зависимостей  $U_{sp}$ от температуры определяется степенью совершенства сетки H-связей или характером цепочечной самоассоциации. Наиболее развитой сеткой Hсвязей обладают диэтаноламин и триэтаноламин.

Таким образом, анализ полученных результатов позволяет сделать вывод о том, что большая часть исследованных аминоспиртов при комнатной температуре относится к классу жидкостей с сетками Н-связей, в которых с ростом температуры происходит усиление неспецифических взаимодействий. При повышении температуры неспецифическая составляющая у ряда аминоспиртов с нестабильной сеткой Н-связей перестает зависеть от температуры, что указывает на переход к их цепочечной самоассоциации за счет Н-связей. Для аминоспиртов, полученных путем замещения протонов аминогруппы алкильными радикалами и 2-амино-2-метил-1-пропанола, которые не образуют сетки Н-связей, происходит ослабление специфической и неспецифической составляющей, что присуще апротонным амидам. При этом для всех групп аминоспиртов характерно ослабление специфических взаимодействий с увеличением температуры. Полученные в рамках модельного подхода результаты коррелируют с литературными данными, обнаруженными для исследуемых растворителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований – грант № 13-03-00251а.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Frauenkron M., Melder J.-P., Ruider G., Rossbacher R., Höke H. // Ullmann's Encycloped. Industr. Chem. 2001. V. 13. N 1. P. 405-431.
- Зайчиков А.М., Макаров С.В. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 7. С. 1071-1077;
   Zaichikov А.М., Makarov S.V. // Russ. J. Gen. Chem. 2012. V. 82. N 7. P. 1197-1203.
- Карцев В.Н., Родникова М.Н., Штыков С.Н. // ЖСХ. 2004. Т. 45. № 1. С. 99-102; Kartsev V.N., Rodnikova M.N., Shtykov S.N. // J. Struct. Chem. 2004. V. 45. N 1. P. 91-95.
- Колкер А.М., Королев В.П., Батов Д.В. // ЖСХ. 2005. Т. 46. № 5. С. 959-962;
   Kolker А.М., Korolev V.P., Batov D.V. // J. Struct. Chem. 2005. V. 46. N 5. P. 927-930.
- 5. **Rai N., Siepmann J.I., Schultz N.E., Ross R.B.** // J. Phys. Chem. C. 2007. V. 111. N 43. P. 15634-15641.
- Dack M.R.J. // Chem. Soc. Rev. 1975. V. 4. N 1. P. 211-229.

- Иванов Е.В., Абросимов В.К. // ЖСХ. 2005. Т. 46. № 5. С. 887-893; Ivanov E.V., Abrosimov V.K. // J. Struct. Chem. 2005.
- V. 46. N 5. P. 856-861.
  Зайчиков А.М., Кундий О.С.// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 6 С. 24-28;
  Zaichikov A.M., Kundiy O.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 6. P. 24-28 (in Russian).
- Sceats M.G., Rice S.A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. N 5. P. 3236-3262.
- Gubskaya A.V., Kusalik P.G. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. N 35. P. 7151-7164.
- 11. Дуров В.А., Шилов И.Ю. // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 2. С. 249-257;

Durov V.A., Shilov I.Yu. // J. Phys. Chem. 2007. V. 81. N 2. P. 196-203.

- Kapteina S., Slowik K., Verevkin S.P., Heintz A. // J. Chem. Eng. Data. 2005. V. 50. N 2. P. 398-402.
- Chalaris M., Samios J. // J. Chem. Phys. 2000. V. 112. N 19. P. 8581-8594.
- 14. Maham Y., Teng T.T., Hepler L.G., Mather A.E. // Thermoch. Acta. 2002. V. 386. N 1. P. 111-118.
- 15. Hawrylak B., Burke S.E., Palepu R. // J. Solut. Chem. 2000. V. 29. N 6. P. 575-594.
- 16. **Ivarez E.A, Cerdeira F., Gomez-Diaz D., Navaza J.M.** // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. N 2. P. 995-999.
- 17. **Ivarez E.A, Cerdeira F., Gomez-Diaz D., Navaza J.M.** // J. Chem. Eng. Data. 2010. V. 55. N 7. P. 2567-2575.
- Reis J.C.R., Santos A.F.S., Dias F.A., Lampreia I.M.S. // Chem. Phys. Chem. 2008. V. 9. N 6. P. 1178-1188.
- 19. Reis J.C.R., Santos A.F.S., Lampreia I.M.S. // Chem. Phys. Chem. 2010. V. 11. N 2. P. 508-516.
- Maham Y., Hepler L.G., Mather A.E., Hakin A.W., Marriott R.A. // J. Chem. Soc., Faraday Trans. I. 1997. V. 93. N 9. P. 1747-1750.

НИИ Термодинамики и кинетики химических реакций, кафедра неорганической химии

- 21. Chiu L.-F., Liu H.-F., Li M.-H. // J. Chem. Eng. Data. 1999. V. 44. N 3. P. 631-636.
- 22. Mundhwa M., Henni A. // J. Chem. Eng. Data. 2007. V. 52. N 2. P. 491-498.
- Minadakis C., Sabbah R. // Thermoch. Acta. 1982. V. 55. N 1. P. 147-159.
- Chickos J.S., Acree W.E. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2010.
   V. 39. N 4. P. 043101/1-942.
- Belabbaci A., Ahmed N. C.-B., Mokbel I., Negadi L. // J. Chem. Thermod. 2010. V. 42. N 5. P. 1158-1162.
- Stephenson R.M., Malanowski S. Handbook of the Thermodynamics of Organic Compounds. NewYork: Elsevier. 1987. 552 p.
- VonNiederhausern D.M., Wilson G.M., Giles N.F. // J. Chem. Eng. Data. 2006. V. 51. N 6. P. 1990-1995.
- Карцев В.Н., Родникова М.Н., Бартел Й., Штыков С.Н. // ЖФХ. 2002. Т. 76. № 6. С. 1016-1018; Kartsev V.N., Rodnikova M.N., Bartel I., Shtykov S.N. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2002. V. 76. N 6. P. 903-905.
- 29. Button J.K., Gubbins K.E., Tanaka H., Nakanishi K. // Fluid Phase Equilib. 1996. V. 116. N 1. P. 320-325.
- Da Silva E.F., Kuznetsova T., Kvamme B., Merz K.M. // J. Phys. Chem. B. 2007. V. 111. N 14. P. 3695-3703.
- Orozco G.A., Lachet V., Nieto-Draghi C., Mackie A.D. // J. Chem. Theor. Comp. 2013. V. 6. N 2. P. 2093-2103.
- Stubbs J.M., Potoff J.J., Siepmann J.I. // J. Phys. Chem. B. 2004. V. 108. N 45. P. 17596-17605.
- Lopez-Rendon R., Mora M.A., Alejandre J., Tuckerman M.E. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. N 30. P. 14652-14658.
- 34. Родникова М.Н. Структурная самоорганизация в растворах и на границе раздела фаз. М.: ЛКИ. 2008. 151 с.; Rodnikova M.N. Structural self-organization in solutions and on phase boundary. М.: LKI. 2008. 151 р. (in Russian).
- Graziano G. // J. Chem. Phys. 2004. V. 121. N 4. P. 1878-1882.

# А.А. Воронина, А.С. Вашурин, Н.А. Литова, М.В. Шепелев, С.Г. Пуховская АССОЦИАЦИЯ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫХ ФТАЛОЦИАНИНА Со(II) И Сu(II) В ПРИСУТСТВИИ КРЕАТИНИНА

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

В работе рассмотрен вопрос ассоциативного состояния комплексов Co(II) и Cu(II) с тетрасульфофталоцианином в водных растворах. Добавление амбидентатного лиганда – креатинина к раствору Co(II)тетрасульфофталоцианина приводит к образованию димера сэндвичевого типа за счет координации креатинина двумя макроциклическими молекулами. Для комплексов Cu(II) с тетрасульфофталоцианином наблюдается только образование монолигандных молекулярных комплексов с креатинином

Ключевые слова: фталоцианин, водный раствор, ассоциация, молекулярный комплекс, креатинин

Современный уровень развития супрамолекулярной химии позволяет получать материалы с широким набором практически полезных свойств, среди которых каталитические, фотовольтаические, биологические, сенсорные и др. [1]. Такие материалы состоят из молекулярных агрегатов, которые могут быть выделены отдельно. Среди химических веществ, способных формировать супрамолекулярные системы интересными представляются металлокомплексы фталоцианинов. У соединений данного класса есть много уникальных химических (стабильность, простота синтеза, широкие возможности химической модификации) и физических (широкий спектральный диапазон поглощения, флуоресценция, фотовольтаика) свойств [2-3].

В настоящей работе рассматриваются ассоциаты водорастворимых металлокомплексов фталоцианинов, которые обладают потенциальной каталитической активностью при окислении меркаптанов [4-6]. Процессы межмолекулярного взаимодействия фталоцианиновых молекул оказывают существенное влияние на их каталитические свойства, т.к. известно, что механизм каталитического действия в присутствии водорастворимых ассоциатов металлофталоцианинов сводится к координационным взаимодействиям между субстратом, макроциклом и окислителем [7-11]. Возможность координации дополнительных как молекулярных, так и ацидолигандов (экстракоординация) [12] является специфической особенностью соединений данного класса.

Управление процессами ассоциации металлофталоцианинов за счет процессов молекулярного комплексообразования, а также варьирования сольватирующей способности среды открывает большие перспективы по созданию материалов с управляемыми полезными свойствами.

При экстракоординации важную роль играет доступность реакционного центра металло-

фталоцианина для дополнительного лиганда. К настоящему времени накоплен огромный экспериментальный материал по равновесиям экстракоординации, однако большинство экспериментальных данных получено в органических растворителях слабокоординирующей природы [12-14]. В литературе достаточно обширно освещен вометаллофталоцианинов прос самоассоциации [2,15-18], но практически отсутствуют работы по ассоциации в присутствии амбидентатных лигандов. Известно, что образование молекулярных ансамблей с полидентатными лигандами коренным образом может изменять свойства макрогетероциклических молекул, в том числе и форму ассоциативного состояния металлофталоцианинов в растворе [19].

В данной работе рассмотрено влияние координации креатинина на ассоциативное состояние металлокомплексов тетрасульфофталоцианина в воде.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Металлокомплексы тетрасульфофталоцианина синтезированы и очищены по известным методикам [20-21].



Их состав и структура подтверждены методами электронной спектроскопии поглощения (ЭСП), ИК спектроскопии, элементного анализа.

Коммерческий препарат 2-амино-1-метил-1Н-имидазол-4-ол (креатинин) Мегск, Германия использовали без дополнительной очистки. В работе использовали бидистилированную, дегазированную воду.

Квантово-химические расчеты проводили в программе HyperChem Professional 8.0.8 методом PM3.

Процессы экстракоординации исследовали спектрофотометрическим методом. Электронные спектры поглощения регистрировали на двухлучевом спектрофотометре Shimadzu UV 1800. Исследования проводили при 298,15 К в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм, помещенных в термостатируемую ячейку.

Количество присоединившихся лигандов определяли логарифмическим методом Бента– Френча [24] по величине тангенса угла наклона графических зависимостей  $lg[(A_0 - A_p)/(A_p - A_\kappa)]$ от  $lgc_L$ , (где здесь  $c_L$  – равновесная концентрация экстралиганда,  $A_0$ ,  $A_p$  и  $A_\kappa$  – начальное, равновесное и конечное значение оптической плотности раствора соответственно.

Расчет констант устойчивости экстракомплексов проводили по уравнению (1):

$$K_{y} = \frac{LMPc}{MPc \cdot L},$$
(1)

Равновесная концентрация экстракомплекса рассчитывалась как:

$$c_{LMPc} = c_{MPc}^{0} \cdot \frac{A_0 - A_p}{A_0 - A_k},$$
 (2)

здесь  $c_{\text{LMPc}}$  – равновесная концентрация LMPc,  $c_{\text{MPc}}^{0}$  – исходная концентрация LMPc.

Концентрацию свободного лиганда определяли по уравнению:

$$c_{L} = c_{L}^{0} - c_{MPc}^{0} \cdot \frac{A_{0} - A_{p}}{A_{0} - A_{k}}, \qquad (3)$$

С учетом уравнений 2 и 3 уравнение для расчета константы устойчивости примет вид:

$$K_{\rm y} = [(A_0 - A_{\rm p})/(A_{\rm p} - A_{\rm \kappa})]/[c^0_{\rm L} - c^0_{\rm MPc} \cdot (A_0 - A_{\rm p}) : :(A_0 - A_{\rm \kappa})], \qquad (4)$$

Исследование проводили в условия стократного избытка лиганда по отношению к металлофталоцианину, поэтому равновесную концентрацию экстралиганда полагали равной его исходной концентрации, что упрощало процедуру вычисления К<sub>у</sub>:

$$K_{y} = \frac{A_{0} - A_{p}}{A_{0} - A_{k} \cdot c_{L}^{0}}$$
(5)

ИК спектры образцов регистрировали в таблетках КВг на ИК-Фурье-спектрофотометре Avatar 360 FT-IR ESP в частотном диапазоне 400 – 4000 см<sup>-1</sup>. В ИК спектре (рис.1) интенсивные полосы при 700, 1032-1035, 1192-1197 см<sup>-1</sup> обусловлены наличием в молекуле сульфогрупп. Поглощение в области 839-855 обусловлено колебаниями С-Н 1,2,4 трехзамещенных ядер бензола присоединенных к порфиразиновому кольцу. ИК спектры совпадают с данными литературы [22-23].



### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как правило, экстракоординация монодентатных молекулярных лигандов комплексами металлофталоцианинов в растворах обратима и сопровождается образованием моно- или билигандных комплексов [12]. Особенностью креатинина является наличие нескольких реакционных центров отличающихся по электронодонорной силе. Кроме того креатинин в растворах может присутствовать в виде равновесной смеси таутомеров [25-27]:



с примерно равным содержанием изомеров I и II. Предварительный оценочный расчет показал, что изомер I на иминном атоме азота имеет заряд -0,153, на аминном атоме азота 0,025, а на кислороде -0,327. В то время как таутомер II на азоте аминного типа имеет положительный заряд 0,121, на азамостике -0,278, а на атоме кислорода -0,285. Данный расчет приводит к выводу о том, что в качестве донорного атома у креатинина выступает не азот, а кислород, причем наибольшая вероятность существования характерна для таутомерной формы І. Эти выводы подтверждены 1Н ЯМР исследованием татутомерного состояния креатинина в водном растворе, δ м.д.: 2,94(–СНЗ), 3.96 (=NH), 4,69 (–NH).

Концентрационная зависимость ЭСП водных растворов исследуемых металлофталоцианинов не подчиняется закону Ламберта-Бугера-Беера. На рис. 2 показано изменение в ЭСП при разбавлении водных растворов (Co(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Pc и Cu(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Pc. Это согласуется с имеющиеся в литературе данными [28-31] по ассоциации металлофталоцианинов в водно-органических смесях и свидетельствует о том, что сульфопроизводные фталоцианинов в диапазоне концентраций от 2·10<sup>-7</sup> до 2.10<sup>-4</sup> моль/л находятся в виде равновесной смеси мономерной и ассоциированной форм. Установлено, что в растворе присутствуют как димеры, так и ассоциаты более высоко порядка. Димерные формы макроциклов поглощают в области 615-630 нм, а мономерные (Q-полоса) – при 660-675 нм [2-3].

Известно, что Co(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Pc в водных растворах формирует  $\pi$ - $\pi$  димеры, за счет перекрывания  $\pi$ -электронных облаков двух макроциклических молекул. В работах [17, 32] показано, что формирование  $\pi$ - $\pi$  димеров значительно ограничивает доступность катиона металла с одной стороны, и в тоже время приводит к перераспределению  $\pi$ -электронной плотности Co(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Pc молекул, входящих в состав ассоциата. По-видимому, данное перераспределение способствует координации органического основания не внутри  $\pi$ - $\pi$  димера, а снаружи, что в свою очередь может привести к диссоциации димера.

Полученная зависимость ЭСП водного раствора от концентрации макроцикла (рис. 2) для комплексов  $Cu(SO_3H)_4Pc$  не линейна. Это дает основания предполагать, что  $Cu(SO_3H)_4Pc$  в водном растворе находится преимущественно в виде ассоциированной формы. Изменение соотношения интенсивностей поглощения мономерной и димерной при разбавлении водного раствора  $Cu(SO_3H)_4Pc$  остается практически неизменным, что свидетельствует о стабильности димера.

При титровании водного раствора  $Co(SO_3H)_4Pc$  ( $c=5\cdot10^{-5}/моль/л$ ) креатинином наблюдаются спектральные изменения (рис. 3) отражающие протекание двух взаимозависимых процессов – диссоциации димеров (6) и образования монолигандного молекулярного комплекса (7):

$$2MPc \longrightarrow (MPc)_{2}$$
 (6)

$$MPc + L \overleftrightarrow{} MPc \cdot L \tag{7}$$



Рис. 2. Изменение в ЭСП при разбавлении водных растворов (c =  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $2 \cdot 10^{-7}$  моль/л): a - Co(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Pc, б - Cu(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Pc Fig. 2. Change in UV-Vis at dilution of water solutions (c =  $2 \cdot 10^{-4}$ до  $2 \cdot 10^{-7}$  mol/l) of a - Co(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Pc, б - Cu(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Pc

Константы образования молекулярных комплексов металлофталоцианинов с креатинином определяли на основании данных ЭСП на двух длинах волн (убывающей и возрастающей) согласно [37-40].

Увеличение интенсивности поглощения *Q*-полосы ( $\lambda_{max}$ =668 нм) Co(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Pc и ее батохромный сдвиг позволяют однозначно заключить, что в растворе присутствуют мономерные формы фталоцианинов. Наиболее вероятным представляется существование мономерных форм Co(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Pc в виде экстракомплекса с креатинином (K<sub>y</sub> = 8700 ± 300 л/моль), нельзя при этом исключать присутствие некоторого количества макроцикла в свободном состоянии.

Интересные спектральные изменения наблюдаются в спектральной области 550-650 нм. Интенсивность полосы поглощения димерной формы  $Co(SO_3H)_4Pc$  ( $\lambda_{max}=630$  нм), при увеличении концентрации креатинина в растворе, уменьшается, при этом при достижении мольного соотношения фталоцианин:креатинин 1:100 наблюдается появление новой полосы в области 611 нм, характеризующей появление нового типа димера, аналогичные спектральные изменения наблюдали авторы [16,41] для водно-органических растворов Co(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Pc при титровании 1,4-диазабицикло-[2.2.2]октаном.





При достижении данного мольного отношения, вероятно, происходит координация молекулярного комплекса свободной молекулой металлофталоцианина через второй реакционный центр координированной молекулы креатинина, с образованием димера сэндвичевого типа, стабильность которого дополнительно обеспечивается водородными связями между протонами креатинина и внутрициклическими атомами азота Co(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Pc. Однако нельзя исключать возможности образования сэндвичевых ассоциатов более высокого порядка, но при этом следует учитывать, что образование ассоциатов с числом фталоцианиновых молекул более пяти термодинамически нецелесообразно [15-17,28-30,36,41].

При титровании водного раствора  $Cu(SO_3H)_4Pc$  (рис. 4) наблюдаются спектральные изменения характерные для одновременного протекания процессов (6) и (7). Происходит увеличение интенсивности поглощения Q полосы в области 665 нм и уменьшение интенсивности полосы димерной формы  $Cu(SO_3H)_4Pc$ . В растворе образуются мономолекулярные комплексы  $Cu(SO_3H)_4Pc$  с креатинином ( $K_y = 180 \pm 4$  л/моль). Координация только одной молекулы креатинина на катионе меди подтверждается прямолинейностью зависимости  $lg[(A_0 - A_p)/(A_p - A_k)] = f(lgc_L)$ .



Рис. 4. Изменения в ЭСП водного раствора Cu(SO3H)4Pc (с =  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л) при титровании креатинином

Fig. 4. Change in UV-Vis for water solution of  $Cu(SO_3H)_4Pc$  (c =  $5\cdot10^{-5}$  mol/l) at creatinine titration

Константа димеризации  $Cu(SO_3H)_4Pc$  в воде ( $K_{dum} = 2,74\cdot 10^7$  л/моль), рассчитанная по методике,

описанной в [28,37-38,42], коррелирует с литературными данными по димеризации Cu(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Pc в водно-спиртовых средах [42], что указывает на схожесть типов образующихся димеров.

Следует отметить, что для комплексов  $Cu(SO_3H)_4Pc$  полного смещения ассоциативного равновесия в сторону мономерных форм макроцикла достичь не удается, что объясняется сильным  $\pi$ - $\pi$  взаимодействием двух макроциклических комплексов меди [43-44], которое препятствует не только координации молекулы креатинина, но и взаимодействию ассоциата с молекулярным комплексом. Этот факт определяет высокую стабильность  $\pi$ - $\pi$  димера Cu(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Pc и является объяснением невозможности образования сэндвичевого димера даже при 100-кратном мольном избытке креатинина.

Кроме того, отличие координационного взаимодействия между Cu(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Pc и Co(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Pc с креатинином объясняется возможностью катиона кобальта, входящего в состав фталоцианиновой молекулы, вступать как в прямое, так и в обратное π-дативное взаимодействие с лигандом, что в свою очередь способствует стабилизации экстракомплекса. Катион меди, имеющий заполненный *d*-электронный уровень в составе металлопорфирина жестко зафиксирован четырьмя ковалентными связями и способен принимать один дополнительный лиганд за счет донорно-акцепторного взаимодействия образуя малоустойчивый экстракомплекс. Также следуя теоретическим представлениям о строении металлокомплексов фталоцианинов, выявленный факт объясним уменьшением размера координационной полости Cu(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Pc по сравнению с Co(SO<sub>3</sub>H)<sub>4</sub>Pc, что характеризует образование более прочных σ- и π-связей катиона меди с макроциклом и большей компенсацией остаточного положительного заряда на центральном катионе. Это понижает способность катиона металла к донорно-акцепторному взаимодействию с электронодонорными лигандами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 13-03-00615.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Стид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия. М.: Академкнига. 2007. 480 с.; Steed J.W., Atwood J.L. Supramolecular chemistry. N.Y.: John Wiley & Sons Ltd. 2005. 500 p.
   Snow A.W. Phthalocyanine aggregation. In Porphyrin
- Show A.W. Finitialocyanine aggregation. In Forphytin Handbook. Ed. Kadish K., Smith K., Guilard R. Elsevier Science. 2003. V. 17. P. 129–177.
- Thordarson P., Nolte R.J.M., Rowan A.E. Self-assembly of chiral phthalocyanines and chiral crown ether phthalocyanines. In Porphyrin Handbook. Ed. Kadish K., Smith K., Guilard R. Elsevier Science. 2003. V. 18. P. 281–301.

- 4. Вашурин А.С., Бадаукайте Р.А., Футерман Н.А., Пуховская С.Г., Шапошников Г.П., Голубчиков О.А. // Нефтехимия. 2013. Т. 53. № 3. С. 221-225; Vashurin A.S., Badaukaite R.A., Futerman N.A., Pukhovskaya S.G., Shaposhnikov G.P., Golubchikov O.A. // Petroleum Chemistry. 2013. V. 53. N 3. P. 197-200.
- Bedioui F., Griveau S., Nyokong T., Appleby A.J., Caro C., Gulppi M., Ochoa G., Zagal J. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2007. V. 9. P. 3383-3396.
- 6. **Kimura M., Yama guchi Y., Koyama T.** // J. Porphyrins Phthalocyanines. 1997. V. l. N 4. P. 309-313.
- 7. Fisher H., Schulz-Ekloff G., Wöhrle D. // Chem. Eng. Technol. 1997. V. 20. P. 624-632.
- 8. **Hoffmann M.R., Hong A.P.K.** // The Science of The Total Environment. 1987. V. 64. P. 99-115.
- Борисенкова С.А. // Нефтехимия. 1991. Т. 31. № 3. С. 391-408;
   Borisenkova S.A. // Neftekhimiya. 1991. V. 31. N 3. P. 391-408 (in Russian).
- 10. Nishinaga A., Tomita H. // J. Molec. Catal. 1980 V. 7. P. 179-199.
- Hoffmann M.R., Lim B.C.H. // Environ. Sci. Tehnol. 1979. V. 13. P. 1406-1413.
- Березин Б.Д., Койфман О.И. // Успехи химии. 1980. Т. 49. С. 2389-2417;
   Berezin B.D., Koifman O.I. // Uspekhi Khimii. 1980.
- V. 49. P. 2389-2417 (in Russian).
  13. Ford P. C., Bourassa J., Miranda K., Lee B., Lorkovic I., Boggs S., Kudo S., Laverman L. // Coord. Chem. Rev. 1998. V. 171. P. 185-202.
- 14. Konarev D.V., Khasanov S.S., Lyubovskaya R.N. // Coord. Chem. Rev. 2014. V. 262. P. 16-36.
- 15. Лебедева Н.Ш., Петрова О.В., Вьюгин А.И., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // Оптика и спектроскопия. 2003. Т. 94. № 6. С. 974-977;
  Lebedeva N.Sh., Petrova O.V., V'yugin A.I., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Optics and Spectroscopy. 2003. V. 94. N 6. P. 924-927.
- Lebedeva N.Sh., Kumeev R.S., Al'per G.A., Parfenyuk E.V., Vashurin A.S., Tararykina T.V. // J. Solut. Chem. 2007. V. 36. N 6. P. 793-801.
- Lebedeva N.Sh., Pavlycheva N.A., Petrova O.V., Vyugin A.I., Kinchin A.N., Parfenyuk E.V., Mayzhlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Mendeleev Commun. 2003. N 5. P.237-238 (in Russian).
- Schutte W.J., Sluyters-Rehbach M., Sluyters J.H. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. P. 6069-6073.
- Landa K., Kubato P., Mosingera S., Wagnerova D.M. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1998. V. 119. P. 47-52.
- Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е., Кулинич В.П. Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: Красанд. 2012. 480 с.;
   Shaposhnikov G.P., Maizlish V.E., Kulinich V.P. Modified phthalocyanines and their structural analogues. M.: Krasand. 2012. 480 p. (in Russian).
- Кулинич В.П., Шапошников Г.П., Горелов В.Н., Черняева Е.А. // Журн. общ. химии. 2006. Т. 76. № 8. С. 1387-1392;
   Kulinich V.P., Shaposhnikov G.P., Gorelov V.N., Chernyaeva E.A. // Russ. J. Gen. Chem. 2006. V. 76. N 8. P. 1331-1336.
- Сидоров А.Н., Котляр И.П. // Оптика и спектроскопия. 1961. Т. 11. № 2. С. 175-184;
   Sidorov A.N., Kotlyar I.P. // Optics and Spectroscopy. 1961. V. 11. N 2. P. 92-101.
- 23. Przywarska Boniecka H. // Rocz. Chem. 1967. V. 41. P. 1703-1709.

- 24. Bent H.E., French C.L. // J. Am. Chem. Soc. 1941. V. 63. P. 568-572.
- Craw J.S., Greatbanks S.P., Hillier I.H., Harrison M.J., Burton N.A. // J. Chem. Phys. 1997. V. 106. P. 6612-6617.
- Gao J., Hu Y., Li S., Zhang Y., Chen X. // J. Chem. Phys. 2013. V. 410. P. 81-89.
- Вашурин А.С., Пуховская С.Г., Воронина А.А., Семейкин А.С., Голубчиков О.А. // Макрогетероциклы. 2013. Т. 6. № 3. С. 257-261;
   Vashurin A.S., Pukhovskaya S.G., Voronina A.A., Semeykin A.S., Golubchikov O.A. // Macroheterocycles. 2013. V. 6. N 3. P. 257-261 (in Russian).
- Cruen L. C., Blagrove R. // Aust. J. Chem. 1973. V. 26. P. 319-323.
- Лебедева Н.Ш., Павлычева Н.А., Вьюгин А.И., Давыдова О.И., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // Журн. общ. химии. 2005. Т. 75. № 4. С. 638-633;
   Lebedeva N.Sh., Pavlycheva N.A., V'yugin A.I., Davydova O.I., Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Rus. J. Gen. Chem. 2005. V. 75. N 4. P. 645-650.
- Lebedeva N.Sh., Petrova O.V., Vyugin A.I., Maiyzhlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Thermochimica Acta. 2004. V. 417. N 1. P. 127-132.
- 31. **Show A.W.** Phthalocyanine Aggregation. In The Porphyrin Handbook. V. 17 Phthalocyanines: Properties and Materials.: Academic Press Spring. 2003. V. 17. Chp.109. 129-176 p.

- 32. Griffiths J., Schofield J., Wainwright M., Brown S.B. // Dyes and Pigments. 1997. V. 33. P. 65-78.
- 33. Kano K., Minamizono H., Kitae T., Negi S. // J. Phys. Chem. 1997. V. 101. P. 6118-6124.
- 34. Shelnutt J.A. // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. P. 4988-4992.
- Alden R.G., Ondrias M.R., Shelnutt J.A. // J. Am. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 691-697.
- Lebedeva N.Sh., Pavlycheva N.A., Petrova O.V., Parfenyuk E.V // J. Porphyrins Phthalocyanines. 2005. V. 9. N 4. P. 240-247.
- 37. Anderson H.L., Hunter C.A., Meah M.N. Sanders J.K.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P. 5780-5789.
- Hunter C.A., Meah M.N. Sanders J.K.M. // J. Amer. Chem. Soc. 1990. V. 112. P.5773-5780.
- 39. Bonar-Low R.P., Sanders J.K.M. // J. Chem. Soc. Far. Trans. 1995. N 1. P. 3085-3096.
- Mak C.C., Bampos N., Sanders J.K.M. // Angew. Chem. 1998. V. 37. P. 3020-3023.
- 41. Abel E.W., Pratt J.M., Whelan R. // J.C.S. Dalton. 1976. P. 509-512.
- 42. Blagrove R.J., Gruen L.C. // Aust. J. Chem. 1972. V. 25. P. 2553-2558.
- 43. Corsini A., Herrmann O. // Talanta. 1986. V. 33. P. 335-339.
- 44. Sharp J.H., Abkowitz M. // J. Phys. Chem. 1973. V. 77. P. 477-481.

Кафедра неорганической химии, кафедра физической и коллоидной химии

УДК 543. 386

### В.Ф. Смирнов\*, Е.П. Комова, Е.В. Скоробогатова, А.П. Арбатский

### КООРДИНАЦИОННЫЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ СИСТЕМЫ ГЛЮКОЗАМИНА ГИДРОХЛОРИД – ГЛЮКОЗАМИН С ИОНАМИ D-МЕТАЛЛОВ

(\*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева) e-mail: helen2080@mail.ru

Методами электронной и ИК-спектроскопии, рН-метрии и кондуктометрии изучены координационные взаимодействия ионов  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  в системе «глюкозамин – глюкозамина гидрохлорид – вода» при рН 7,8. Комплексы глюкозамина (27% в изучаемой системе), полученного in situ при взаимодействии с гидроксидом натрия, и ионов вышеперечисленных металлов имеют состав от 1:1 до 1:4, при этом в координации участвуют аминогруппы, атомы кислорода гидроксильных групп и углеводного скелета. Состав комплексов зависит от вида иона, солей, поддерживающих постоянство ионной силы (NaClO<sub>4</sub>, NaCl), рН раствора и соотношения начальных концентраций реагентов. В отличие от этого, комплексы глюкозамина гидрохлорида образуются только с ионами Cu<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup>.

Ключевые слова: координационные комплексы, ионы d-металлов, глюкозамина гидрохлорид, глюкозамин

#### ВВЕДЕНИЕ

Одним из фрагментов глюкозаминогликанов, таких как гиалуроновая кислота, хондроитин сульфат, гепарин, хитин, является β-D-глюкозамин (I), относящийся к классу аминосахаров. Хорошо известны биологическая и фармакологическая роль глюкозамина (ГА) в снижении сосудоразрушающего действия интерлейкина-1 (IL-1) [1] стимуляции синтеза протеогликанов и коллагена, снижение активности катаболических ферментов в хряще, в том числе матриксных металлопротеаз [2]. Глюкозамин регулирует активность металлопротеаз, содержащих ионы d-металлов, за счет координационного взаимодействия с ионом каталитического сайта ферментов. Однако, детальных исследований, посвященных взаимодействию ГА(I) с ионами переходных металлов, входящих в активный центр ферментов, не проводилось, несмотря на широкое использование ГА и его солей – глюкозамина гидрохлорида(II) и сульфата в качестве биологически активных добавок к пище как хондропротектора.



При пероральном приеме предпочтение отдают глюкозамину гидрохлориду (II, ГА·HCl), всасываемость которого выше, чем глюкозамина сульфата. Кроме того, ГА·HCl является более стабильным соединением, а глюкозамина сульфат требует стабилизации хлоридом калия (KCl) или хлоридом натрия (NaCl).

С другой стороны, большой интерес к глюкозамину обусловлен сорбционными свойствами хитозана в отношении ряда ионов d-металлов за счет, главным образом, координационного связывания глюкозаминсодержащего звена биополимера [3-6].

Из литературных данных известно, что в водном растворе ГА образует с ионами  $Co^{2+}$ , Ni<sup>2+</sup>и  $Cu^{2+}$  комплексы, состав и количество которых зависит от рН [7-9]. Принято считать, что образуются два типа комплексов – либо с участием ГА в донорно-акцепторном взаимодействии двух атомов азота  $ML_2$  (L=NH<sub>2</sub>), либо при участии группы -NH<sub>2</sub> и O<sup>-</sup> из депротонированной гидроксильной группы при повышенных значениях рН. Комплексообразование ГА с ионами d-металлов в кислой и слабокислой среде происходит в солевой форме при взаимодействии с полуацетальным кислородом, что подтверждается нашими исследованиями по взаимодействию ГА·HCl с ионами Zn<sup>2+</sup> [10].

Настоящая работа посвящена изучению координационных взаимодействий ионов  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  в системе, содержащей глю-козамина гидрохлорид, глюкозамин, полученный *in situ* при взаимодействии с гидроксидом натрия при рН 7,8, установлению состава комплексов и исследованию факторов, влияющих на комплексообразование методами электронной и ИК-спектроскопии, рН-метрии и кондуктометрии.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Глюкозамина Реактивы. гидрохлорид (98%, «Векос», Бельгия). NaClO<sub>4</sub> (марки «ч.», OAO Уральский завод химических реактивов, г. В. Пышма, Свердловская область), НСІ (стандарт-титр 0,1 Н, ООО Экохим, г. Санкт-Петербург) использовали без дополнительной очистки. Соли металлов использовали в виде кристаллогидратов  $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O, Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O,$  $Cd(NO_3)_2$ ·4H<sub>2</sub>O, Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O) нитратов марки «ч.д.а.». Концентрации солей металлов в водных растворах определяли по методикам [11], а содержание глюкозамина гидрохлорида в растворах определяли в соответствии с работой [12]. ГА іп situ был получен добавлением в водные растворы глюкозамина гидрохлорида (ГА·HCl 0,5 М) гидроксида натрия (0,5 M) в атмосфере азота. Воду очищали на установке «Elix-3» фирмы «Milliроге», удельное сопротивление менее 0,2 мСм.

Приборы. Электронные спектры измеряли на спектрофотометре СФ-26 при длинах волн 340-1100 нм в кварцевых кюветах толщиной 1 см. Кондуктометрический анализ проводили на кондуктометре Импульс КЛ-2 в кондуктометрической ячейке для титрования с расширенной верхней частью сосуда с погружными электродами из гладкой платины площадью 1 см<sup>2</sup> и расстоянием между ними 5 см. ИК-анализ проводили на ИКспектрофотометре с преобразователем Фурье (фирма Шимадзу [IRprestige-21 (206-72010)], Япония).

Приготовление комплексов. Реакции проводили при начальных концентрациях лигандов ([L]<sub>0</sub>) – глюкозамина гидрохлорида (II) и смеси глюкозамина (I) с глюкозамином гидрохлоридом (II) (в расчете на исходный глюкозамина гидрохлорид) и ионов металлов ([ $M^{2+}$ ]<sub>0</sub>) от 0,02 до 0,08 моль/л (t=25°C). Соотношения [L]<sub>0</sub>:[ $M^{2+}$ ]<sub>0</sub> изменяли от 1:4 до 4:1.

Равновесные количества реагентов [13-15] определяли титрованием реакционных смесей раствором NaOH (0,1 M) с применением метода кондуктометрии. На кондуктометрических кривых титрования реакционных смесей раствором NaOH определяли перегибы для установления равновесных концентраций <sup>+</sup>NH<sub>3</sub>-лиганда.

Расчет степени превращения. По данным о равновесных концентрациях участников реакции рассчитывали степень превращения иона металла  $(x_M)$  и лиганда  $(x_L)$  в комплексе как мольное отношение прореагировавших количеств данного реагента к их начальному значению  $[M^{2+}]_0$ . Степень превращения иона металла:

$$\mathbf{x}_{\mathrm{M}} = \frac{\left[\mathbf{M}^{2+}\right]_{0} - \left[\mathbf{M}^{2+}\right]_{\infty}}{\left[\mathbf{M}^{2+}\right]_{0}},\qquad(1)$$

где  $[M^{2+}]_{\infty}$  – концентрация иона металла на момент равновесия.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Установление состава комплексов в системе «глюкозамин – глюкозамина гидрохлорид – вода» при pH 7,8 и влияния pH среды методами рН-метрии и кондуктометрии. Влияние рН среды при взаимодействии ГА·HCl с ионами металлов было изучено в интервале рН 7,5-8,8 при постоянной ионной силе, создаваемой NaClO<sub>4</sub> при эквивалентных количествах реагентов. При значениях рН растворов ГА·HCl более 8,5 в реакционных смесях с ионами металлов протекали побочные процессы. Так, для системы ГА·HCl – ГА – Co<sup>2+</sup> цвет раствора изменялся от розового до краснокоричневого, при этом резко возрастала интенсивность поглощения в электронных спектрах (500-550 нм). Вероятно, эти изменения обусловлены окислением иона Co<sup>2+</sup> в растворах в присутствии щелочи, аналогично аквааминным комплексам кобальта. Для системы ГА·HCl – ГА – Си<sup>2+</sup> при повышенных значениях рН и увеличении концентрации ионов Cu<sup>2+</sup>, наблюдали усиление синей окраски и переход системы в коллоидную. Кроме того, известна нестабильность глюкозамина, образованного in situ в присутствии гидроксида натрия на воздухе, вследствие чего основные эксперименты были проведены в атмосфере азота при рН 7.8.

Показано, что при – pH 7,8 и постояной ионной силе раствора реакционная смесь с ГА·HCl и NaOH содержит 73% ГА·HCl по данным ИК спектров с учетом калибровочного графика Т,% (Cl<sup>-</sup>) при v=773 см<sup>-1</sup>. В пределах этих значений рН ионы металлов в водных растворах существуют в виде аквакомплексов примерно до 80% [16].

Установлено, что ГА·HCl взаимодействует с ионами Cu<sup>2+</sup>, в то время как с ионами Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> его взаимодействия не наблюдалось. В системе ГА·HCl – ГА –  $M^{2+}$  наблюдалось комплексообразование. Степени превращения иона металла и лиганда, рассчитанных по количеству молей лиганда, взаимодействующих с молем нитрата металла, представлены в табл. 1.

Результаты исследований были сопоставс данными по комплексообразованию лены  $\Gamma A \cdot HCl c$  ионами  $Zn^{2+}$ , полученными нами в работе [10]. Результаты наших исследований позволили выделить на кривых кондуктометрического титрования участки, соответствующие образованию ГА in situ из ГА·HCl, и участки, обусловленные взаимодействием аминов с Zn<sup>2+</sup>, которое в пределах ошибки эксперимента не зависело от соотношения начальных концентраций реагентов и равнялось 2. При смешении растворов реагентов наблюдалось сохранение значения рН, что свидетельствовало о том, что при образовании комплекса лигандом является глюкозамина гидрохлорид [10].

Таблица 1

Степени превращения иона металла (x<sub>M</sub>) и лиганда (x<sub>L</sub>) в комплекс при взаимодействии системы глюкозамина гидрохлорид – глюкозамин с ионами Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> при pH 7,8

*Table 1.* Transformation degrees of metal ion  $(x_M)$  and ligand  $(x_L)$  to a complex at interaction glycosamine hydrochloride – glycosamine system with Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> ions at pH 7.8

	Cu	ions at pri	1,0		
	Степени превращения $x_M$ и $x_L$ в реакциях				
[L] <sub>o</sub>	$\Gamma A \cdot HCl - \Gamma A c M(NO_3)_2$				
$[M^{2+}]_{o}$	Co	2 <sup>+</sup>	Ni <sup>2+</sup>		
	X <sub>M</sub>	XL	X <sub>M</sub>	x <sub>L</sub>	
4:1	0,36	0,38	0,49	0,51	
3:1	0,37	0,36	0,44	0,42	
2:1	0,34	0,36	0,41	0,43	
1,4:1	0,35	0,37	0,39	0,40	
1:1	0,35	0,39	0,37	0,39	
1:1,4	0,23	0,32	0,36	0,33	
1:2	0,26	0,30	0,33	0,32	
1:4	0,22	0,29	0,31	0,31	
	Степени превращения x <sub>M</sub> и x <sub>L</sub> в реакциях				
[L] <sub>o</sub>	$\Gamma A \cdot HCl - \Gamma A c M(NO_3)_2$				
$[M^{2+}]_{o}$	$Zn^{2+}$ $Cd^{2+}$			d <sup>2+</sup>	
	X <sub>M</sub>	$\mathbf{x}_{\mathrm{L}}$	X <sub>M</sub>	XL	
4:1	0,47	0,76	0,54	0,53	
3:1	0,45	0,72	0,52	0,49	
2:1	0,40	0,72	0,48	0,47	
1,4:1	0,41	0,71	0,44	0,45	
1:1	0,38	0,68	0,45	0,43	
1:1,4	0,34	0,70	0,42	0,40	
1:2	0,30	0,69	0,43	0,42	
1.4	0.29	0.66	0.41	0.40	

Из кривых кондуктометрического титрования, полученных для реакционных смесей из реакции с ионами  $Cu^{2+}$ , при всех используемых соотношениях начальных концентраций реагентов следует, что ионы  $Cu^{2+}$  практически полностью связываются аминами.

Установлено, что в исследуемой системе ГА·HCl – ГА –  $M^{2+}$  для ионов Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>

степени превращения увеличиваются при увеличении относительных количеств лиганда. Можно предположить, что при взаимодействии смеси глюкозамина и глюкозамина гидрохлорида с ионами  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  при различных соотношениях начальных концентраций смешанного лиганда и иона металла, координация с ионом металла происходит за счет неподеленной электронной пары азота аминогруппы.

Доказательство образования координационных комплексов методами электронной и ИКспектроскопии. В электронных спектрах поглощения нитрата меди и его смесей с ГА, представленных на рис. 1, при постоянных концентрациях соли металла и постоянной ионной силе, с ростом соотношения  $[L]_0:[M^{2+}]_0$  наблюдается увеличение интенсивности и смещение максимума полосы поглощения в длинноволновую область, что подтверждает координационное взаимодействие  $[Cu(H_2O)_6]^{2+}$  и ГА·HCl с образованием комплексов различного состава [17].



Рис. 1. Электронные спектры водного раствора Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 0,05 моль/л (1) и системы ГА·HCl - Cu<sup>2+</sup> при концентрациях иона Cu<sup>2+</sup> 0,05 моль/л, лиганда – 0,05 моль/л (2), 0,1 моль/л (3), 0,2 моль/л (4), 0,3 моль/л (5) (0,5 M NaClO<sub>4</sub>) Eig. 1. Electronic construction of

 $\begin{array}{l} \mbox{Fig. 1. Electronic spectra of $Cu(NO_3)_2$\cdot$3H_2O$ water solution of $0.05$ mol/l (1) and $GA$\cdot$HCl - $Cu^{2+}$ system at concentrations of $Cu^{2+}$ ion of $0.05$ mol/l, of ligand $-0.05$ mol/l (2), $0.1$ mol/l (3), $0.2$ mol/l (4), $0.3$ mol/l (5) (0.5 $M$ NaClO_4) $ \end{array}$ 

Можно полагать, что в исследуемой системе комплексообразование может осуществляться между ионами меди и атомами кислорода гидроксильных групп скелета ГА, поскольку атомы азота в NH<sub>3</sub><sup>+</sup> группе не могут участвовать в образовании связи с положительно заряженным ионом металла.

Влияние природы лиганда на координационное взаимодействие продемонстрировано на рис. 2. Наблюдалось не только смещение максимумов полос поглощения в коротковолновую область, но и усиление их интенсивности. Аналогичные данные были получены и для системы  $\Gamma A \cdot HCl - \Gamma A$  с ионами  $Co^{2+}$  и Ni<sup>2+</sup>, что может быть интерпретировано, как замещение в координационной сфере аквакомплекса ионов металлов на  $\Gamma A$  или его протонированную форму ( $\Gamma A \cdot HCl$ ), поскольку шестикоординационные аминокомплексы металлов поглощают при более коротких длинах волн, чем аквакомплексы.

Составы комплексов при взаимодействии глюкозамина с ионами  $\text{Co}^{2+}$  определяли методом Жоба-Остромысленского по зависимости приращения оптической плотности от значения мольной доли глюкозамина в смесях реагентов. Положение максимумов полученных зависимостей указывает на образование смешанных комплексов (ГА·HCl – ГА)·M<sup>2+</sup>, в которых отношение аминов к иону металла составляло 1:1 и 4:1.

Анализ зависимостей оптических плотностей от соотношения начальных концентраций реагентов в смесях ГА·HCl – ГА с солями меди и никеля показал, что в обоих случаях с глюкозамином образуется два типа комплексов, имеющих состав амин : ион металла как 2:1 и 4:1.



Рис. 2. Электронные спектры водного раствора Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O 0,03 моль/л (1) и системы ГА·HCl - ГА - Cu<sup>2+</sup> при рН 7,8 при концентрациях иона Cu<sup>2+</sup> 0,03 моль/л, лиганда – 0,03 моль/л (2), 0,06 моль/л (3), 0,09 моль/л (4), 0,12 моль/л (5), 0,15 моль/л (6) (0,5 M NaClO<sub>4</sub>)

Fig. 2. Electronic spectra of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O water solution of 0.03 mol/l (1) and GA·HCl – GA - Cu<sup>2+</sup> system at pH 7.8 at concentrations of Cu<sup>2+</sup> ion of 0.03 mol/l, of ligand – 0.03 mol/l (2), 0.06 mol/l (3), 0.09 mol/l (4), 0.12 mol/l (5), 0.15 mol/l (6) (0.5 M NaClO<sub>4</sub>)

В ИК спектрах продуктов из реакционных смесей системы ГА·HCl – ГА с ионами металлов (Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>) по сравнению со спектром данного лиганда наблюдаются значительные изменения (табл. 2, рис. 3). На рис. 3 эти изменения про-иллюстрированы на примере системы ГА·HCl –  $\Gamma A - Cd^{2+}$ .

### Таблица 2

Данные ИК спектров координационных соединений, выделенных из системы гидрохлорид глюкозамина – глюкозамин с ионами металлов *Table 2.* Data of IR spectra of coordination compounds allocated from glycosamine hydrochloride – glycol-

samine system with metal lons						
			Волновое число, v, см <sup>-1</sup>			
Сис- тема	M <sup>2+</sup>	ОН валент- ное	С-О (в спиртах)	С-О-С в цикле сахара	NH, деф.	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup> , деф.
ГА· HCl	-	3350- 3290 инт.	1093 1066 <u>1035</u> узк., инт.	1182 1003	1615 узк., инт 1540	1585 узк., инт
	-	3350- 3290 инт., шир.	1035инт.	1185 1140	1615 узк. 1540	1585 узк., сред.
ΓА·	Zn	3285 шир.	1030	1180 1140	1615 шир.	1590
HCl - ΓΑ	Ni	3290 шир.	1030	1180 1135	1620 шир.	1600
	Cu	3300 шир.	1025	1175 1130	1625 шир.	1590
	Cd	3410	1030	1180 1140	1620 шир. 1380 инт., сред.	-



 v, см<sup>-1</sup>

 Рис. 3. ИК спектры пленок системы ГА·HCl - ГА при рН 7,8

 (1) и продукта из реакции системы ГА·HCl - ГА с ионами Cd<sup>2+</sup>(2)

 Fig. 3. IR spectra of films of GA·HCL - GA system at pH 7.8 (1)

and a product from reaction of GA·HCL - GA system with  $Cd^{2+}$  ions (2)

На рис. 3 приведены ИК спектры пленок продукта из реакции системы ГА·HCl – ГА с ионами Cd<sup>2+</sup> и данного лиганда. Из сравнения полученных спектров видно, что полосы поглощения деформационных колебаний связей N-H и групп – OH, а также валентных колебаний связей С-O, C-O-C цикла существенно различаются, образуя в спектре продукта реакции недостаточно разрешенную структуру полос поглощения с исчезновением ряда максимумов полос поглощения. Аналогичные результаты наблюдаются и в спектре реакционных смесей данного лиганда с ионами Co<sup>2+</sup>.

Полосы поглощения валентных колебаний групп -<sup>+</sup>NH<sub>3</sub> практически полностью исчезли для реакций со всеми исследуемыми ионами металлов. Максимум широкой полосы поглощения валентных колебаний связей -OH при 3285 см<sup>-1</sup> в спектре системы ГА·HCl – ГА сместился в спектрах реакционных смесей с ионами металлов до различных значений, которые составили, например, для образцов из реакций с ионами Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> соответственно 3290 см<sup>-1</sup>, 3300 см<sup>-1</sup> и 3410 см<sup>-1</sup>.

В области деформационных колебаний связей N-H вместо хорошо разрешенных полос поглощения, наблюдаемых в спектре системы  $\Gamma A \cdot HCl - \Gamma A$  с максимумами при 1615 см<sup>-1</sup>, 1585 см<sup>-1</sup>, 1540см<sup>-1</sup>, в спектрах продуктов имеются широкие, не вполне разрешенные, полосы поглощения средней интенсивности с максимумами при 1625 см<sup>-1</sup>, 1590 см<sup>-1</sup> и 1620см<sup>-1</sup>, 1600 см<sup>-1</sup> соответственно для ионов Cu<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>.

В области деформационных колебаний групп -OH (максимум полосы поглощения в спектре частично протонированного гидрохлорида глюкозамина при 1035см<sup>-1</sup>) и валентных колебаний связей С-О, С-О-С цикла (максимумы при 1250 см<sup>-1</sup> и 1185 см<sup>-1</sup>, 1140 см<sup>-1</sup>) в спектрах реакционных смесей положения максимумов сдвигаются в коротковолновую область для всех полос поглощения с Cu<sup>2+</sup> на 10 см<sup>-1</sup> и для ряда полос поглощения в спектре реакционных смесей с Ni<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> на 5 см<sup>-1</sup>.

Приведенные данные ИК-спектроскопии подтверждают, что комплексообразование может осуществляться не только с участием атомов азота аминогрупп, но и атомов кислорода гидроксильных групп и углеводного кольца глюкозамина.

Полученные результаты крайне важны при рассмотрении биотрансформации ГА·HCl и взаимодействии ГА с биомишенями, содержащими ионы d-металлов. Кроме того, знание особенностей координирования ионами d-металлов ГА и его протонированной формы, может служить моделью получения новых биоматериалов с иммобилизованными ионами металлов на основе хитозана или моделью для изучения сорбционных процессов на поверхности хитозана.

Таким образом, нами установлено, что глюкозамин, полученный *in situ* при взаимодействии его гидрохлоридной соли с натрия гидроксидом при pH 7,8, образует в водном растворе координационные комплексы с ионами двухвалентных металлов – кобальта, никеля, цинка, кадмия и меди (данные электронных и ИК-спектров, pHметрии и кондуктометрии). Вероятно, что комплексообразование происходит по двум NH<sub>2</sub>группам. В отличие от этого, глюкозамин гидрохлорид образует комплексы только с ионами меди и цинка при участии амино-групп, атомов кислорода гидроксильных групп и углеродного скелета.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Sandy J.D., Gamett D., Thompson V., Verscharen C. // Biochem. 1998. V. 335. P. 59–66.
- Dodge G.R., Jimenez S.A. // Osteoarthr. Cartil. 2003. V. 11. P. 424–432.
- Хитин и хитозан. Получение, свойства и применение. Под ред. К.Г. Скрябина, Г.А. Вихоревой, В.П. Варламова. М.: Наука. 2002. 365 с.; Chitin and chitosan. Receiving, properties and application. Ed. K.G. Skryabin, G.A. Vikhoreva, V.P. Varlamov. M.: Nauka. 2002. 365 p. (in Russian).
- 4. Roberts G.A.F. Chitin Chemistry. 2nd ed. London: MacMillan. 1998. 386 p.
- Tokura S., Nishi N., Itoyama K., Shirai A., Nishimura S., Saiki I., Azuma I. Chitin derivatives with biomedical functions. Tokyo: Japan Chitin Society. 1994. 287 p.
- Bodek K.H., Kufelnicki A. // J. Appl. Polym. Science. 2005. V. 98. N 6. P. 2572–2577.
- Urbanska J., Kozlowski H., Delannoy A., Hennion J. // J. Anal. Chim. Acta. 1988. V. 207. N 1. P. 85-94.
- 8. Mecera G. // Inog. Chim. Acta. 1985. V. 107. N 1. P. 45-48.
- Алексеев Ю.Е., Гарновский А.Д., Жданов Ю.А. // Успехи химии. 1998. Т. 67. Вып. 8. С. 723-744;
   Alekseev Yu.E., Garnovskiy A.D., Zhdanov Yu.A. // Uspekhi khimii. 1998. V. 67. N 8. P. 723-744 (in Russian).
- Скоробогатова Е.В., Трактина Е.П., Гринвальд И.И., Померанцева Э.Г., Прохоров В.М. // Тез. докл. 9-ой Междунар. конф. «Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана». М.: ВНИРО. 2008. С. 99-102; Skorobogatova E.V., Traktina E.P., Grinvald I.I., Pomerantseva E.G., Prokhorov V.M. // Reports of 9<sup>th</sup> Int. Conf.

Кафедра нанотехнологии и биотехнологии

Modern propects in chitin and chitozane studies. M.: VNI-RO. 2008. P. 99-102 (in Russian).

- Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия. 1966. 975 с.;
   Sharlo G. Methods of analytical chemistry. Quantitative analysis of inorganic compounds. М.: Khimiya. 1966. 975 р.
- (in Russian).
  12. Арбатский А.П., Трактина Е.П., Смирнова Л.А. // ЖПХ. 2006. Т. 79. Вып. 2. С. 272-274; Arbatskiy A.P., Traktina E.P., Smirnova L.A. // Zhurn. Prikl. Khim. 2006. V. 79. N 2. P. 272-274 (in Russian).
- Скоробогатова Е.В., Трактина Е.П., Гринвальд И.И., Арбатский А.П., Карташов В.Р. // ЖПХ. 2008. Т. 81. Вып. 4. С. 672-677;
   Skorobogatova E.V., Traktina E.P., Grinvald I.I., Arbatsky A.P., Kartashov V.R. // Zhurn. Prikl. Khim. 2008. V. 81. N 4. P. 672-677 (in Russian).
- Нудьга Л.А., Плиско Е.А., Данилов С.Н. // ЖОХ. 1973. Т. 43. Вып. 12. С. 2752-2756;
  Nudga L.A., Plisko E.A., Danilov S. N. // Zhurn. Obsh. Khim. 1973. V. 43. N 12. P. 2752-2756 (in Russian).
- 15. Останина Е.С. Технология переработки восковой моли, изучение противотуберкулезных свойств хитозана и взаимодействия с липолитическими ферментами. Дис.... к.б.н. Щелково: РАН. Центр «Биоинженерия». 2007. 142 с.; Ostanina E.S. Technology of a wax moth processing, studying of antitubercular chitosan properties and interactions with ipolytic enzymes. Dissertation for candidate degree on biological sciences. Shelkovo: RAS. Bioinzheneriya center. 2007. 142 p. (in Russian).
- Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская С.М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат. 1979. 197 с.; Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya S.M. Hydrolysis of metals ions in diluted solutions. М.: Atomizdat. 1979. 197 p. (in Russian).
- Ливер Э. Электронные спектры неорганических соединений. М.: Мир. 1967. Ч. 2. 443 с.;
   Liver E. Electronic spectra of inorganic compounds. М.: Mir. 1967. P. 2. 443 p. (in Russian).

### Н.С. Борисова\*, Г.Г. Кутлугильдина\*, Ю.С. Зимин\*, А.Р. Гимадиева\*\*, А.Г. Мустафин\*\*\*

### ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ АРАБИНОГАЛАКТАНА И ЕГО КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С УРАЦИЛАМИ

(\*Башкирский государственный университет, \*\*Институт органической химии УНЦ РАН) e-mail: NSGuskova@rambler.ru

На основании изучения кинетики окислительной деструкции арабиногалактана подобраны условия для получения окисленной фракции полисахарида со средней молекулярной массой ~25 кДа. Изучено комплексообразование полученной фракции арабиногалактана с урацилом и его производными в водной среде: установлен состав комплексных соединений, определены их константы устойчивости. На примере комплекса окисленной фракции арабиногалактана с 6-метилурацилом изучена температурная зависимость констант устойчивости и определены термодинамические параметры комплексообразования.

Ключевые слова: арабиногалактан, окислительная деструкция, окисленная фракция арабиногалактана, комплексообразование, урацил и его производные, константы устойчивости, термодинамические параметры

#### ВВЕДЕНИЕ

Многолетние исследования растительного полисахарида арабиногалактана (АГ) показывают, что он обладает не только ценными физикохимическими свойствами (высокая мембранотропность, растворимость в воде, низкая вязкость, отсутствие токсичности), но и высокой фармакологической активностью (иммуномодулирующей, гепатопротекторной, гастропротекторной, пребиотической и др.), что позволило использовать данный биополимер в качестве самостоятельного лечебно-профилактического средства [1, 2]. Дополнительный интерес к арабиногалактану обусловлен возможностью использования исходного полисахарида или его окисленных фракций в качестве полимерных подложек при создании новых лекарственных форм с контролируемым высвобождением фармакологически активных веществ.

Известно [2], что главная цепь макромолекулы АГ состоит из звеньев галактозы, соединенных β-(1→3) гликозидными связями, а боковые цепи – из галактозы и арабинозы, связанных β-(1-6) связями. Каждое галактозное звено основной цепи содержит две, а концевые звенья и звенья боковых цепей – три незамещенные гидроксильные группы, которые потенциально способны участвовать в химических реакциях. Однако введение в молекулу полисахарида активных функциональных (например, карбоксильных) групп путем окислительной модификации позволит повысить его реакционную и комплексообразующую способность. В связи с вышеизложенным целью настоящей работы явилось изучение комплексообразования урацилов с природным арабиногалактаном и его окисленной фракцией, полученной путем озонированного окисления исходного полисахарида.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования выбраны арабиногалактан древесины лиственницы Сибирской с молекулярной массой 38.5 килоДальтон (кДа) ([ $\eta$ ] = 0.040 дл/г, 25 ± 1°С) и урацил с рядом его производных (5-фторурацил, 6-метилурацил, 5-амино-6-метилурацил, 5-бром-6-метилурацил, 5гидрокси-6-метилурацил, 5-нитро-6метилурацил). Растворителем служила свежеперегнанная бидистиллированная вода.

Модифицирование арабиногалактана проводили путем барботажа озон-кислородной смеси со скоростью  $Vo_{3+}o_2 = 6$  л/час через водные растворы полисахарида. Концентрация озона в газовой смеси составляла 1-2 об. %. Реакцию проводили в стеклянном термостатируемом реакторе барботажного типа при температуре 90°С. По окончании реакции окисленные фракции арабиногалактана выделяли осаждением ацетоном при соотношении объемов реакционной смеси и ацетона 1:2. Концентрацию карбоксильных групп определяли потенциометрическим титрованием. Характеристическую вязкость водных растворов АГ и его окисленных фракций измеряли на вискозиметре Уббелоде с висячим уровнем.

Комплексообразование исходного арабиногалактана и его окисленной фракции с ураци-

лом и его производными изучали спектрофотометрическим методом при  $\lambda$ , отвечающих поглощению урацилов (200-220 и 255-275 нм). Концентрацию полисахарида рассчитывали в единицах «моль/л» (на элементарное моносахаридное звено). Комплексные соединения получали при комнатной температуре в равновесных условиях при низких концентрациях исходных реагентов ( $10^{-5} \div 10^{-4}$  моль/л) в водных растворах. УФ-спектры снимали на спектрофотометре UV-2401 PC фирмы «Shimadzu» в кварцевых кюветах толщиной 1 см относительно воды.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Окислительная деструкция арабиногалактана. Ранее [3] было установлено, что растворенный в воде природный арабиногалактан не подвергается окислительным превращениям при нагревании до 90°С. Однако добавление озонкислородной смеси к водному раствору АГ приводит к окислению полисахарида, о чем свидетельствует существенное увеличение концентрации карбоксильных (-СООН) групп в растворе (рис. 1).



Рис. 1. Кинетика накопления карбоксильных групп (1) и изменения характеристической вязкости (2) водного раствора арабиногалактана; 90°С, [АГ]<sub>0</sub> = 10 % масс., V(O<sub>3</sub>+O<sub>2</sub>) = 6 л/ч

Fig. 1. Kinetics of accumulation of carboxyl groups (1) and changing the characteristic viscosity (2) of aqueous arabino-galactan solution;  $90^{\circ}$ C,  $[AG]_0 = 10 \%$  mass.,  $V(O_3+O_2) = 6 l/h$ 

Установлено, что окисление арабиногалактана сопровождается деструкцией его макромолекул. Подтверждением этого является уменьшение (рис. 1) характеристической вязкости ([η]), а следовательно, и молекулярной массы (М) биополимера, по мере увеличения продолжительности окисления АГ озон-кислородной смесью.

Для оценки молекулярных масс окисленных фракций арабиногалактана использовали данные [4], в которой методом дробного осаждения было выделено несколько фракций АГ. Автор[4] для определения молекулярных масс фракционированных образцов использовал сочетание методов скоростной седиментации и вискозиметрии. Обработка полученных в [4] результатов позволила установить, что между  $lg[\eta]$  и lgM всех выделенных фракций АГ наблюдается удовлетворительная корреляция:  $lg[\eta]=(-8.4\pm1.7)+(1.5\pm0.3)$ ·lgM (коэффициент корреляции r = 0.985), которая в дальнейшем была использована нами для получения оценочных значений молекулярных масс высаживаемых ацетоном (см. экспериментальную часть) окисленных фракций полисахарида.

На основании изучения кинетики окислительных превращений арабиногалактана (рис. 1) подобраны условия для получения окисленной фракции АГ со средней молекулярной массой ~25 кДа (90°С, [АГ]<sub>0</sub>=10% масс., Vo<sub>3+</sub>o<sub>2</sub>=6 л/час, t=2 ч), которую использовали далее для изучения ее комплексообразования с урацилами.

Взаимодействие природного арабиногалактана и его окисленной фракции с урацилами. Из [4,5] известно, что арабиногалактан и продукты его окислительной модификации способны образовать комплексные соединения с фармакологически значимыми аминосодержащими соедикислотой, 4-аминосалициловой 5нениями: аминосалициловой кислотой и гидразидом изоникотиновой кислоты. В этой связи большой интерес вызывает комплексообразование арабиногалактана и его окисленной фракции с урацилами, обладающими широким спектром фармакологической активности: противовоспалительной, противовирусной, противогрибковой, антигипоксической, иммуномодулирующей и др. [6].

Нами установлено, что добавление исходного (неокисленного) арабиногалактана к водным растворам урацила и его производных (ПУ) не приводит к изменениям, наблюдаемым в УФспектрах. В то же время введение в водные растворы урацилов окисленной фракции арабиногалактана (АГ<sub>окисл</sub>), содержащей в своем составе карбоксильные группы, приводит к гипсохромным сдвигам максимумов поглощения и увеличению интенсивностей полос поглощения ПУ. Эти данные можно рассматривать как результат межмолекулярных взаимодействий в реакционной системе «АГ<sub>окисл</sub>+ПУ», приводящих к образованию комплексных соединений.

Другим доказательством комплексообразования окисленной фракции арабиногалактана с урацилами являются изомолярные диаграммы и кривые насыщения (рис. 2), полученные методом изомолярных серий и методом молярных отношений [7].



Рис. 2. Изомолярная диаграмма (1) ([ $A\Gamma_{\text{окисл}}$ ] + [6-МУ] =  $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и кривая насыщения (2) ([ $A\Gamma_{\text{окисл}}$ ] =  $2 \cdot 10-5$  моль/л, [6-МУ] = ( $0.2 \div 8.0$ ) $\cdot 10^{-5}$  моль/л) для комплекса окисленной

фракции арабиногалактана с 6-метилурацилом; 22°C Fig. 2. The isomolecular diagram (1) ([AG<sub>ox</sub>] + [6-MU] =  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l) and saturation curve (2) ([AG<sub>ox</sub>] =  $2 \cdot 10^{-5}$  mol/l, [6-MU] = (0.2 ÷ 8.0)· $10^{-5}$  mol/l) for complex of oxidized arabinogalactan with 6-methyluracil; 22°C

Из рис. 2 видно, что для первого (кр. 1) и второго (кр. 2) метода при увеличении концентрации оптически активного вещества (в данной работе, 6-метилурацила (6-МУ)) при изучении зависимостей  $\Delta A=f([6-MY]/([A\Gamma_{окисл}]+[6-MY]))$  и  $\Delta A=f([6-MY]/[A\Gamma_{окисл}])$  ( $\Delta A$  – изменение оптической плотности при добавлении  $A\Gamma_{окисл}$  к водным растворам 6-МУ) наблюдаются максимумы. Эти факты могут свидетельствовать о взаимодействиях между окисленной фракцией арабиногалактана и урацилами, т.к. в противном случае указанные зависимости имели бы линейный характер.

Определение состава комплексных соединений. Для определения состава комплексов использовали спектральные методы исследования. Изомолярная диаграмма (рис. 2), полученная для реакционной системы «окисленная фракция арабиногалактана+6-метилурацил», имеет максимум изменения оптической плотности ( $\Delta A$ ) при соотношении изомолярных концентраций растворов равном 0.5, что свидетельствует о составе 1:1 образующегося комплексного соединения. Графическая зависимость  $\Delta A$  от соотношения концентраций 6-МУ и  $A\Gamma_{окисл}$  (рис. 2) также указывает на присутствие в растворе комплекса состава 1:1.

Экспериментальные зависимости, полученные для окисленной фракции арабиногалактана с другими изученными нами урацилами, оказались аналогичны представленным на рис. 2, что также свидетельствует об образовании комплексных соединений состава 1:1, т.е. на одну карбоксильную группу окисленного полисахарида приходится одна молекула урацила или его производного. Установлено, что варьирование температуры в пределах от 296 до 323 К не изменяет состава образующихся комплексов. При комнатной и более высоких температурах в разбавленных водных растворах арабиногалактан образует с урацилами комплексные соединения состава 1:1.

Определение устойчивости комплексных соединений. С помощью метода молярных отношений [7] рассчитаны константы устойчивости (К) комплексов окисленной фракции арабиногалактана с урацилами (табл. 1).

Таблица 1

Константы у	стойчивости	комплексных	соединений,
образованны	ах окисленной	і фракцией ар	абиногалак-
	тана и урац	илами, 22°С	

*Table 1.* Stability constants for complexes formed with the oxidized fraction of arabinogalactan and uracils, 22°C

Урацил и его производные	К•10 <sup>-4</sup> , л/моль
урацил	$3.4 \pm 0.4$
5-фторурацил	$1.2 \pm 0.2$
6-метилурацил	$4.3 \pm 0.4$
5-амино-6-метилурацил	$4.1 \pm 0.5$
5-бром-6-метилурацил	$3.3 \pm 0.3$
5-гидрокси-6-метилурацил	$4.9 \pm 0.6$
5-нитро-6-метилурацил	$2.2 \pm 0.3$

Из табл. 1 видно, что устойчивость образующихся комплексных соединений зависит от строения урацилов. При этом более высокие значения К наблюдаются для 6-метилурацилов, имеющих электронодонорные заместители в пятом положении урацильного кольца. Установлено, что константы равновесия для комплексов 6метилурацила и ряда его замещенных с АГокисл удовлетворительно описываются уравнением Гаммета (рис. 3). Исключение, как видно из рис. 3, составляет 5-амино-6-метилурацил, для которого, вероятно, реализуется иной способ взаимодействия (за счет NH<sub>2</sub>-группы). Отрицательный наклон прямой свидетельствует о том, что электронодонорные заместители, помещенные в пятое положение 6-метилурацила, повышают устойчивость его комплексов с окисленной фракцией арабиногалактана.

Следует отметить, что аналогичные корреляционные зависимости ранее [7] обнаружены для комплексных соединений, образованных яблочным пектином (ЯП), его окисленной фракцией (ЯП<sub>окисл</sub>) и рядом замещенных 6-метилурацила. Приведенные данные свидетельствуют о том, что комплексообразование урацилов с изученными биополимерами (ЯП, ЯП<sub>окисл</sub>, АГ<sub>окисл</sub>) протекает по одному и тому же механизму, который реализуется, скорее всего, за счет карбоксильных групп полисахаридов. Об этом свидетельствует и тот факт,

что добавление исходного арабиногалактана, не содержащего СООН-групп, к водным растворам урацилов не приводит к изменениям картины УФспектров, а следовательно, к образованию комплексных соединений.



Рис. 3. Корреляционная зависимость констант устойчивости комплексов, образованных окисленной фракцией арабиногалактана и рядом замещенных 6-метилурацила, с σ-константами Гаммета; 22°С

Fig. 3. The correlation dependence of stability constants for the complexes formed by oxidized fraction of arabinogalactan and series of 6-methyluracil derivatives with  $\sigma$ -constants of Gammet, 22°C

Определение термодинамических параметров комплексообразования. В рамках настоящей работы изучено влияние температуры на устойчивость комплексных соединений. Исследования выполнены в интервале температур 295÷323 К на примере комплекса, образованного окисленной фракцией арабиногалактана и 6-метилурацилом.

Значения констант устойчивости комплексного соединения АГ<sub>окисл</sub>…6-МУ при изученных температурах приведены в табл. 2. Устойчивость данного комплекса с ростом температуры падает.

Таблица 2

Температурная зависимость констант устойчивости комплексов окисленной фракции арабиногалактана с 6-метилурацилом; 295÷323 К

*Table 2.* The temperature dependence of stability constants for complexes of oxidized fraction of arabinogalactan with 6-methyluracil: 295÷323 K

lucturi with 0 m	(iny full acity 2) 5 · 0 20 10
Т, К	К•10 <sup>-4</sup> , л/моль
295	$4.3 \pm 0.4$
303	$3.8 \pm 0.2$
313	$3.2 \pm 0.3$
323	$2.7 \pm 0.2$

Данные табл. 2 использованы для расчета термодинамических параметров реакции окисленной фракцией арабиногалактана с 6-метилурацилом, значения которых представлены в табл. 3. Полученные результаты подтверждают, что процесс комплексообразования является самопроизвольным.

Таблица 3

Термодинамические параметры реакции комплексообразования окисленной фракции арабиногалактана с 6-метилурацилом

Table 3. Thermodynamic parameters of the complex formation reaction for oxidized fraction of arabinogalactan with 6-methyluracil

J	
Термодинамические параметры	Значения
$\Delta \mathrm{H}$ , кДж/моль	(-31 ± 4)
ΔS, Дж/моль•К	$(-12 \pm 2)$
ΔG (295 K), кДж/моль	$(-27 \pm 3)$

### выводы

В настоящей работе изучена кинетика окислительной (под действием озон-кислородной смеси) деструкции арабиногалактана, позволившая подобрать условия для получения окисленной фракции полисахарида со средней молекулярной массой ~25 кДа. Исследовано взаимодействие исходного АГ и его окисленной фракции с урацилом и его производными. Установлено, что комплексные соединения с урацилами образует только окисленная фракция арабиногалактана; определены состав и константы устойчивости образующихся комплексов. На примере комплекса АГ<sub>окисл</sub> с 6-МУ изучена температурная зависимость констант устойчивости и определены термодинамические параметры комплексообразования.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 14-03-97026 р\_поволжье\_а) и проекта (код проекта: 1007, 2014 г.), выполняемого вузом в рамках государственного задания Минобрнауки РФ.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Арифходжаев А.О. // Химия природ. соединений. 2000. № 3. С. 185-197;

Arifkhodzhaev A.O. // Khim. Prirod. Soed. 2000. N 3. P. 185-197 (in Russian).

- Медведева Е.Н., Бабкин В.А., Остроухова Л.А. // Хвойные бореал. зоны. 2003. № 1. С. 100-108; Medvedeva E.N., Babkin V.A., Ostroukhova L.A. // Khvoiynye boreal. Zony. 2003. N 1. Р. 100-108 (in Russian).
- Тимербаева Г.Р., Зимин Ю.С., Борисов И.М., Монаков Ю.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 2. С. 95-99;
   Timerbaeva G.R., Zimin Yu.S., Borisov I.M., Monakov Yu.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 2. P. 95-99 (in Russian).
- Бадыкова Л.А. Взаимодействие арабиногалактана Сибирской лиственницы с 5-аминосалициловой кислотой, 4-аминосалициловой кислотой и гидразидом изоникати-

новой кислоты. Дисс. ... к.х.н. Уфа: ИОХ УНЦ РАН. 2007. 130 с.;

**Badykova L.A.** The interaction of Siberian larch arabinogalactan with a 5-aminosalicylic acid, 4-amino-salicylic acid and hydrazide of isonicotinic acid. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ufa. IOC USC RAS. 2007. 130 p. (in Russian).

- Мударисова Р.Х., Бадыкова Л.А., Макара Н.С., Бабкин В.А., Монаков Ю.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 12. С. 69-72; Mudarisova R.H., Badykova L.A., Makara N.S., Babkin V.A., Monakov Yu.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 12. P. 69-72 (in Russian).
- Камилов Ф.Х., Лазарева Д.Н., Плечев В.В. Пиримидины и их применение в медицине. Уфа: Изд. БГМИ. 1992. 159 с.;

Кафедра физической химии и химической экологии

Kamilov F.Kh., Lazareva D.N., Plechev V.V. Pyrimidines and their use in medicine. Ufa: Izd. BSMI. 1992. 159 p.

- Бек М., Надыпал И. Исследования комплексообразования новейшими методами. М.: Мир. 1989. 413 с.;
   Bek M., Nadypal I. Studies of complex formation with the latest techniques. М.: Mir. 1989. 413 р.
- Борисова Н.С., Королева И.П., Зимин Ю.С., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 3. С. 46-50;
   Borisova N.S., Koroleva I.P., Zimin Yu.S., Gimadieva A.R., Mustafin A.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 3. P. 46-50 (in Russian).

УДК 539.264:677.03

# А.Е. Завадский\*, С.Ю. Вавилова\*\*, Н.П. Пророкова\*\*

### РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ БИМОДАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ КРИСТАЛЛИТОВ В ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НИТЯХ

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

Разработана методика рентгенографического анализа содержания кристаллитов с- и а\*-осевой ориентации в полипропиленовых комплексных нитях (ПКН). Установлено, что повышение степени фильерного вытягивания нитей с 1400% до 16300% существенно снижает возможность формирования а\*-ориентированных ламелей, в которых молекулярные цепи направлены поперек оси филаментов.

**Ключевые слова:** полипропилен, комплексные нити, рентгеноструктурный анализ, текстура, кристаллиты, бимодальная структура

В процессе формования изделий из расплава изотактического полипропилена кристаллизация полимера может протекать с образованием бимодальной структуры [1-4], обусловленной присутствием взаимно связанных ламелярных кристаллитов *с*- и *а*\*-осевой ориентации (молекулярные цепи в элементарной ячейке направлены, соответственно, вдоль и поперек направления деформирования). Такое строение полимера должно оказывать существенное влияние на физикомеханические свойства материалов на основе полипропилена, в частности, комплексных нитей (ПКН). Необходимо отметить, что количественные данные о влиянии условий формования ПКН на формирование бимодальной кристаллической структуры полипропилена практически отсутствуют. В связи с этим, цель работы заключалась в разработке методики рентгенографической оценки соотношения *с*- и *а*\*-ориентированных кристаллитов в полипропиленовых нитях.

Рентгеноструктурный анализ ПКН осуществляли с использованием дифрактометра ДРОН-3. Применяли излучение СиК<sub> $\alpha$ </sub>, выделенное Ni фильтром. Съемку осуществляли по схеме «на прохождение» в диапазоне углов дифракции  $2\theta = 10 - 30^{\circ}$ при одновременном повороте образца и детектора излучения.

Для более детального изучения текстуры объектов применяли специальную ячейку, обеспечивающую формирование плоского образца из параллельно уложенных нитей [5, 6], и гониометрическую приставку, позволяющую осуществлять их регулируемый поворот. Экваториальное и меридиональное рассеяние исследовали, соответственно, при вертикальном и горизонтальном расположении нитей, а радиальную (азимутальную) дифракцию – при 45°-ном наклоне осей нитей от вертикали.

Для анализа сферически симметричного рассеяния рентгеновских лучей полипропиленом использовали измельченные гранулы исходного полимера. При этом применяли плоскую ячейку с окнами из ПЭТФ пленки толщиной 5 мкм и вкладыш, в который засыпали порошок.

В качестве объектов исследования использовали полипропиленовые нити различной линейной плотности, которые получали на лабораторном стенде СФПВ-1 [7], оснащенном экструдером, расплавопроводом, фильерой и приемным устройством. В процессе эксперимента регулировались скорости подачи расплава (1 – 5 м/мин) и приемного устройства (80 – 200 м/мин). Температура формования составляла 236°С. В качестве сырья для получения нитей использовали гранулированный изотактический полипропилен марки «Каплен» 01130 (Московский НПЗ).

Кажущуюся фильерную вытяжку ( $\Phi_{\kappa}$ ) нитей рассчитывали согласно работе [8], а их линейную плотность (*T*) определяли по ГОСТ 6611.1-73. Относительное разрывное удлинение ( $\varepsilon_p$ ) ПКН определяли с использованием разрывной машины 2099Р-5 при скорости растяжения нити 250 мм/мин и рабочей длине образца 100 мм.

Характеристики исследуемых нитей приведены в табл. 1.

Таблица 1 Характеристики свежесформованных ПКН Table 1. Characteristics of freshly formed PCT

$arPsi_{ ext{ iny K}},$ %	Т, текс	ε <sub>p</sub> , %
1400	250	516
2400	150	494
6700	55	382
16300	23	320

Рентгенодифрактограмма порошкового образца полимера, представленная на рис. 1, характеризуется наличием рефлексов при углах  $2\theta = 14,1^{\circ}, 16,9^{\circ}, 18,65^{\circ}, 21,2^{\circ}, 21,8^{\circ}, обусловленных отражением от кристаллографических плоскостей (110), (040), (130), (111), (041)/(-131) элементарной ячейки моноклинной а модификации изотактического ПП с параметрами:$ *a*=0,665 нм,*b*=2,096 нм,*c*=0,650 нм, β=99,33° [9,10]. Необхо-

димо также отметить присутствие слабых дифракционных максимумов при  $2\theta = 25,6^{\circ}$  и 28,4° от плоскостей (060) и (220).



Рис. 1. Рентгенодифрактограмма порошка изотактического полипропилена

Fig. 1. X-ray diffraction pattern of isotactic PP powder

Кривые интенсивности экваториального, меридионального и азимутального рассеяния рентгеновских лучей свежесформованными полипропиленовыми нитями линейной плотности 250 текс, полученными при минимальном фильерном вытягивании (табл. 1), представлены на рис. 2.



Рис. 2. Кривые экваториального (*a*), азимутального (б) и меридионального (в) рассеяния рентгеновских лучей ПКН линейной плотности 250 текс

Fig. 2. Equatorial (*a*), azimuthal (*δ*) and meridional (*в*) scattering curves of X-rays by PCT of linear density of 250 tex

Наличие на экваториальной кривой (рис. 2*a*) рефлексов 110, 040, 130 свидетельствует о присутствии в нитях кристаллитов *с*-осевой ориентации, для которых оси *с* элементарных ячеек направлены по оси волокон [3].

Незначительное влияние интенсивного экваториального рефлекса 040 при  $2\theta = 16.9^{\circ}$  на картину азимутального рассеяния (рис. 26) указывает на существенное текстурирование нитей, характеризующееся высокой ориентацией кристаллитных образований, уже при 1400%-ной фильерной вытяжке. Количественная оценка среднего угла разориентации кристаллитов полимера  $\alpha_{cp}$  по отношению к оси волокон показала, что указанный параметр составляет всего 15° (табл. 2) при коэффициенте вариации ( $k_{вар}$ ) данных 3,0%. При этом  $\alpha_{cp}$  оценивали, согласно [6], по азимутальному профилю интенсивности рефлекса 040.

Таблица 2

Средние углы разориентации кристаллитов для ПКН различной линейной плотности *Table 2.* Average misalignment angle of crystallites for PCT of various linear densities

<i>Т</i> , текс	α <sub>ср</sub> , град
250	15,0
150	14,8
55	14,3
23	13,5
k <sub>вар</sub> , %	3,0

Необходимо отметить наличие азимутального рефлекса при 20=18,65°, являющегося характерным признаком присутствия в деформированном полипропилене кристаллитов  $a^*$ -осевой ориентации и обусловленного отражением от плоскостей (130) элементарной ячейки [3,4]. Для указанных кристаллитов характерна также дифракция плоскостями (040) в экваториальном направлении и плоскостями (110) между меридианом и азимутом [3], что подтверждается максимумом при 2 $\theta$  = 14,1° на кривой азимутального рассеяния (рис. 26).

При переходе от азимута к меридиану (рис. 2*в*) наблюдается исчезновение рефлексов в диапазоне углов 2 $\theta$  от 160 до 20° и проявляется максимум при 2 $\theta$  = 13,85°. Обычно дифракцию в данной области объясняют отражением от плоскостей (110) *а*\*-ориентированных кристаллитов [2,3], но угловое положение меридионального рефлекса не позволяет считать это единственной причиной [11, 12].

Таким образом, при формовании ПКН кристаллизация полимера протекает с образованием ярко выраженной бимодальной структуры, характеризующейся наличием не только основных ламелей *с*-осевой ориентации, но и «дочерних»  $a^*$ -ориентированных кристаллитов. В связи с этим, важно оценить влияние степени фильерного вытягивания полипропиленовых нитей на формирование бимодальной структуры кристаллитов.

Кривые интенсивности экваториального, азимутального и меридионального рассеяния для

исследуемых полипропиленовых нитей минимальной линейной плотности (23 текс) представлены на рис. 3.



Рис. 3. Кривые экваториального (*a*), азимутального (б) и меридионального (в) рассеяния рентгеновских лучей ПКН линейной плотности 23 текс

Fig. 3. Equatorial (a), azimuthal (δ) and meridional (в) scattering curves of X-rays by PCT of linear density of 23 tex

Анализ среднего угла разориентации кристаллитов полимера для указанных нитей показал, что  $\alpha_{cp}$  составляет 13,5°, то есть практически не изменяется при увеличении степени фильерного вытягивания полипропиленовых нитей с 1400 до 16300 % (табл. 2).

Обращает на себя внимание значительный рост интенсивности экваториального рефлекса 110 при 2 $\theta$  = 14,1° относительно интенсивности экваториального рефлекса 040 при 20 = 16,9° при переходе от нитей 250 текс к нитям 23 текс (рис. 2а и 3а). Данное явление должно быть связано с повышением возможности образования основных ламелей с-осевой ориентации при увеличении степени вытягивания ПКН. При этом растет вклад рассеяния плоскостями (110) элементарных ячеек в экваториальном направлении и, как следствие, интенсивность максимума при  $2\theta = 14,1^{\circ}$ , а интенсивность рефлекса 040, определяемая обеими компонентами бимодальной структуры нитей, зависит только от содержания кристаллической фазы полимера и служит своеобразным внутренним стандартом.

С целью оценки влияния условий формования ПКН на содержание *с*-ориентированных кристаллитов для нитей различной линейной плотности рассчитано соотношение  $I_{110}/I_{040}$  интен-

сивностей экваториальных рефлексов 110 и 040 (табл. 3), определенных согласно рис. 2*a* и рис. 3*a*.

Полученные результаты показывают, что с повышением степени фильерного вытягивания идет рост параметра  $I_{110}/I_{040}$ , свидетельствующий об увеличении содержания основных ламелей *с*осевой ориентации.

Расчет показал также, что соотношение интенсивностей экваториальных рефлексов  $I_{110}/I_{130}$ (табл. 3), характерных для *с*-ориентированных ламелей, не изменяется при уменьшении линейной плотности ПКН. Данное обстоятельство свидетельствует об отсутствии влияния условий фильерного вытягивания нитей на формирование поперечной структуры (перпендикулярно оси филаментов) кристаллитов *с*-осевой ориентации, образованных сложенными цепями.

#### Таблица З

Соотношение интенсивностей основных экваториальных рефлексов для ПКН, сформованных в различных условиях *Table 3.* Ratio of intensities of main equatorial reflexes

for PCT formed under various conditions

T TOKO	$I_{110}/I_{040}$ ,	$I_{110}/I_{130}$ ,
I, ICKC	отн.ед.	отн.ед.
250	0,71	1,53
150	0,75	1,55
55	0,99	1,56
23	1,19	1,55
k <sub>вар</sub> , %	3,0	)

При переходе от кривой экваториального рассеяния (рис. 3a) к кривой азимутальной дифракции (рис.  $3\delta$ ) для ПКН линейной плотности 23 текс рефлекс 110 при  $2\theta = 14,1^{\circ}$ , характеризующий присутствие в волокнах  $a^*$ -ориентированных кристаллитов, практически не проявляется. Кроме этого, необходимо отметить наличие лишь слабого дифракционного максимума при  $2\theta = 18,65^{\circ}$  от плоскостей (130) кристаллитов  $a^*$ -осевой ориентации (рис.  $3\delta$ ), что свидетельствует о низком содержании последних.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что для количественного анализа содержания кристаллитов *c*- и *a*\*-осевой ориентации в ПКН наиболее удобно использование интенсивностей рефлексов 130, соответственно, на экваторе и азимуте (рис. 2, 3). При этом сумма интенсивностей указанных рефлексов пропорциональна содержанию кристаллической фазы. Тогда для расчета содержания *a*\*-ориентированных кристаллитов ( $C_a$ ) можно использовать уравнение

$$C_a = \frac{I_{130,a}}{I_{130,c} + I_{130,a}} \cdot 100, \%, \qquad (1)$$

где  $I_{130,c}$  и  $I_{130,a}$  – соответственно интенсивности рефлексов 130 на экваторе и азимуте, определенные согласно рис. 2 и рис. 3.

Расчет в соответствии с уравнением (1) показал, что содержание кристаллитов  $a^*$ -осевой ориентации в кристаллической фазе ПКН с уменьшением их линейной плотности от 250 до 23 текс падает с 21,3 % до 2,7 % (табл. 4). Полученные результаты согласуются с данными о том, что доля таких кристаллитов в полимере при скоростях формования ПП нитей 80 м/мин и выше не превышает 2-3 % [4].

Таблица 4

Содержание кристаллитов а*-осевой ориентации	
для свежесформованных ПКН различной линейной	
плотности	

Table 4.	Content of crystallites of <i>a</i> *-axis orientation for
	PCT of various linear density

<i>Т</i> , текс	$C_a$ , %		
250	21,3		
150	17,1		
55	7,3		
23	2,7		
k <sub>вар</sub> , %	2,0		

Таким образом, повышение степени фильерного вытягивания ПКН с 1400 % до 16300 % и, как следствие, значительное увеличение одноосной деформации расплава, существенно снижает возможность формирования *a*\*-ориентированных ламелей, образованных сложенными цепями, в процессе затвердевания и кристаллизации полимера. Указанное обстоятельство позволяет объяснить некоторое падение относительного разрывного удлинения нитей с увеличением вытяжки (табл. 1).

Необходимо отметить сохранение интенсивного меридионального рефлекса при  $2\theta = 13,85^{\circ}$  для нитей линейной плотности 23 текс (рис. 3e). Низкое содержание при этом ламелей  $a^*$ осевой ориентации (табл. 4) не позволяет объяснить данный максимум отражением от плоскостей (110) указанных образований. Следовательно, меридиональный рефлекс характеризует продольную организацию *с*-ориентированных кристаллитов полимера, что согласуется с выводами, сделанными ранее [11, 12].

Для количественной оценки влияния условий формования ПКН на формирование надмолекулярной структуры полимера рассчитано соотношение интенсивностей меридионального рефлекса при  $2\theta = 13,85^{\circ}$  и экваториального рефлекса 040, являющегося внутренним стандартом, для нитей различной линейной плотности (табл. 5).

#### Таблица 5

Соотношение интенсивностей меридионального и экваториального рефлексов для ПКН, сформованных в различных условиях

*Table 5.* Ratio of intensities of the meridional and equatorial reflexes for PCT formed under various conditions

Т, текс	$I_{\rm мер}/I_{040}$ , отн.ед.		
250	0,66		
150	0,59		
55	0,48		
23	0,35		
k <sub>вар</sub> , %	3,0		

Полученные результаты показывают, что уменьшение линейной плотности нитей с 250 до 23 текс на стадии формования приводит к снижению параметра  $I_{\text{мер}}/I_{040}$  с 0,66 до 0,35. Указанное обстоятельство должно быть связано с уменьшением влияния а\*-ориентированных кристаллитов на картину меридионального рассеяния. Сохранение при этом высокого уровня интенсивности меридионального рефлекса и неизменность соотношения интенсивностей экваториальных рефлексов  $I_{110}/I_{130}$  (табл. 3) свидетельствуют о том, что даже в указанных условиях кристаллизация полимера протекает с формированием продольной и поперечной организации кристаллитов, характерной для с-ориентированных ламелей, образованных сложенными цепями.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-12065 офи\_м) с использованием оборудования Центра коллективного пользования Ивановского государственного химико-технологического университета.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. White J.L., Choi D.D. Polyolefins: Processing, Structure Development, and Properties. Munich: Hanser. 2005. 271 p.
- 2. **Samuels R.J.** Structured polymer properties. N. Y.: Wiley. 1974. 251 p.
- Fujiyama M., Wakino T., Kawasaki Y. J. // Appl. Polym. Sci. 1988. V. 35. P. 29.
- 4. Kolb R., Seifert S., Stribeck N., Zachmann H.G. // Polymer. 2000. V. 41. P. 1497.
- Завадский А.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 3. С. 90-92;
   Zavadskiy A.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 3. P. 90-92 (in Russian).
- Завадский А.Е. // Хим. волокна. 2011. № 3. С. 66-68;
   Zavadskiy А.Е. // Khimicheskie volokna. 2011. N 3. Р. 66-68 (in Russian).
- Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П., Пикалов А.П. // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. 2011. Т. 12. № 2. С. 17-20;
   Vavilova S.Yu., Prorokova N.P., Pikalov A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tekhnol. Legk. Prom. 2011. V. 12.
- N. 2. Р. 17-20 (in Russian).
  Зазулина З.А., Дружинина Т.В., Конкин А.А. Основы технологии химических волокон. 2 изд. М.: Химия. 1985. 304 с.;
  Zazulina Z.A., Druzhinina T.V., Konkin A.A. Principles

of Chemical Fiber Technology. 2 ed. M.: Khimiya. 1985. 304 p (in Russian).

- Lężak E., Bartczak Z. // Fibres & Textiles in Eastern Europe. 2005. V. 13. N 5. P. 51-56.
- Dean D.M., Rebenfeld L., Register R.A. // J. Mat. Sci. 1998. V. 33. P. 4797.
- Пророкова Н.П., Вавилова С.Ю., Бузник В.М., Завадский А.Е. // Высокомол. соед. 2013. Т. 55. № 11. С. 1333 –1342; Prorokova N.P., Vavilova S.Yu., Buznik V.M., Zavadskiy A.E. // Vysokomol. Soed. 2013. V. 55. N 11. P. 1333 –1342 (in Russian).
- 12. Завадский А.Е., Вавилова С.Ю., Пророкова Н.П. // Хим. волокна. 2013. № 3. С. 22-26; Zavadskiy А.Е., Vavilova S.Yu., Prorokova N.P. // Khimicheskie volokna. 2013. N 3. P. 22-26 (in Russian).

T 57 (9)

### ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

УДК 678.552

### Е.А. Полякова, И.С. Коротнева, Б.С. Туров, К.А. Мягкова

### ВЫБОР ПОЛИМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО ДЛЯ СОЗДАНИЯ БИОДЕГРАДИРУЕМОЙ ПОЛИМЕРНОЙ КОМПОЗИЦИИ

(Ярославский государственный технический университет) e-mail: elizaveta.ponomareva.91@mail.ru; korotnevais@ystu.ru

Осуществлен выбор полимерного связующего на основе водных дисперсий карбоксилсодержащих бутадиен-метилметакрилатных сополимеров для создания биодоступной композиции, обеспечивающий наилучшие показатели качества материала для декоративной лепки.

Ключевые слова: полимерная композиция, состав сополимера, пластификатор, прочностные характеристики

Вследствие увеличения количества полимерного мусора, оказывающего все более негативное влияние на мировую экологическую систему, в последние годы перспективы развития технологий в области полимеров связаны с разработкой и созданием биодеградируемых полимерных композиционных материалов, содержащих синтетическую матрицу и наполнитель природного происхождения.

Задачей данного исследования является разработка биодеградируемой полимерной композиции на основе природных и синтетических полимеров для декоративной лепки, обладающей хорошей пластичностью во время работы с ней, способной затвердевать на воздухе с сохранением формы и биодеградирующей после окончания срока эксплуатации изделий в условиях окружающей среды.

Наиболее широкое применение находят композиции на основе несахароподобных полисахаридов. Такие материалы сочетают свойства синтетического полимера и способность к биодеградации за счет присутствия в системе полностью биоразлагаемого природного компонента [1]. Такой подход к созданию биодеградируемых, экологически безопасных полимерных композиционных материалов является одним из наиболее перспективных ввиду доступности возобновляемых природных полимеров и широкого разнообразия синтетических.

Ранее было установлено [2], что в качестве наиболее эффективного сявязующего (по сравнению с водными дисперсиями поливинилацетата и

карбоксилсодержащего бутадиен-стирол-бутилакрилат-метакриламидного графт-сополимера) для полимерной композиции может использоваться водная дисперсия карбоксилсодержащего бутадиен-метилметакрилатного сополимера (БМК). Свойства полимерной матрицы оказывают значительное влияние на эксплуатационные характеристики композиции, поэтому необходимо установить оптимальный состав сополимера, обеспечивающий наилучшие показатели качества материала для декоративной лепки. Для этой цели в работе синтезированы латексы сополимеров различного состава, которые были апробированы в качестве полимерной матрицы.

Синтез латексов проводился гетерофазной эмульсионной полимеризацией до высокой конверсии мономеров при температуре 30°С. Инициирование процесса осуществлялось в присутствии ронгалит-гидропероксидной окислительновосстановительной системы. Для стабилизации эмульсии и образующейся полимерной дисперсии использовался Texapon K12 («Cognis», Германия). Кинетические зависимости процесса синтеза приведенные на рис. 1. В исследуемом диапазоне варьирования мономерного состава шихты с увеличением количества метилметакрилата (MMA) и уменьшением количества бутадиена-1,3 наблюдается незначительное увеличение выхода полимера, что объясняется различной активностью мономеров.

Синтез латексов проходил без образования коагулюма, с достаточной скоростью до высоких степеней превращения мономеров.



Рис. 1. Зависимость выхода сополимеров различного состава (ММА:Бутадиен-1,3) от времени полимеризации: 1- 60:40; 2 – 50:50; 3 – 40:60; 4 – 30:70; 5 – 20:80. α – Выход полимера; t – время полимеризации Fig. 1. The dependence of copolymers yields of different compo-

sition (MMA:Butadiene-1,3) on the polymerization time: 1- 60:40; 2 - 50:50; 3 - 40:60; 4 - 30:70; 5 - 20:80. α – Polymer yield; t – time of polymerization

Свойства латексов, используемых для получения полимерной композиции, определяющиеся их коллоидно-химическими характеристиками, представлены в таблице.

Таблица Коллоидно-химические характеристики синтезированных латексов

Table. Colloid-chemical properties of synthesized latexes

Соотношение моно- меров в шихте (MMA:бутадиен-1,3), масс. ч.	α, %	σ, мН∕м	η, c	D <sub>ср</sub> , нм	P <sub>i</sub> , %
20:80	84	41,2	11,4	204	52,2
30:70	92	42,6	11,9	201	54
40:60	87	38,7	11,3	195	52,6
50:50	89	36,6	12,0	157	51,4
60:40	90	38,6	11,6	158	46,9

Примечание: а – выход полимера, <br/>  $\sigma$  – поверхностное натяжение,  $\eta$  – условная вязкость,<br/>  $D_{cp}\,$  - средний диаметр частиц, Рі – адсорбционная насыщенность

Note:  $\alpha-$  polymer yield,  $\sigma$  - surface tension,  $\eta-$  conventional viscosity, Dcp - average particle diameter, Pi – adsorptive saturation

Из приведенных данных видно, что с изменением соотношения мономеров уменьшается средний диаметр частиц, несколько снижается адсорбционная насыщенность, практически не изменяется вязкость дисперсий.

Для обеспечения пластичности композиции и увеличения срока жизнеспособности материала (возможности формования изделий) в качестве пластификаторов используются глицерин и вазелиновое масло.

На основе всех синтезированных дисперсий при механическом смешивании указанных компонентов были получены пластичные образцы полимерных композиций, застывающие в обычных условиях в течение суток, что является отличительной чертой нового материала для декоративной лепки. Для установления наиболее эффективного связующего полимерной композиции, изучены прочностные характеристики материалов, содержащих латексы с различным составом сополимера.



Рис. 2. Прочность композиций, содержащих сополимеры различного состава (ММА:Бутадиен-1,3): 1- 30:70; 2 – 40:60; 3 – 50:50; 4 – 60:40. σ – Прочность на разрыв; N – номер образца

Fig. 2. The strength of compositions containing copolymers of different composition (MMA:Butadiene-1,3): 1- 30:70; 2 - 40:60; 3 - 50:50; 4 - 60:40.  $\sigma$  – Tensile strength; N – sample number

Полимерная композиция, содержащая в составе латекс БМК-20, растрескивается при высыхании и не может использоваться для декоративной лепки. Наиболее высокими показателями прочности обладает полимерная композиция, содержащая латекс БМК-30 в качестве связующего, поэтому дальнейшие исследования проводились для материала именно с таким составом.

Для установления способности материала к биодеструкции образцы полимерной композиции были инкубированы в почву. Через 6 месяцев обнаружено сильное изменение цвета образцов, появление слоистой структуры и частичная фрагментация. В ходе проведения микроскопических исследований, выявлено, что на крахмальных зернах появились дефекты в виде трещин и углублений; в толще композиции обнаружены пустоты значительных размеров, что свидетельствует об использовании крахмальных зерен микроорганизмами в качестве источника питания. Для подтверждения экотоксикологической безопасности при утилизации методом захоронения была произведена биоиндикация с использованием кресссалата в качестве тест-объекта, так как он имеет высокую отзывчивость на загрязнение среды. Семена салата были высажены на контрольный образец почвы и почву, зараженную образцами полимерной композиции, которые выдерживались в ней в течение 6 мес и фрагментировали в ней за этот срок. Установлено, что растения не отличались по морфологическим признакам, что доказывает безопасность захоронения материала в почве.

Таким образом, в результате исследования осуществлен выбор эффективного сявязующего для полимерной композиции, обеспечивающий высокие показатели качества материала для декоративной лепки. Установлена способность материала к биодеградации при его инкубировании в почве. Исследования по биоиндикации подтверждают безопасность захоронения материала.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Bastioli C.** In Degradable Polymers. Principles and Application. Eds G.Scott, D.Gilead. London: Champman & Hall. 1995. 112 p.
- Высоковский А.С., Коротнева И.С., Комин А.В., Полякова Е.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 12. С. 105-107;
   Vysokovskiy A.S., Korotneva I.S., Komin A.V., Polyakova E.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 12. P. 105-107 (in Russian).

Кафедра химии и технологии биологически активных и высокомолекулярных соединений

УДК 631.812.12: 66.022.384

# С. Усманов, У. М. Тойпасова, Г. Т. Омарова, Э. Б. Козыбакова, Ш. Байбащаева, З. С. Ашимханова

### ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ФОРМ ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ БИОУДОБРЕНИЙ

(Институт химических наук им. А.Б. Бектурова), e-mail: tuljan@mail.ru

В данной статье предложена принципиальная технологическая схема получения фосфорсодержащего удобрения на основе фосфоритной муки фосфоритов Каратау, биопрепарата №1 и фосформобилизующих бактерий. Проведены исследования по определению:прочности гранул; гигроскопичности и товарных свойств биоудобрений; жизнедеятельности фосформобилизующих микроорганизмов при хранении.

Ключевые слова: технология, фосфоритная мука, аммиачная селитра, фосформобилизующие бактерии, товарные свойства удобрений

### ВВЕДЕНИЕ

Технология получения фосфорсодержащих удобрений сложна и требует больших энергетических затрат. При этом коэффициент использования пентаоксида фосфора из удобрений невысок и составляет всего 10-20 % от вносимого его количества в почву, остальная же его часть, реагируя с ионами  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  и др., переходит в нерастворимые в воде и недоступные для растений соединения. Во всем мире идет поиск путей удешевления процессов получения фосфорсодержащих удобрений и вовлечения в производство бедного фосфатного сырья [1].

Определяющим фактором в технологии получения и применения удобрений являются:

- высокая агрохимическая, экономическая и экологическая эффективность;

- простота технологического процесса;
- низкая себестоимость продукта;
- сыпучесть;
- транспортабельность;
- удобство внесения в почву.

Актуальным является создание энергоресурсосберегающей технологии переработки низкосортного фосфатного сырья фосфоритов Каратау с использованием энергии биопрепаратов и фосформобилизующих бактерий.

В данной работе рассмотрены теоретические основы принципиальной упрощенной технологической схемы получения гранулированных биоудобрений с низкой себестоимостью, обладающих хорошими товарными свойствами.

Так как основным компонентом биоудобрений является фосфоритная мука, необходимо определиться с выбором связывающего агента и оборудования для получения гранулированного продукта. Компонентами для повышения удобрительных свойств фосфоритной муки являются биоудобрения и фосформобилизующие бактерии, поэтому вторым важным моментов является технология их нанесения на поверхность гранул.

Таким образом, для создания принципиальной технологической схемы получения новых форм фосфорсодержащих биоудобрений на основе фосфоритной муки фосфоритов Каратау, биопрепаратов, содержащих фосформобилизующие бактерии, входными параметрами являются:

- выбор связующего агента, определение технологии и выбор аппаратуры для получения гранулированного продукта на основе фосфоритной муки фосфоритов Каратау;

- теоретическое обоснование и аппаратурное оформление технологии получения фосфорсодержащего биоудобрения на основе фосфоритной муки, биопрепарата №1 и фосформобилизующих бактерий.

Основными питательными элементами при создании минеральных удобрений являются азот, фосфор и калий, поэтому в качестве связующего агента выбраны аммиачная селитра, карбамид, сульфат аммония, хлорид калия.

В производстве минеральных удобрений для грануляции используют грануляционную башню, аппарат кипящего слоя, барабан-грануляторсушилку, шнековый гранулятор. Для проведения технологических исследований в лабораторных, пилотных и опытно-промышленных условиях приемлемым является шнековый гранулятор [2-4].

Биопрепараты и фосформобилизующие бактерии в составе минеральных удобрений могут потерять свои качества, поэтому для сочетания с фосфорсодержащими удобрениями предлагается их нанесение на поверхность гранул.

Склонность продуктов поглощать атмосферную влагу влияет на условия производства и сушки, качество продукции при хранении, транспортировке и применении. При значительной гигроскопичности продукты слеживаются, ухудшается их сыпучесть и просеиваемость, гранулы теряют прочность. Критерием оценки гигроскопичности зернистых и порошкообразных химических продуктов является гигроскопическая точка. Большое практическое значение имеют данные по динамике влагопоглощения, равновесной влажности W<sub>р</sub>, влагоемкости и слеживаемости.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Гигроскопическую точку зернистых и порошкообразных химических продуктов определяли статическим – эксикаторным методом Пестова Н.Е. [5]. Относительная влажность атмосферы – 40, 60, 80 %, которая соответствуют Южным, Центральным и Северным регионам Республики Казахстан, создавалась путем смешивания дистиллированной воды с концентрированной серной кислотой. Полученные растворы серной кислоты, соответствующие 40, 60, 80 % относительной влажности атмосферы, вливали в эксикаторы. В бюксы с притертой крышкой вносили навески исследуемых препаратов и после взвешивания на аналитических весах помещали в эксикаторы, где происходило поглощение влаги. Через каждые сутки производили взвешивание бюксов с навесками до наступления равновесия – на 12-14 сут.

Определение слеживаемости проводили по методике, которая заключается в помещении продукта в разъемный металлический цилиндр высотой 50 мм и диаметром 20 мм, и выдерживании его под нагрузкой 2 кг в течение 12 ч при температуре 80°С с последующим разрушением комкообразных образцов.

Диаметр сводообразующего отверстия определяли путем свободного пропускания порошкообразного продукта через отверстие диаметром 10-50 мм. Определение просеваемости проводили следующим образом: 0,5 кг продукта помещали в конус под наклоном в 60° к горизонту и определяли время выгрузки через отверстие в 20 мм. Определение производили в баллах по Мерингу. Угол естественного откоса определяли путем высыпания вещества на гладкую поверхность и замером образующегося угла.

Определение численности фосформобилизующих бактерий при хранении фосфорсодержащих биоудобрений проводили следующим образом: 1 г фосфорсодержащих биоудобрений вносили в 10 мл стерильной дистиллированной воды, перемешивали до получения пульпы. Пульпу выдерживали в течение 10-15 мин и с осветленной поверхности аккуратно пипеткой брали 1 мл раствора для исследования. Данный раствор разбавляли в 5-7 раз, засевали на поверхность горохового агара и выдерживали в течение 5 дней при 25-28°С. Производили определение численности фосформобилизующих бактерий, которая выражается в млн. или тыс. КОЕ на 1 г сухого биоудобрения.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтез фосфорсодержащих биоудобрений на основе фосфоритной муки фосфоритов Каратау, биопрепарата №1, фосформобилизующих бактерий производили в следующей последовательности:

Фосфоритную муку смешивали с раствором карбамида, сульфата аммония, хлорида калия
и аммиачной селитры до получения однородной массы, при необходимости высушивали при температуре 70-90°С.

Полученную массу измельчали с последующим отбором частиц размером 1-4 мм.

На поверхность частиц наносили раствор, состоящий из 30% раствора поверхностноактивного вещества карбоксилметилцеллюлозы (КМЦ), биопрепарата №1 и фосформобилизующих бактерий.

Были проведены исследования по определению: прочности гранул; гигроскопических характеристик и товарных свойств биоудобрений; жизнедеятельности фосформобилизующих микроорганизмов при хранении.

Растворимость связывающего агента необходима для упрощения технологического процесса при грануляции фосфоритной муки в шнековом грануляторе без подвода тепла извне. Для этой цели нами были использованы литературные данные [6-9], из которых наиболее приемлемым для связывания фосфоритной муки без подвода тепла для сушки продукта является аммиачная селитра. Установлена общая закономерность повышения прочности гранул при увеличении количества связующего агента до 15 мас. %. Дальнейшее повышение его количества до 20 мас. % не приводит к росту показателя прочности гранул. Низкие показатели наблюдаются при количестве 10 мас. %, что объясняется недостаточностью аммиачной селитры для связывания частиц фосфоритной муки (рис. 1). Необходимо отметить, что прочность гранул лимитируют хорошие товарные свойства продукции при хранении, перевозке и особенно при внесении туков в почву. Наиболее оптимальным вариантом является аммиачная селитра в количестве 15 мас. %, при этом прочность гранул удобрения размером 1,5-4 мм составляет 2,5-4,0 кг/гранула.



и размера гранул на их прочность

Fig. 1. The dependence of effect of ammonium nitrate amount and granule size on the granules strength

Нами проведены исследования по определению влагопоглощения фосфорсодержащего биоудобрения, полученного на основе аммиачной

селитры, фосфоритной муки, биопрепарата №1 и фосформобилизующих бактерий при относительной влажности 40 % (летний период), 60 % (осенне-весенний периоды), 80 % (осеннее-весенне-зимний периоды).

С учетом фосформобилизующей эффективности биопрепарата №1 и фосформобилизующих бактерий, а также прочности гранул биоудобрение получили при мас. %:

1. Фосфоритная мука – 86,65; аммиачная селитра – 10; биопрепарат №1 – 0,42; фосформобилизующие бактерии – 0,43; КМЦ – 2,5;

2. Фосфоритная мука – 81,65; аммиачная селитра – 15; биопрепарат №1 – 0,42; фосформобилизующие бактерии – 0,43; КМЦ – 2,5;

3. Фосфоритная мука – 76,65; аммиачная селитра – 20; биопрепарат №1 – 0,42; фосформобилизующие бактерии – 0,43; КМЦ – 2,5.

Влагоемкость биоудобрения при количестве связующего агента (аммиачной селитры) 10 мас. % составляет 8,7 мас. %, при 15-8,4; при 20-8,0 мас.%. Некоторое снижение влагоемкости биоудобрения по мере повышения количества аммиачной селитры обусловлено малой влагоемкостью азотного тука – 1,7 мас. %. Удобрения не слеживаются до влагосодержания 7,5 мас. %. Из полученных данных следует, что биоудобрения обладают малой гигроскопичностью, высокой влагоемкостью и несклонны к слеживанию. Полученные данные являются основой для получения фосфорсодержащих биоудобрений с хорошими физико-химическими свойствами.

При исследовании товарных свойств биоудобрений входным параметром является влагосодержание, определяющее равновесную влажность  $W_p$  удобрений при относительной влажности атмосферы 40%, 60% и 80%. Параметры диаметра сводообразующего отверстия и просеваемости по Мерингу определяют возможность равномерного внесения минеральных удобрений в почву посредством механизации.

Из полученных данных следует, что биоудобрение при количестве аммиачной селитры 10, 15, 20 мас. % и равновесной влажности  $W_p$  0,85-2,9 мас. % имеет значение диаметра сводообразующего отверстия 10-15 мм, просеваемости по Мерингу – 8 и более баллов и угла естественного откоса 30-37°.

Результаты исследований товарных свойств биоудобрений свидетельствуют о том, что их можно заделывать в почву при летне-осенне-весенних условиях возделывания сельскохозяйственных культур с помощью механического агрегата.

Жизнедеятельность фосформобилизующих бактерий определяет эффективность фосфорсодержащих биоудобрений. На основании этого провели исследования по влиянию влагосодержания и количества КМЦ на выживаемость фосформобилизующих бактерий при хранении биоудобрений. Выбор влагосодержания в туке обусловлен его равновесной влажностью при летних, осенневесенних и зимних условиях хранения. Количество КМЦ влияет на получение качественного покрытия гранул.

На рис. 2 приведены графические данные выживаемости ФМБ при хранении биоудобрения в зависимости от его влагосодержания.



Рис. 2. Влияние влагосодержания на выживаемость ФМБ при хранении биоудобрения. Количество КМЦ – 2,5 мас. %; температура – 25 °C; количество ФМБ 16,5 млрд. колоний в 1 г раствора

Fig. 2. The influence of moisture content on the phosphormobilizing bacteria survivability during storage of biofertilizers. KMC amount – 2.5 mass%; temperature- 25 °C; FMB amount-16/65 billions of bacterial clumps per 1g of solution

На рис. 3 приведены диаграммы зависимости выживаемости ФМБ при хранении биоудобрения от количества КМЦ.

Установлено, что при количестве КМЦ 5 и 2,5 мас. % наблюдается примерно одинаковое количество потерь ФМБ. Снижение нормы КМЦ до 1 мас. % приводит к резкому повышению потери ФМБ. Так, если при хранении биоудобрения в течение 3 мес. и количестве КМЦ 5 мас. % потеря составляет 9,5 %; при количестве КМЦ 2,5 – 10 %, то при количестве КМЦ 1 мас. % потеря достигает 27 %. Оптимальным является количество КМЦ 2,5 мас. % и срок использования биотука в течение 3 мес.

Показано (рис. 2, 3), что в летних условиях хранения биоудобрение теряет большее количество фосформобилизующих бактерий в сравнении с осенне-весенними и зимними условиями хранения. Так, если в летних условиях хранения после двух месяцев при влажности биоудобрения 1 мас. % потеря фосформобилизующих бактерий составляет 15 %, то при влажности биоудобрения 2 мас. % (равновесная влажность продукта соответствует условиям хранения в осенне-весенний период) потеря составляет 10 %, а при 3 мас. % (равновесная влажность соответствует условиям хранения в зимний период) потеря фосформобилизующих бактерий составляет 5 %.



Рис. 3. Влияние количества КМЦ на выживаемость ФМБ при хранении биоудобрения. Влагосодержание биоудобрения – 3 мас. %; температура – 25 °С; количество ФМБ 16,5 млрд. колоний в 1 г раствора

Fig. 3. Effect of amount of carboxymethylcellulose on the phosphormobilizing bacteria survivability during storage of PMB biofertilizers. Moisture content of bio fertilizer – 3 mass%; temperature – 25 °C; FMB amount-16/65 billions of bacterial clumps per 1g of solution

Из полученных данных следует, что биоудобрение нужно использовать в летних условиях хранения в течение 1-1,5 мес., осенне-весенних условиях – 2 мес., зимних условиях – до 3 мес.

На основании вышеприведенных анализов предлагается упрощенная технологическая схема (рис. 4) получения фосфорсодержащих биоудобрений, состоящих из двух основных узлов:

1. Узел грануляции фосфоритной муки;

2. Узел нанесения на поверхность гранул смеси биопрепарата и фосформобилизующих бактерий.

В реакторе 1, снабженном мешалкой, готовят раствор аммиачной селитры в течение 25-30 мин при температуре 50-65 °C для поддержания температуры реактор оснащен водяной рубашкой. Раствор аммиачной селитры через вентиль 2 поступает в шнековый гранулятор 3, где распыляется на поверхность частиц фосфоритной муки, подаваемой из бункера 4. Гранулированное фосфорсодержащее удобрение из шнекового гранулятора ленточным транспортером 5 поступает на классификатор 6, откуда частицы размером менее 1мм возвращаются в бункер 4, а частицы размером более 1 мм подаются в классификатор 7, откуда частицы размером 1-4 мм подаются в шнековый смеситель 8, где на их поверхность распыляется раствор, приготовленный в смесителе 9, содержащий 30 % раствор КМЦ (10), биопрепарат №1 (11) и фосформобилизующие бактерии (12), а частицы размером более 4 мм подаются в дробилку 13, откуда направляются на классификатор 6. Готовое фосфорсодержащее биоудобрение из шнекового смесителя 8 поступает на затаривание.



Рис. 4. Принципиальная технологическая схема получения фосфорсодержащих биоудобрений на основе фосфоритной муки фосфоритов Каратау, биопрепаратов и фосформобилизующих бактерий: 1 – реактор для приготовления раствора аммиачной селитры; 2 – вентили; 3 – шнековый гранулятор; 4 – бункер; 5 – ленточный транспортер; 6, 7 – классификатор; 8 – шнековый смеситель для покрытия гранул; 9 – смеситель; 10 – емкость для КМЦ; 11 – емкость для биопрепарата №1 (Б-1); 12 – емкость для фосформобилизующих бактерий (ФМБ); 13 – дробилка

Fig. 4. The technological principle scheme of receiving fertilizer containing phosphorus on the basis of a phosphorite flour of phosphorites of Karatau, the biopreparation №1 and phosphormobilizing bacteria: 1 - the reactor for preparation of the solution of ammonium nitrate; 2 - valve; 3 - screw granulator; 4 - bunker; 5 - tape conveyor; 6, 7 - qualifier; 8 - screw mixer for a covering of granules; 9 - mixer; 10 - capacity for carboxymethylcellulose (CMC); 11 - capacity for biopreparation №1 (B-1); 12 - capacity for phosphormobilizing of the bacteria (PMB); 13 - crusher

#### выводы

Таким образом, по результатам исследований разработана принципиальная технологическая схема получения фосфорсодержащего биоудобрения на основе фосфоритной муки фосфоритов Каратау, биопрепарата №1 и фосформобилизующих бактерий.

Определены оптимальные условия получения фосфорсодержащего биоудобрения. Изуче-

Лаборатория неорганического синтеза и материалов

но влияние связывающего агента на прочность гранул удобрения, гигроскопические характеристики, товарные свойства и степень выживаемости ФМБ биоудобрения в зависимости от влагосодержания удобрения и количества КМЦ. Установлен состав фосфорсодержащего биоудобрения:

- количество фосфоритной муки – 81,65 мас. %;

- количество связывающего агента (аммиачная селитра) – 15 мас. %;

количество биопрепарата №1 – 0,42 мас.
 % и ФМБ – 0,43 мас. %;

- количество КМЦ – 2,50 мас. %.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Кочетков В.Н., Борисов В.М. // М.: НИИЭТЭхим. Сер. «Экономика хим. промышленности». 1967. Вып. 9. С. 37–61;

Kochetkov V.N., Borisov V.M. // M.: NIIETEKhim. Ser. «Ekonomika khim. promyshlennosti». 1967. N 9. P. 37–61 (in Russian).

- Патрикеева И.И. // М.: НИИТЭхим. Сер. «Хим. промыш. за рубежом». 1969. Вып. 7. С. 48-61; Patrikeeva I.I. // М.: NIIETEKhim. Ser. «Khim. promysh. za rubezhom». 1969. N 7. P. 48-61 (in Russian).
- Казакова Е.А. // Хим. промыш. 1968. № 6. С. 37-43; Kazakova Е.А. // Khim. promysh. 1968. N 6. P. 37-43 (in Russian).
- Кочетков В.Н. // Труды НИУИФ. 1970. Вып. 212. С. 3-10; Косhetkov V.N. // Trudy NIUIF. 1970. N 212. P. 3-10 (in Russian).
- Смирнов Г.М., Муравин Э.Р. Агрохимия. М.: Агропромиздат. 1991. 288 с.;
   Smirnov G.M., Muravin E.R. Agrokhimiya. М.: Agropromizdat. 1991. 288 р.
- Майзель Ю.А., Коган А.М. // Труды НИУИФ. 1970. Вып. 212. С. 11-27; Maiyzel' Yu.A., Kogan A.M. // Trudy NIUIF. 1970. N 212.
- P. 11-27 (in Russian).
  7. Кочетков В.И., Бурова М.С. // М.: НИИТЭхим. Сер. «Промыш. мин. удобрений и серной кислоты». 1972. Вып. 11. С. 6-10;
  Косhetkov V.I., Burova M.S. // М.: NIIETEKhim. Ser. «Promysh. min. udobreniy i sernoiy kisloty». 1972. N 11. P. 6-10 (in Russian).
- 8. Шахова Н.А., Гришаев И.Г. // Хим. промыш. 1973. № 9. С. 50-53;

Shakhova N.A., Grishaev I.G. // Khim. promysh. 1973. N 9. P. 50-53 (in Russian).

9. Шахова Н.А., Классен П.В. // Хим. промыш. 1974. № 2. С. 57-60;

Shakhova N.A., Klassen P.V. // Khim. promysh. 1974. N 2. P. 57-60 (in Russian).

## Е.П. Гришина, А.М. Пименова, Е.В. Борзова, Н.О. Кудрякова, Л.М. Раменская

## КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ВЫСОКОЕМКОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ В ИМИДАЗОЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН) e-mail: epg@isc-ras.ru

Методом импедансометрии выявлена динамика изменения удельной емкости конденсаторной алюминиевой фольги при длительном контакте с коррозионной средой – ионными жидкостями (солями 1-н-бутил-3-метилимидазолия с анионами Br-, Cl-, BF<sub>4</sub> , PF<sub>6</sub>, [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N], [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] и [CF<sub>3</sub>COO]-) при комнатной температуре, а также при температуре 85°. Установлена взаимосвязь между удельной емкостью фольги  $C_{yo}$  и электропроводностью межэлектродного промежутка  $G_{3n}$ . В сочетании с данными оптической микроскопии показано, что зависимость  $C_{yo} - G_{3n}$  близка к линейной в случае отсутствия микроскопических коррозионных разрушений фольги, и отклоняется от линейной при развитии коррозионного процесса.

Ключевые слова: алюминиевая фольга, удельная емкость, коррозия, имидазольная ионная жидкость

#### ВВЕДЕНИЕ

Для повышения эффективной емкости алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов (АОЭК) - массового компонента электронной техники [1] – применяют фольги с высокоразвитой поверхностью, обычно получаемой методом электрохимического травления в водных хлоридсодержащих растворах [2]. Емкость конденсатора С зависит от емкости анодной и катодной фольги ( $C_a$  и  $C_\kappa$  соответственно): C=C<sub>a</sub>·C<sub>k</sub>/( $C_a$ +C<sub>k</sub>) [3]. Одним из важнейших условий применения в конструкции АОЭК таких электродных материалов является стабильность их свойств при хранении и эксплуатации изделия. Наиболее чувствительна к воздействию внешних факторов катодная фольга, так как оксидный слой на ней формируется при потенциале травления (до ~1 В) и в естественных условиях при хранении [3] и не сопоставим по толщине с оксидным слоем на анодной фольге.

При подборе рабочего электролита АОЭК необходимо учитывать следующие требования: электролит не должен растворять или разрушать оксидный слой на алюминии, должен обеспечивать «подформовку» оксидного слоя в дефектных местах, сопротивление электролита должно быть возможно более низким [2]. Для АОЭК разработано множество электролитов на основе органических растворителей, таких, как этиленгликоль, γбутиролактон, этиленкарбонат, пропиленкарбонат, диметилформамид [4-7] и другие. Вместе с тем, такие электролиты имеют ряд существенных недостатков, в частности, они горючи, высокотоксичны, летучи. Перечисленных недостатков лишены ионные жидкости (ИЖ) – соли с крупным асимметричным органическим катионом и крупным органическим или неорганическим анионом. Эти соли находятся в жидком состоянии при обычных температурах, химически и термически устойчивы, высокоэлектропроводны, негорючи, напряжение разложения таких соединений не ниже, чем у перечисленных органических растворителей и составляет 2-5 В [8, 9]. Коррозионная активность ИЖ существенно зависит от природы аниона в составе соли и примеси воды [10].

Коррозионное поведение алюминия как конструкционного и функционального материала в различных электрохимических устройствах активно исследуется в ионных жидкостях [11-16]. С учетом специфики области практического применения в исследованиях используют, в основном, ионные жидкости с катионами N,N-диалкилимидазолия [11, 14-16], либо N,N-диалкилпирролидиния [12], чаще в сочетании с тетрафторборатанионом (BF<sub>4</sub>) и бис(трифторметансульфонил)имид-анионом (N(Tf)<sub>2</sub>). Обычно применяют классические электрохимические методы исследования, отражающие кинетические закономерности коррозионного и электрохимического окисления алюминия. Применение этих методов к высокоемким алюминиевым фольгам, поверхность которых увеличена в 80-100 раз по отношению к исходной «гладкой» фольге путем электрохимического травления и покрыта тонкой анодной оксидной пленкой, затруднена.

В данной работе приведены результаты мониторинга удельной емкости травленой конденсаторной фольги при длительном контакте с ионными жидкостями комнатной температуры, а также при 85°С. Изменение удельной емкости фольги в зависимости от проводимости межэлектродного промежутка рассматривается как критерий коррозионной устойчивости фольги в солях 1-*н*-бутил-3метилимидазолия с различными анионами.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах была использована коммерческая алюминиевая фольга марки Карра 204 (катодная фольга для алюминиевых электролитических конденсаторов, емкость 85  $\mu$ F/cm<sup>2</sup> (при частоте переменного тока f=50 Hz), толщина 21 µm, чистота алюминия 98 % (Becromal S.P.A., Italy (www.becromal.eu/products.php)).

Перед проведением экспериментов фольгу обезжиривали этиловым спиртом и высушивали, затем выдерживали в течение 2 ч в ионной жидкости при комнатной температуре для пропитки (заполнения порового пространства) электролитом и стабилизации электрических свойств. Изменение сопротивления R и емкости С коррозионной ячейки в течение 2 ч не превышает 2%. Электрические параметры металл-оксид-электролитной системы (МОЭ-системы) контролировали в ячейке с двумя идентичными фольговыми электродами при помощи анализатора импеданса и амплитуднофазовых характеристик Solartron SI 1260A (Solarton analytical, Великобритания) при напряжении на ячейке 10 мВ, частотный диапазон измерений –  $10^{-1} \div 10^{5}$  Hz, программное обеспечение для обработки результатов измерений ZView и ZPlot.

В работе использованы естественно аэрированные ионные жидкости – соли 1-*н*бутил-3-метилимидазолия: гексафторфосфат ([BMIm][PF<sub>6</sub>]), бис(трифторметилсульфонил)имид ([BMIm][N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>] = [BMIm][N(Tf)<sub>2</sub>]), трифторметансульфонат ([BMIm][CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>] =[BMIm][OTf]), трифторацетат ([BMIm][CF<sub>3</sub>COO] = [BMIm][TA]), тетрафторборат ([BMIm][BF<sub>4</sub>]), бромид ([BMIm]Br) и хлорид ([BMIm]Cl). Ионные жидкости производства Merk (Германия), содержание основного вещества >98%. По методу Фишера в ионных жидкостях определяли примесь воды, которая в исходных солях с различными анионами составила, масс. %: 1.26 (Br<sup>-</sup>), 1.11 (Cl<sup>-</sup>), 0.10 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>), 0.36 (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), 0.13 (OTf<sup>-</sup>), 0.04 (N(Tf)<sub>2</sub><sup>-</sup>) и 0.15 (TA<sup>-</sup>).

Состояние поверхности травленой алюминиевой фольги Карра 204 до и после коррозионных испытаний оценивали при помощи оптического микроскопа Микромед Р-1 (Микромед, Россия) и присоединенной к нему WEB-камеры «DCM-130» при увеличении ×100. Морфологию исходной поверхности образцов фольги фиксировали при помощи атомно-силового микроскопа Nova SPM Solver P47H-PRO.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов установленный срок сохраняемости составляет от 10 до 25 лет (www.elecond.ru). При хранении без включения под напряжение негерметизированных (и уплотненных) конденсаторов в течение этого периода времени их параметры должны находиться в диапазоне, заявленном производителями. Готовые изделия обычно хранят при комнатной температуре в условиях естественной влажности, поэтому коррозионное поведение конденсаторной алюминиевой фольги при длительной экспозиции в рабочем электролите определяет стабильность параметров изделия. Очевидно, что объективную оценку коррозионной стойкости алюминиевых фольг в ИЖ можно получить при проведении длительных коррозионных испытаний МОЭ-системы в условиях ограниченного контакта с атмосферой.

Проведенные исследования показали, что при комнатной температуре исследуемые ИЖ в различной степени поглощают атмосферную влагу. Состояние насыщения электролита атмосферной влагой достигается на 2-3 сутки как для открытой коррозионной ячейки, так и для ячейки с плотно притертой (но не герметично закрытой) крышкой. По нашим данным, гигроскопичность рассматриваемых ИЖ снижается в ряду: Cl->[TA-]≥[Br]>[OTf]>[BF<sub>4</sub>]>[N(Tf)<sub>2</sub>]≥[PF<sub>6</sub>]. При этом равновесное содержание воды в испытуемых электролитах при температуре 23±1°С и относительной влажности воздуха 91% составило, масс. %: 25.36 (Cl<sup>-</sup>), 13.85 (TA<sup>-</sup>), 13.56 (Br<sup>-</sup>), 3.33 (OTf), 1.76 (BF<sub>4</sub><sup>-</sup>), 0.44 (N(Tf)<sub>2</sub><sup>-</sup>) и 0.37 (PF<sub>6</sub><sup>-</sup>). Помимо перечисленных ИЖ, для коррозионных испытаний высокоемкой конденсаторной фольги был взят рабочий электролит АОЭК на основе этиленгликоля (ЭГ) с содержанием воды 18 масс.%

Травленая алюминиевая фольга Карра 204 предназначена для изготовления катодов АОЭК. В процессе электрохимического травления фольги в водных хлоридсодержащих растворах, помимо множественных питтингов, происходит образование оксидной пленки. Согласно данным атомносиловой и оптической микроскопии, на поверхности наблюдается множество мелких питтингов и единичные крупные (диаметр 1-2 мкм) питтинги, расстояние между которыми варьируется в пределах 0.1-1 мкм; тонкий поверхностный слой состоит из оксида алюминия с характерной столбчатой структурой и гексагональным сечением ячеек (рис. 1).



Рис. 1. Коммерческая алюминиевая фольга Карра 204. Изображения получены методами атомно-силовой (а) и оптической (б) микроскопии (×100)

Fig. 1. Commercial aluminum foil (Karra 204) images obtained by (a) atomic-force and (b) optical (×100) microscopic methods

Длительные коррозионные испытания. Длительные коррозионные испытания фольги Карра 204 проводили в ИЖ и в рабочем электролите АОЭК на основе этиленгликоля (ЭГ) при комнатной температуре в течение 12 месяцев с периодичностью измерения параметров системы МОЭ-системы еженедельно в 1-й месяц испытаний, далее - ежемесячно. В ходе испытаний контролировали температуру электролита, которая, как и температура окружающей среды, в течение года изменялась в пределах от 20 до 27°С. Электропроводность ионных жидкостей G<sub>эл</sub> очень чувствительна к содержанию примеси воды [8,17,18] и изменению температуры из-за довольно высоких значений энергии активации [17,19]. Изменение этих характеристик может существенно влиять на результаты измерения параметров фольги, поскольку измеренная емкость фольги тем выше, чем выше электропроводность электролита [2].

При рассмотрении результатов измерений было сделано предположение, что при сохранении структуры (и, соответственно, емкости) фольги в ходе коррозионных испытаний зависимость емкости от электропроводности межэлектродного промежутка должна иметь линейный вид. Отклонение этой зависимости от линейности предполагает деструктивные процессы, обусловленные коррозией. Поэтому полученные экспериментальные данные были проанализированы в рамках данного предположения и представлены в виде зависимостей С<sub>уд</sub> – G<sub>эл</sub> (С<sub>уд</sub> – удельная емкость фольги при частоте переменного тока 50 Гц, G<sub>эл</sub> – проводимость межэлектродного промежутка).

По результатам эксперимента испытуемые МОЭ-системы можно разделить на две группы, где: 1) – зависимость  $C_{yg} - G_{3\pi}$  линейная; 2) – за-

висимость  $C_{yg} - G_{3\pi}$  нелинейная. Сопоставление характера этих зависимостей и данных оптической микроскопии исследуемой фольги после коррозионных испытаний продолжительностью 12 мес. показало, что в системах Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|ИЖ с высокой коррозионной устойчивостью и отсутствием микроскопических коррозионных разрушений фольги такие зависимости имеют линейный вид (в ИЖ с анионами Cl<sup>-</sup>, OTf, N(Tf)<sub>2</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>) (рис. 2). В системах Al|Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>|ИЖ с развивающимся коррозионным процессом полученные зависимости нелинейны (ИЖ с анионами Br<sup>-</sup> (рис. 3), TA<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (рис. 4), а также рабочий электролит на основе ЭГ (рис. 5)).



Рис. 2. Зависимость С<sub>уд</sub>-G<sub>эл</sub> (а) для травленой алюминиевой фольги Карра 204 без микроскопических коррозионных разрушений (б, ×100) после 12 месяцев экспозиции в

[BMIm][OTf] при комнатной температуре Fig. 2. The C<sub>s</sub> - G<sub>el</sub> dependence for etched aluminum foils (Karra 204) (a) without microscopic corrosion destruction and (b,  $\times$ 100) after storage during 12 month in [BMIm][OTf] at ambient temperature



Рис. 3. Зависимость С<sub>уд</sub>-G<sub>эл</sub> (а) для коррозирующей алюминиевой фольги Карра 204 (б, ×100) после 12 месяцев экспозиции в [BMIm]Br при комнатной температуре

Fig. 3. The C<sub>s</sub> - G<sub>el</sub> dependence for aluminum foils (Karra 204)
(a) corroding foil and (6, ×100) after storage during 12 month in [BMIm]Br at ambient temperature

На основе зависимостей  $C_{ya} - G_{_{3л}}$  можно определить время начала коррозионного разрушения фольги, которому соответствует начало отклонения исследуемой зависимости от линейности. Согласно этим зависимостям, в данных условиях время инициации коррозии фольги Карра 204 в [BMIm][BF<sub>4</sub>] и [BMIm]Br составило 1 месяц, в [BMIm][TA] – 5 месяцев, в рабочем электролите на основе ЭГ – 9 мес.



Рис. 4. Зависимость С<sub>уд</sub>-G<sub>эл</sub> (а) для коррозирующей алюминиевой фольги Карра 204 (б, ×100) после 12 месяцев экспозиции в [BMIm][BF<sub>4</sub>] при комнатной температуре

Fig. 4. The  $C_s$  -  $G_{el}$  dependence for aluminum foils (Karra 204) (a) corroding foil and (6, ×100) after storage during 12 month in [BMIm][BF<sub>4</sub>] at ambient temperature

С<sub>уд</sub>, мкФ см⁻²



Рис. 5. Зависимость С<sub>уд</sub>-G<sub>эл</sub> (а) для коррозирующей алюминиевой фольги Карра 204 (б, ×100) после 12 месяцев экспозиции в рабочем электролите на основе этиленгликоля при комнатной температуре



*Ускоренные коррозионные испытания*. Согласно [2], 1 час хранения алюминиевого конденсатора с жидким электролитом при температуре 80 ÷ 85°С по степени «расформовки» оксидного диэлектрика приблизительно эквивалентен 1 мес. хранения при температуре 20°С. Поэтому, помимо длительных, были проведены коррозионные испытания данной МОЭ-системы при температуре 85°С. Общее время испытаний при этой температуре составило 60 ч (эквивалентно 5 годам [2]). Измерение составляющих импеданса коррозионной ячейки проводили каждые 1 ч, 2 ч и 6 ч в периоды испытаний 1-6 ч, 6-12 ч и 12-60 ч соответственно. Испытуемые электролиты: [BMIm]Cl, [BMIm][OTf],  $[BMIm][N(Tf)_2],$ [BMIm][TA], [BMIm][PF<sub>6</sub>] и рабочий электролит АОЭК на основе этиленгликоля. Анализ результатов испытаний показал, что зависимости  $C_{y_{\text{д}}} - G_{_{3\text{л}}}$  во всех рассматриваемых коррозионных системах имеют линейный вид, при этом на микроскопическом уровне (×100) не обнаружено следов коррозионного разрушения фольги. Фольга Карра 204 показала высокую коррозионную стойкость при температуре 85°С даже в тех электролитах, где коррозировала в условиях длительных испытаний при обычных температурах ([BMIm][TA], ЭГ).

#### выводы

Установлена взаимосвязь между удельной емкостью фольги и электропроводностью межэлектродного промежутка в коррозионной МОЭсистеме, включающей конденсаторную алюминиевую фольгу и ионные жидкости – соли 1-нбутил-3-метилимидазолия с анионами Br-, Cl-, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, [(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N]<sup>-</sup>, [CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>]<sup>-</sup> и [CF<sub>3</sub>COO]-). В сочетании с данными оптической микроскопии (×100) показано, что зависимость  $C_{yg} - G_{3\pi}$  близка к линейной в случае отсутствия видимых коррозионных разрушений поверхностного слоя фольги, и отклоняется от линейной при развитии коррозионного процесса.

Показано, что ионные жидкости [BMIm][BF<sub>4</sub>], [BMIm]Br и [BMIm][TA], а также рабочий электролит для АОЭК на основе этиленгликоля вызывают глобальные коррозионные разрушения высокоемкой алюминиевой фольги в условиях их длительного контакта в негерметизированной ячейке.

Установлено, что ускоренные коррозионные испытания не могут иметь прогностического значения для предполагающих длительное хранение без включения под напряжение негерметизированных (и уплотненных) алюминиевых конденсаторов с ионными жидкостями в качестве рабочих электролитов.

Представленный подход может быть применен в качестве критерия при мониторинге коррозионного взаимодействия алюминиевых фольг с ионными жидкостями.

Исследования методами импедансометрии и атомно-силовой микроскопии выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физикохимических исследований".

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-08-00521.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Nishino A. // J. Power Sources. 1996. V.60. P.137-147.
- Закгейм Л.Н. Электролитические конденсаторы. М-Л.: Госэнергоиздат. 1963. 284 с.;
   Zakgeiym L.N. Electrolytic capacitors. M-L.: Gosenergoizdat. 1963. 284 p. (in Russian).
- 3. General Descriptions of Aluminum Electrolytic Capacitors: Nichicon Corporation Technical notes cat.8101E-1.
- 4. Xu R., Berduque A., Dou Z. // CARTS 2009 Conference. Jacksonville, FL, USA. April 2009. P. 83-94.
- 5. Alwitt R.S., Liu Y. // Passive Component Industry. 2000. July/August. P. 14-24.
- Monta M., Matsuda Y. // J. Power Sources. 1996. V. 60. P. 179–183.
- 7. Macomber L.L. // CARTS Asia 2005 Conference. Taipei, Taiwan. October 2005. P. 102-113.
- 8. **Wasserscheid P., Welton T.** Ionic Liquids in Synthesis. Weinheim: Wiley-VCH. 2002. 364 p.

- Galiński M., Lewandowski A., Stępniak I. // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. P. 5567–5580.
- 10. Uerdingen M., Treber C., Balser M., Schmitt G., Werner C. // Green Chem. 2005. V. 7. N 5. P. 321-325.
- Peng C., Yang L., Wang B., Zhang Z., Nan L. // Chin.Sci. Bull. 2006. V. 51. N 21. P. 2824-2830.
- Mun J., Yim T., Choi C.Y., Ryu J.H., Kim Y.G., Oh S.M. // Electrochem. Solid-State Lett. 2010. V. 13. N 8. A109-A111.
- Kühnel R.-S., Balducci A. // J. Power Sources. 2014. V. 249. P. 163-171.
- 14. Trombetta F., de Souza M.O., de Souza R.F., Martini E.M.A. // J. Appl. Electrochem. 2009. V. 39. P. 2315–2321.
- Wang j., Yang L., Peng C. // Chin.J.Chem. 2009. V. 27. N 11. P. 2159-2165.
- Trombetta F., de Souza R.F., de Souza M.O., Borges C.B., Panno N.F., Martini E.M.A. // Corros. Sci. 2011. V. 53. P. 51–58.
- Grishina E.P., Pimenova A.M., Ramenskaya L.M., Kraeva O.V. // Rus. J. Electrochem. 2008. V. 44. N 11. P. 1257–1262.
- 18. Grishina E.P., Ramenskaya L.M., Gruzdev M.S., Kraeva O.V. // J. Mol. Liquids. 2013. V. 177. P. 267–272.
- Борзова Е.В., Гришина Е.П., Пименова А.М., Кудрякова Н.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 9. С. 83-87;
   Воггоvа Е.V., Grishina E.P., Pimenova A.M., Kudryakova N.O. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 9. P. 83-87 (in Russian).

УДК 661.879.1+621.039

## А.Л. Смирнов\*, С.Ю. Скрипченко\*, В.Н. Рычков\*, М.Г. Штуца\*\*, С.Ю. Сырцов\*\*, А.И. Полянский\*\*, А.М. Пастухов\*

## ПЕРЕРАБОТКА ОБОРОТНЫХ РАСТВОРОВ ПРОИЗВОДСТВА ТЕТРАФТОРИДА УРАНА

(\*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина, \*\*Чепецкий механический завод) e-mail: uran233@mail.ru

Исследованы процессы взаимной нейтрализации кислых и карбонатных оборотных растворов производства тетрафторида урана. Показано влияние температуры, продувки воздухом, pH взаимной нейтрализации и pH щелочной нейтрализации, присутствия фторид-ионов в растворе на степень осаждения урана и расход гидроксида натрия.

**Ключевые слова:** оборотные растворы, рафинаты экстракции, карбонатные урансодержащие растворы, хлоридно-фторидные урансодержащие растворы, нейтрализация, тетрафторид урана

#### ВВЕДЕНИЕ

Технология переработки концентратов урана с получением в качестве конечного продукта тетрафторида урана «полусухим» способом предполагает образование трех основных видов урансодержащих оборотных растворов: азотнокислых рафинатов после стадии экстракции урана; хлоридно-фторидных маточных растворов, образующихся в ходе фторидного аффинажа урана; карбонатных маточных растворов, образующихся в процессе реэкстракции урана и кристаллизации уранилтрикарбоната аммония [1,2]. Переработка данных растворов ведется по отдельным технологическим цепочкам с применением различных методов, направленных на доизвлечение урана [3]. Азотнокислые рафинаты обрабатываются известковым молоком, хлоридно-фторидные маточники нейтрализуются растворами гидроксида натрия, карбонатные маточники направляются на двухстадийное термическое разрушение с промежуточным известкованием до pH=11-12. Раздельная переработка оборотных растворов приводит к увеличению производственных площадей, росту числа эксплуатируемого оборудования и обслуживающего персонала, требует дополнительных энергозатрат. При этом в ходе применения данных технологий наблюдается высокое остаточное содержание урана в растворах, потеря кислоты, низкая эффективность регенерации углеаммонийных солей, не малый расход щелочи и известкового молока на нейтрализацию, образование большого объема жидких и твердых отходов производства.

Большая часть из перечисленных отрицательных факторов может быть сведена к минимуму при отказе от термического разрушения карбонатных маточных растворов.

Опыт переработки товарных регенератов в ЗАО «Далур» показывает, что нейтрализация кислых растворов карбонатными растворами до pH=4,5-5,0 с последующей продувкой воздухом приводит к разрушению карбонатного комплекса урана, росту рН до 6,8-7,0 и осаждению полиуранатов [4,5]. Данный метод представляется наиболее технологически приемлемым для переработки карбонатных маточников экстракционного аффинажа производства тетрафторида урана, так как в качестве кислых растворов возможно использоваазотнокислых рафинатов и хлоридноние фторидных маточников. Однако, несмотря на очевидную привлекательность совместной переработки оборотных растворов производства тетрафторида урана, прогнозировать успешное применение данного метода нельзя. Сложный солевой состав растворов, присутствие карбонатных и фторидных комплексов урана - все это может сказаться на условиях протекания данного процесса и полноте осаждения урана. Поэтому были проведены исследования процессов взаимной нейтрализации рафинатов, хлоридно-фторидных и карбонатных маточников, результаты которых представлены в данной статье.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

На первом этапе исследований были проведены эксперименты на модельных растворах следующего состава, г/дм<sup>3</sup>: азотнокислые рафинаты – 0,1 U(VI), 63 HNO<sub>3</sub>; хлоридно-фторидные растворы – 5 U(VI), 0,5 U(IV), 25 HCl, 15 HF; карбонатные растворы – 5 U(VI), 50 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 70 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Процесс нейтрализации кислых растворов карбонатными растворами проводили в термостойком стакане при постоянном контроле рН и температуре 20°С, если не указано иное. Подачу карбонатного раствора осуществляли из бюретки до определенного значения pH (pH<sub>1</sub>). Затем через раствор при помощи компрессора пропускали воздух до стабилизации значения pH (pH<sub>2</sub>). В ряде экспериментов для полноты осаждения урана дополнительно приливали из бюретки 20 %-ный раствор NaOH до pH = 7,0-11,5 (pH<sub>3</sub>). После нейтрализации раствор фильтровали и определяли концентрацию урана в фильтрате методом Сахарова [6]. Порошковые дифракционные данные для рентгенофазового анализа осадка были получены на автодифрактометре STOE STADI-Р.

На втором этапе исследований процесс взаимной нейтрализации кислых и карбонатных растворов осуществляли непрерывным способом на лабораторном каскаде из трех реакторов. Для переработки использовали реальные оборотные растворы производства тетрафторида урана следующего состава, г/дм<sup>3</sup>: хлоридно-фторидные маточники – 7,87 U(VI), 0,2 U(IV), 47,63 HCl, 2,9 F<sup>-</sup>; карбонатные растворы – 2,6 U(VI), 9,8 NH<sub>4</sub>OH, 49,9 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 67,2 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. В ходе экспериментов оборотные растворы подавали насосами в головной реактор каскада до pH<sub>1</sub> = 2,0-6,0. Далее смесь растворов самотеком поступала во второй реактор, где осуществлялась продувка воздухом со скоростью 1 дм<sup>3</sup>/ч. Из второго реактора смесь самотеком поступала в третий реактор, куда насосом подавали 17 %-ый раствор NaOH до pH<sub>3</sub> = 8-12. Затем пульпа самотеком поступала в емкостьнакопитель, откуда отбирали пробы раствора, фильтровали и анализировали на содержание урана по методу Сахарова [6].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе проведенных исследований был поставлен ряд экспериментов по нейтрализации азотнокислых рафинатов карбонатными растворами до  $pH_1$  с последующей продувкой воздухом до стабилизации  $pH_2$ , целью которых было определение зависимости остаточной концентрации урана в растворе от величины pH. Результаты опытов представлены на рис. 1.

При нейтрализации азотнокислых рафинатов карбонатными растворами до  $pH_1 \ge 4,3$  и последующей продувки воздухом происходит процесс разрушения карбоната аммония, сопровождающийся выделением углекислого газа и ростом pH за счет увеличения концентрации аммиака. Это препятствует образованию комплекса  $[UO_2(CO_3)_3]^{4-}$  и способствует осаждению урана из растворов. Согласно результатам рентгенофазового анализа преобладающей фазой осадка является  $2UO_3 \cdot NH_3 \cdot 3H_2O$  (более 96%). Проведение процесса нейтрализации при pH<sub>1</sub> = 5,0 (V<sub>KM</sub>/V<sub>P3</sub> ≈ 1,0) обеспечивает остаточное содержание урана в растворе менее 4 мг/дм<sup>3</sup>.



Рис. 1. Влияние pH нейтрализации азотнокислых рафинатов карбонатными растворами (pH<sub>1</sub>) на остаточную концентрацию урана в растворе и pH после продувки воздухом (pH<sub>2</sub>) Fig. 1. The effect of neutralization pH of nitric acid raffinates by carbonate solutions (pH<sub>1</sub>) on the residual uranium concentration and the pH after the air blowing (pH<sub>2</sub>)

Согласно [1,2] при повышенных температурах карбонат аммония может частично или полностью разрушаться, что способствует снижению остаточной концентрации урана в растворе. Поэтому был проведен ряд экспериментов по нейтрализации азотнокислых рафинатов карбонатными маточниками до  $pH_1 = 4,5-5,5$  с последующей продувкой воздухом при температуре 20-80°С. Результаты экспериментов показали, что с ростом температуры в интервале 20-60°С наблюдается снижение остаточного содержания урана в растворе. Дальнейшее увеличение температуры способствует интенсивному разрушению карбоната аммония с выделением в атмосферу не только CO<sub>2</sub>, но и NH<sub>3</sub>, что негативно сказывается на величине рН и, как следствие, приводит к высокой остаточной концентрации урана в растворе (рисунок 2). Несмотря на положительное влияние температуры на полноту осаждения урана, основное значение имеет величина рН1 нейтрализации. Поэтому проведение процесса нейтрализации при повышенной температуре представляется экономически нецелесообразным (рис. 2).



Рис. 2. Влияние температуры на остаточную концентрацию урана в растворе и рН после продувки воздухом (pH<sub>2</sub>) при нейтрализации азотнокислых рафинатов карбонатными растворами (pH<sub>1</sub> = 5,0)

Fig. 2. The effect of temperature on the residual uranium concentration and the pH after the air blowing  $(pH_2)$  during neutralization of nitric acid raffinates by carbonate solutions  $(pH_1 = 5,0)$ 



Рис. 3. Влияние pH щелочной нейтрализации (pH<sub>3</sub>) смеси хлоридно-фторидных и карбонатных растворов (pH<sub>1</sub> = 5,0) на остаточную концентрацию урана в растворе и расход NaOH Fig. 3. The effect of alkaline neutralization pH (pH<sub>3</sub>) of chloride-fluoride and carbonate solutions mixture (pH<sub>1</sub> = 5,0) on

the residual uranium concentration and the NaOH consumption

В ходе исследования процесса нейтрализации хлоридно-фторидных растворов карбонатными маточниками было установлено, что при продувке воздухом смеси растворов pH не изменяется. Присутствие в растворах плавиковой кислоты и образование в результате нейтрализации фторидов аммония способствует проявлению буферных свойств и стабилизации pH. При этом в результате образования устойчивых фториднохлоридных комплексов уранила осаждение урана из растворов не происходит. В связи с этим была проведена серия экспериментов по обработке щелочью до  $pH_3 = 7,0-11,5$  смеси растворов, полученной при нейтрализации хлоридно-фторидных маточников карбонатным растворами до  $pH_1$  4,0-5,0 и последующей продувке воздухом.

Проведенные исследования показали, что нейтрализацию хлоридно-фторидных маточников карбонатными растворами необходимо проводить до  $pH_1 = 5,0$  ( $V_{KM}/V_{X\Phi M} = 1,54$ ) с последующей продувкой воздухом и дальнейшей обработкой 20%-ым раствором гидроксида натрия до  $pH_3$  10,0. Это обеспечивает остаточное содержание урана в растворе менее 2 мг/дм<sup>3</sup>. (рис. 3). При увеличении  $pH_3$  щелочной нейтрализации возрастает расход NaOH, а также наблюдается выделение аммиака в газовую фазу, при уменьшении  $pH_3$  снижается полнота осаждения урана.



Рис. 4. Влияние pH щелочной нейтрализации (pH<sub>3</sub>) смеси кислых и карбонатных растворов ( $V_{X\Phi M}/V_{P3}=1$ ; pH<sub>1</sub> = 5,0) на остаточную концентрацию урана в растворе и расход NaOH Fig. 4. The effect of alkaline neutralization pH (pH<sub>3</sub>) of acid and

carbonate solutions mixture ( $V_{CFS}/V_{ER} = 1$ ;  $pH_1 = 5,0$ ) on the residual uranium concentration and the NaOH consumption

В ходе работы была также исследована возможность совместной переработки сразу всех трех типов оборотных растворов. Для этого был проведен ряд экспериментов по нейтрализации смеси азотнокислых рафинатов и хлориднофторидных маточников (в объемных соотношениях 1:1 и 1:2) карбонатными растворами. Выбор соотношения был обусловлен объемами кислых оборотных растворов, образующихся в результате операций аффинажа производства тетрафторида урана «полусухим» способом. Согласно полученным данным, при нейтрализации смеси кислых урансодержащих растворов карбонатными маточниками наблюдаются те же закономерности, что и при переработке чистых хлоридно-фторидных растворов (рис. 4).

Помимо исследований на модельных растворах были проведены эксперименты по взаимной нейтрализации реальных оборотных растворов производства тетрафторида урана на лабораторном экспериментальном каскаде. Согласно полученным данным (таблица), нейтрализация хлоридно-фторидных растворов карбонатными маточниками в головном реакторе до  $pH_1 = 3,5-4,5$  с последующей обработкой смеси щелочью до рН3 = 11-12 в хвостовом реакторе каскада обеспечивает остаточное содержание урана в растворе менее 6 мг/дм<sup>3</sup>. Однако, как и в экспериментах на модельных растворах, при этом наблюдается высокий расход щелочи и выделение аммиака в газовую фазу. Поэтому технологически приемлемым является проведение щелочной нейтрализации до  $pH_3 = 10.0$ .

Таблица

Влияние pH смеси оборотных растворов (pH<sub>1</sub>) и pH щелочной нейтрализации (pH<sub>3</sub>) на остаточную концентрацию урана в растворе на выходе с экспериментального каскада

*Table.* The effect of spillage solutions mixture pH (pH<sub>1</sub>) and alkaline neutralization pH (pH<sub>3</sub>) on the residual uranium concentration at the exit from the experimental cascade

tui cuscuuc						
лЦ		C <sub>U</sub> , 1	С <sub>U</sub> , мг/дм <sup>3</sup>			
$pn_1$	pH <sub>3</sub> =8	pH3=10	pH3=11	pH3=12		
2,0	376	9,0	3,4	0,8		
2,5	342	11,0	2,8	3,4		
3,3	316	9,1	3,5	3,3		
4,5	12	9,7	5,1	5,5		
6,0	1541	1020	339	2,6		

#### выводы

Проведены исследования процессов взаимной нейтрализации кислых и карбонатных оборотных растворов производства тетрафторида урана. Установлено, что нейтрализация азотнокислых рафинатов карбонатными маточниками до pH ≥ 4,3 с последующей продувкой воздухом приводит к разрушению карбонатного комплекса урана, росту рН и осаждению полиуранатов аммония. С увеличением температуры процесса в диапазоне 20-60°С наблюдается увеличению степени осаждения урана. Дальнейший рост температуры снижает полноту осаждения урана за счет выделения аммиака в газовую фазу. Минимальное остаточное содержание урана в растворе (около 1 мг/дм<sup>3</sup>) наблюдается при нейтрализации азотнокислых рафинатов карбонатными маточниками до pH = 5,0 (с последующей продувкой воздуха) при

температуре 40-60°С. Процесс нейтрализации хлоридно-фторидных растворов карбонатными маточниками с последующей продувкой воздухом не сопровождается изменением pH и осаждением урана. Это связано с проявлением буферных свойств, а также с образованием устойчивых фторидно-хлоридных комплексов уранила. Низкой остаточной концентрации урана в растворе можно добиться за счет щелочной обработки смеси растворов после продувки воздухом до pH = 9,5-10,0.

Результаты работы были использованы при разработке технологии совместной переработки оборотных растворов, успешно прошедшей испытания в условиях действующего производства тетрафторида урана.

## ЛИТЕРАТУРА

 Тураев Н.С., Жерин И.И. Химия и технология урана. М.: Издат. Дом «Руда и металлы». 2006. 396 с.; Turaev N.S., Zherin I.I. Chemistry and technology of uranium. M.: Izdat. Dom «Ruda i metally». 2006. 396 p. (in Russian).

 Громов Б.В. Введение в химическую технологию урана. М.: Атомиздат. 1978. 336 с.; Gromov B.V. Introduction to chemical technology of ura-

**Gromov B.V.** Introduction to chemical technology of ura nium. M.: Atomizdat. 1978. 336 p. (in Russian).

Кафедра редких металлов и наноматериалов

- Штуца М.Г., Филиппов В.Б., Медведева М.Л., Ершов Б.Г. // Экол. и пром-сть России. 2003. Вып. 5. С. 11-14; Shtutsa M.G., Filippov V.B., Medvedeva M.L., Ershov B.G. // Ecol. i prom-st Rossii 2003. N 5. С. 11-14 (in Russian).
- Смышляев В.Ю., Рычков В.Н., Дементьев А.А, Головко В.В., Горохов Д.С., Смирнов А.Л. // Сб. докл. IV межд. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы урановой промышленности». Алматы: ТОО «Tamga Design Kazakhstan». 2006. С. 96;
   Smyshlyaev V.Yu., Rychkov V.N., Dementev A.A., Golovko V.V., Gorokhov D.S., Smirnov A.L. // Collection of presentations of IV Int. Sci.-Pract. Konf. «Actual problems of uranium imdustry». Almaty: TOO «Tamga Design Kazakhstan». 2006. Р. 96 (in Russian).
   Попонин Н.А., Смышляев В.Ю., Дементьев А.А,
- 3. Попонин н.А., Смышляев Б.Ю., дементьев А.А, Рычков В.Н., Смирнов А.Л., Шаталов В.В., Шереметьев М.Ф. // Сб. докл. V межд. науч.-практ. конф. «Актуальные проблемы урановой промышленности». Алматы: НАК «Казатомпром». 2008. С. 73-77; Poponin N.A., Smyshlyaev V.Yu., Dementev A.A., Rychkov V.N., Smirnov A.L., Shatalov V.V., Sheremetev M.F. // Collection of presentations of IV Int. Sci.-Pract. Konf. «Actual problems of uranium imdustry» Almaty: NAC «Kazatomprom». 2008. P. 73-77 (in Russian).
- Марков В.К., Виноградов А.В., Елинсон С.В. Уран, методы его определения. М.: Атомиздат. 1964. 512 с.; Markov V.K., Vinogradov A.V., Elinson S.V. Methods of uranium determination. М.: Atomizdat. 1964. 512 p. (in Russian).

УДК 621.315.617.3.029.64

## О.В. Неелова

## КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКАЯ КОМПОЗИЦИЯ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ С ПОВЫШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ И ТЕРМО- И МОРОЗО-СТОЙКОСТЬЮ ПОКРЫТИЙ

(Северо-Осетинский государственный университет им. К.Л. Хетагурова) e-mail: o.neelova2011@yandex.ru

Разработана рецептура кремнийорганической композиции низкотемпературного отверждения с высокой адгезией полимерного покрытия к различным конструкционным материалам, как при нормальных климатических условиях, так и в условиях воздействия жестких климатических факторов. Покрытие работоспособно в интервале температур от -70 до + 250°C, обладает высокими диэлектрическими характеристиками (в том числе в CBЧ диапазоне частот), отсутствием коррозионного действия по отношению к алюминию и меди, высокими влагозащитными свойствами, сочетает высокую эластичность с прочностью. Композиция применяется для защиты активных элементов и плат CBЧ изделий электронной техники.

**Ключевые слова:** кремнийорганические электроизоляционные полимерные материалы, адгезия, термо- и морозостойкость, защита изделий электронной техники

Для разработки и создания новых изделий электронной техники (ИЭТ) – мощных высоковольтных транзисторов, диодов и резисторов, интегральных схем, ГИС СВЧ и др. – требуются термо- и морозостойкие эластичные коррозиопассивные высокочистые по ионным примесям калия, натрия и хлора полимерные материалы с высокими алгезионными и зашитными свойствами. обеспечивающими стабильность параметров изделий при воздействии жестких климатических факторов. Этим условиям наиболее полно удовлетворяют кремнийорганические полимерные материалы. Зарубежные фирмы «Dow Corning», «Transene», «General Electric» (CIIIA), «Toshiba Silicon», «Shin-Etsu» (Япония) согласно их проспектным данным предлагают обширную номенклатуру кремнийорганических полимерных материалов (заливочных компаундов, электроизоляционных лаков, гелеобразных композиций, тиксотропных паст, предназначенных для использования в микроэлектронике и электронном приборостроении [1]. Материалы, как правило, обладают высокой степенью чистоты по ионным примесям, коррозиопассивны, покрытия сочетают высокую эластичность с достаточной прочностью, работоспособны в диапазоне температур от -50÷-65°С до +200÷+250°С, имеют отличные диэлектрические характеристики.

Отечественные кремнийорганические полимерные материалы, применяемые в электронном приборостроении, представлены, главным образом, кремнийорганическими компаундами и герметиками на основе низкомолекулярных каучуков и наполнителей, сшивающих агентов и катализаторов отверждения. Вулканизаты обладают высокими электроизоляционными свойствами, влаго- и термостойкостью, эластичностью, но недостаточной прочностью и твердостью покрытия. Кремнийорганические лаки, представляющие 50-60% растворы полиорганосилоксановых смол в растворителях, образуют при отверждении жесткие покрытия с низкой эластичностью [2].

Целью работы является разработка новой кремнийорганической однокомпонентной композиции низкотемпературного отверждения, позволяющей получать термо- и морозостойкие покрытия с повышенными электроизоляционными, адгезионными и прочностными свойствами и твердостью, предназначенной для защиты СВЧ изделий электронной техники.

Ранее в отечественной микроэлектронике применяли эпоксидную эмаль ЭП-274 и полиамидоимидные лаки ПАИ-1 и ПАИ-2И [3,4]. Однако покрытия на основе этих материалов имеют недостаточную адгезию к конструкционным материалам, особенно после воздействия жестких климатических факторов. Полимеризация покрытий проводится при температуре 150-250°С, что препятствует их использованию для защиты СВЧ схем после сборки. Покрытия обладают достаточно высокими электроизоляционными свойствами, но вследствие значительной полярности макромолекул имеют большие диэлектрические потери (тангенс угла диэлектрических потерь на частоте  $10^6$  Гц составляет (1-2)· $10^{-2}$ ), что не отвечает требованиям, предъявляемым к материалам для СВЧ техники [5]. Покрытие на основе эмали ЭП-274 не обладает высокой термостойкостью, верхняя рабочая температура составляет +150°С.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве основы композиции использовали кремнийорганический блок-сополимер лестничного строения, состоящий из жестких фенилсилсесквиоксановых и эластичных одноцепочечных диметилсилоксановых звеньев с концевыми гидроксильными группами, следующего строения:



где n = 5-8, m = 25-80.

Массовая доля гидроксильных групп в блок-сополимере составляет 0,4-0,5 %. Использование этого продукта, выпускаемого под промышленным названием «Лестосил СМ» (ТУ 38.031.006-90), позволяет получить термостойкие, электроизоляционные покрытия, сочетающие высокую эластичность с прочностью и твердостью [6]. «Лестосил СМ» представляет собой твердый порошкообразный продукт, растворимый в толуоле, бутилацетате и этилацетате; лаки на его основе (40-50 % растворы) используются в качестве защитных покрытий в медицинской и пищевой промышленности.

Методами дифференциально-термического и термогравиметрического анализов (ДТА И ТГА) была изучена термостойкость блок-сополимера «Лестосил СМ». Термограммы, полученные на дериватографе системы Ф. Паулик, И. Паулик и Л. Эрдеи в атмосфере воздуха и при температурном нагреве со скоростью 7<sup>0</sup>/мин., приведены на рис.1 (кр. 1). Как видно из приведенных данных, температура начала термоокислительной деструкции полимера составляет 380°С, а 5 % потеря массы наблюдается при 400°С.

Содержание ионных примесей в блоксополимере не контролируется, поэтому его предварительно очищали методом переосаждения из толуольного раствора этиловым спиртом. Очищенный продукт растворяли в толуоле или в смеси толуола с метилэтилкетоном в соотношении 2:1 для получения состава с хорошим розливом. Покрытие, полученное из 20 % раствора очищенного продукта в толуоле, не оказывает коррозионного действия на алюминий.



Рис. 1. Кривые ДТА (а) и ТГА (б): 1 – блок-сополимер «Лестосил СМ»; 2 – полидиметисборцирконсилоксан; 3 – пленка лака ЭКТ

Fig. 1. Curves of DTA (a) and TGA (6): 1 – block copolymer «Lestosil SM»; 2 – polydimethylborzirconsilicone; 3 –film of varnish EKT

Благодаря наличию концевых гидроксильных групп блок-сополимер «Лестосил СМ» способен отверждаться при комнатной температуре по реакции поликонденсации под воздействием полифункциональных кремнийорганических соединений: органоацилокси- и аминоалкоксисиланов, кремнийорганических оксимов и амидов, а также оловоорганических соединений в присутствии сшивающих агентов. Основными критериями при выборе отверждающей системы для блоксополимера «Лестосил СМ» были: получение стабильной однокомпонентной композиции со сроком хранения не менее 3 мес., высокие адгезионные и электроизоляционные свойства покрытия, полученного по режиму отверждения при температуре не более +70°С в течение 4-5 ч и отсутствие коррозии на активных элементах. В работе были исследованы следующие отверждающие системы: 1% раствор ацетилацетоната алюминия  $(C_5H_7O_2)_3Al$  в триэтоксисилане HSi  $(OC_2H_5)_3$ , 10% раствор оловоорганического соединения в триэтоксисилане и этилсиликате-32, винилтрис(ацетоксимо)силан CH2=CHSi[ON=C(CH3)2]3, метакрилатметилтриэтоксисилан CH2=C(CH3)COOCH2Si  $(OC_2H_5)_3$ , метилтриацетоксисилан CH<sub>3</sub>Si  $(OCOCH_3)_3$ , 10-20% растворы полидиметилборцирконсилоксана в триэтоксисилане, а также их различные сочетания. Композиции готовили путем смешивания основы - 20% раствора блок-сополимера «Лестосил СМ» в толуоле - с отверждающей системой и добавками. Было изготовлено более 70 различных по составу композиций, однако указанным критериям, главным образом по технологическим свойствам, соответствовали композиции, состав которых и свойства их покрытий приведены в табл.1. Как видно из приведенных данных, для получения однокомпонентной композиции с длительным сроком хранения в качестве отверждающей системы целесообразно использовать 10% раствор полидиметилборцирконсилоксана в триэтоксисилане. Все другие исследованные отвердители не позволяют получить однородные, прозрачные и прочные покрытия с высокими адгезионными и электроизоляционными свойствами и отсутствием коррозии.

Полидиметилборцирконсилоксан представляет собой продукт взаимодействия α,ωдигидроксиполидиметилсилоксана

HO 
$$- \begin{bmatrix} CH_3 \\ J \\ Si = O - H \\ CH_3 \end{bmatrix}_n$$
, где n = 100-1500

с борной кислотой  $H_3BO_3$  и ацетилацетонатом циркония ( $C_5H_7O_2$ )<sub>4</sub>Zr, полученный при массовом соотношении компонентов 100:16,8:0,65, что соответствует соотношению атомов Si:B:Zr =1000: :200:1. Методика его синтеза и очистки приведена в статье [7]. Очищенный и высушенный полимер представляет собой прозрачный вязкий гидролитически стойкий продукт с содержанием бора 0,6-0,8 % и циркония 0,0002 %. Содержание ионогенных примесей в очищенном полимере (ионов Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup>) не превышает 5·10<sup>-5</sup>%.

На рис. 1 (кр. 2) приведены термограммы полидиметилборцирконсилоксана. Температура начала его термоокислительной деструкции составляет 370°С, а 5 % потеря массы наблюдается при 390°С. Исследование его коррозионной активности показало отсутствие коррозии по отношению к алюминию и меди.

Полимер вводили в композицию в виде 10 % раствора в триэтоксисилане HSi(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>. При более высокой концентрации наблюдалось желирование композиции при хранении. Дополнительно для увеличения степени сшивки блок-сополимера и снижения температуры и времени отверждения в композицию вводили метакрилатметилтриэтоксисилан



Для получения стабильных диэлектрических характеристик покрытия при воздействии жестких климатических факторов в композицию вводили 4,4' -дитиоди-фенилдималеимид



4,4' -дитиодифенилдималеимид представляет собой твердое кристаллическое вещество грязно-желтого цвета. Его очищали методом перекристаллизации из раствора в N,N-диметилформамиде.

Таблица 1

#### Свойства покрытий на основе 20 % раствора блок-сополимера "Лестосил СМ" с различными отверждающими системами *Table 1.* Properties of coverings on the basis of 20 % of solution of block copolymer "Lestosil SM" with various

hardening systems						
No row		Электроизоля	ционные сво	Коррози-		
JNº KOM-	компоненты отверждающей системы	НКУ и при	температуре	250°C	онная ак-	Адгезия
ции	и их количество, мас.ч., на 100 мас.ч. основы	ρ <sub>ν</sub> , Ом∙см	tg δ	3	тивность к Al, балл	к Si, балл
1	1 % раствор ацетилацетоната алюми- ния в триэтоксисилане - 6	$4 \cdot 10^{15}$	4,3·10 <sup>-3</sup>	3,1	1	1
	Метакрилатметилтриэтоксисилан - 0,5	$2 \cdot 10^{10}$	1,6·10 <sup>-3</sup>	2,1		
2	10% раствор оловоорганического со- единения в триэтоксисилане - 5	$2 \cdot 10^{15}$ 1 5 \cdot 10^{12}	$1,2\cdot10^{-3}$ 1 3·10 <sup>-3</sup>	3,3 2.5	3	Покрытие легко снима- ется с под-
		1,0 10	1,0 10	-,0		ложки
3	ния в триэтоксисилане - 5	$6 \cdot 10^{14}$	$2,3.10^{-3}$	3,3	1	1
-	винил-трис-(ацетоксимо)силан -1	$1 \cdot 10^{10}$	1,9·10 <sup>-3</sup>	2,4		
4	20% раствор полидиметилборциркон- силоксана в триэтоксисилане - 4	6·10 <sup>15</sup>	4,3·10 <sup>-3</sup>	3,1	1	1
	Метилтриацетоксисилан - 0,5	$6 \cdot 10^{11}$	$1,6.10^{-3}$	2,1		
5	10% раствор полидиметилборциркон- силоксана в триэтоксисилане - 4	5·10 <sup>15</sup>	9·10 <sup>-4</sup>	3,4	0	1
C	Метакрилатметилтриэтоксисилан - 0,5	$1 \cdot 10^{11}$	9·10 <sup>-4</sup>	2,2	Ū	
6	10% раствор полидиметилборциркон- силоксана в триэтоксисилане - 2 1% раствор ацетилацетоната алюми-	$2.10^{15}$	4·10 <sup>-3</sup>	3,0	1	1
	ния в триэтоксисилане - 4 Метакрилатметилтриэтоксисилан - 0,5	$3.10^{10}$	3,6.10-3	2,1		
7	10% раствор полидиметилборциркон- силоксана в триэтоксисилане - 4 Метакрилатметилтриэтоксисилан - 0,5	$8 \cdot 10^{15}$ $1 \cdot 10^{12}$	$1,2\cdot10^{-3}$ $1,6\cdot10^{-3}$	3,4 2,2	0	1
	4,4 - дитиодифенилдималеимид - 0,1					
0	силоксана в триэтоксисилане - 4	$2 \cdot 10^{16}$	$1,4.10^{-3}$	3,1	2	1
8	Метакрилатметилтриэтоксисилан - 0,5 1,2-Диоксиантрахинон - 0,1	$4 \cdot 10^{11}$	8.10-4	2,1	2	1
9	10% раствор полидиметилборциркон- силоксана в триэтоксисилане - 4	$1 \cdot 10^{15}$	2·10 <sup>-3</sup>	3,4	0	1
9	Метакрилатметилтриэтоксисилан - 0,5 Бензимидазол - 0,1	$4 \cdot 10^{10}$	$1.10^{-3}$	3,0	0	1

Данная отверждающая система не приводит к образованию при отверждении веществ, способных вызывать коррозию активных элементов, и позволяет получать покрытия с высокой адгезией к различным конструкционным материалам. Композиция №7 (табл. 1), покрытие которой обладает наиболее высокими адгезионными и электроизоляционными свойствами как при нормальных климатических условиях (НКУ), так и при температуре +250°С, отсутствием коррозии,

была выбрана для дальнейших исследований и получила название «Лак марки ЭКТ».

Адгезионные свойства покрытий исследовали к поверхности следующих конструкционных материалов: алюминий, медь, золото (позолоченные медные пластинки), кремний, германий, арсенид галлия, феррит, поликор, стеклотекстолит и методом решетчатых надрезов по определяли ГОСТ 15140-78. Композиции наносили на пластины методом полива и отверждали при температуре +70°С в течение 4 ч. Испытания проводили при НКУ и после воздействия жестких климатических факторов. Защитные свойства покрытий оценивали визуально: покрытие после испытаний не должно иметь сыпи, пузырей, отслаивания, растрескивания, вызывать коррозию. Испытания показали, что покрытия выдерживают воздействие температур +250°С в течение 1000 ч., +300°С в течение 24 ч., +400°С в течение 1 ч. и -70°С в течение 10 ч., среды с относительной влажностью (95±3) % при температуре (40±2)°С не менее 56 суток, изменения температуры среды от -60 до +150°С - 100 циклов (время выдержки при каждом значении температуры составляет 0,5 ч.), соляного тумана в течение 15 сут., кипячения в дистиллированной воде в течение 1 ч. и обладают радиационной стойкостью и грибоустойчивостью. Покрытие на всех типах изученных подложек не отслаивается и не растрескивается как после воздействия каждого из указанных климатических факторов, так и после комплексного воздействия термоциклов, влаги и соляного тумана. Такие подложки, как медь, позолоченная медь и стеклотекстолит, не выдерживают воздействие температуры +250°С.

Электроизоляционные свойства покрытий определяли: удельное объемное электрическое сопротивление  $\rho_v$  по ГОСТ 6433.2-71, тангенс угла диэлектрических потерь  $tg \delta$  и диэлектрическую проницаемость  $\varepsilon$  по ГОСТ 22372-77 на частоте 10<sup>6</sup> Гц и по ГОСТ 8.015-72 10 ГГц. Разработана методика и определены диэлектрические параметры tg $\delta$  и  $\varepsilon$  на частоте 15 ГГц. Электрическую прочность  $E_{np}$  определяли по ГОСТ 6433.3-71.

Степень чистоты исходных компонентов и композиций контролировали методом эмиссионно-спектрального анализа. Содержание хлора в композициях определяли методом потенциометрического титрования водного экстракта полимерной пленки раствором нитрата серебра с серебряным индикаторным электродом.

Коррозионную активность покрытий определяли по отношению к алюминию и меди по следующей методике. Испытания проводили в специальной камере при температуре  $85 \pm 2^{\circ}$ C, относительной влажности  $95 \pm 3$  % и постоянном напряжении  $100 \pm 5$  В. Испытуемую пленку размером  $50 \times 4$  мм помещали на электроды, на которые предварительно накладывали алюминиевую или медную фольгу. Электроды укрепляли на плате из полиметилметакрилата. Для лучшего контакта пленки с фольгой и электродами материал с наружной поверхности прижимали грузом. Электроды подключали к источнику питания и выдерживали в течение 96 ч. После испытания фольгу осматривали под микроскопом и оценивали степень коррозионного воздействия покрытия по 4-балльной системе от 0 (отсутствие коррозии) до 3 баллов (максимальная коррозионная активность).

Влагопоглощение пленок определяли по ГОСТ 21513-76. Физико-механические свойства пленок определяли: условную прочность при растяжении и относительное удлинение при разрыве по ГОСТ 21751-76, твердость покрытия по маятниковому прибору типа М-3 по ГОСТ 5233-67, эластичность пленки при изгибе по ГОСТ 6806-73.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения покрытий с различной толщиной лаковой пленки были приготовлены композиции с содержанием блок-сополимера «Лестосил СМ» от 20 до 40 % и соответствующим количеством остальных компонентов. Рецептура лака марки ЭКТ приведена в табл. 2.

Таблица 2

Состав композиции «Лак марки ЭКТ»					
Table 2. Composition content «Varnish of mark EKT»					
Vorgonauti i korgooniuu	Содержание компо-				
Компоненты композиции	нентов, мас. %				
Блок-сополимер «Лестосил СМ»	20-40				
Полидиметилборцирконсилоксан	0,4-1,5				
Триэтоксисилан	4-10				
Метакрилатметилтриэтоксисилан	0,4-0,6				
4,4'- дитиодифенилдималеимид	0,05-0,1				
Растворитель	Остальное				

Использование в качестве компонента отверждающей системы полидиметилборцирконсилоксана, содержащего атомы бора и циркония в полимерной цепи, способствует повышению термостойкости покрытий и их устойчивости к воздействию жестких климатических факторов. Согласно данным ДТА и ТГА лаковой пленки (рис. 1, кр. 3) в интервале температур от 20 до 400°С не наблюдается явлений термоокислительной деструкции и потеря массы практически отсутствует. При температуре выше 400°С начинается разложение полимерной пленки, при этом потеря массы 5 % наблюдается при температуре 415°С. Это позволяет рекомендовать лак ЭКТ для получения покрытий, длительно работающих при температуре 250°С и кратковременно до 400°С. Для подтверждения этого вывода были исследованы электроизоляционные и адгезионные свойства покрытий после воздействия температуры 300°С и выше, а также определена потеря массы при термостарении (табл. 3).

Таблица 3 Свойства покрытия после температурных воздействий *Table 3.* Properties of covering after temperature actions

Наимено-		Резуль-
вание пара-	вид температурного	таты ис-
метров	воздеиствия	пытаний
	температура 250°С в течение	
a ()	1000 ч.	
$\rho_v, OM CM$	- при НКУ	$6 \cdot 10^{16}$
	- при температуре 250°С	$9.10^{12}$
	температура 300°С в течение 24 ч.	
ρ <sub>ν</sub> ,Ом∙см	- при НКУ	$2 \cdot 10^{16}$
	- при температуре 250°С	$5 \cdot 10^{12}$
ta S un uno	температура 250°С в течение	
tg о на час-	1000 ч.	
$10^6 \Gamma_{\rm H}$	- при НКУ	$8 \cdot 10^{-4}$
тотц	- при температуре 250°С	$3 \cdot 10^{-3}$
tg б на час-	температура 300°С в течение 24 ч.	1 2.10 <sup>-3</sup>
тоте	- при НКУ	$1,5^{10}$
10 <sup>6</sup> Гц	- при температуре 250°С	2,0.10
	температура 250°С в течение	
є на частоте	1000 ч.	
10 <sup>6</sup> Гц	- при НКУ	3,1
	- при температуре 250°С	2,3
	температура 300°С в течение 24 ч.	
$10^{6} \Gamma_{\rm H}$	- при НКУ	3,4
ТОТЦ	- при температуре 250°С	2,5
Адгезия к		
кремнию,	температура 300°С в течение 24 ч.	1
поликору,	температура 350°С в течение 1 ч.	1
ферриту,	температура 400°С в течение 1 ч.	1
балл		
Эпастин-	температура 250°С в течение	
HOCTL MM	1000 ч.	1
noers, mm	температура 300°С в течение 24 ч.	1
Потеря	температура 300°С в течение 24 ч.	2,31
массы, %	температура 300°С в течение 100 ч.	5,59



	-100	-50	Ó	50	100	150	200	250	T,°C	
Ри	c. 2. 3a	висим	ость в	еличи	ны tg б	пленк	ки лака	ıЭКТ,	приго-	•
тов	ленног	о из дн	зух па	ртий б	блок-сс	полим	iepa «J	Іестос	ил СМ	<i>»</i>
Fig	. 2. The	e depen	dence	of tg a	5 value	of film	n of var	nish E	EKT pre	-
	pared f	rom tw	o part	ies of l	block c	opolyn	ner «Læ	estosil	SM»	

## Таблица 4 Свойства лака ЭКТ и его отечественного и зарубежного аналогов

Table 4.	Properties	of varnis	h EKT	and it	ts domesti	c and
		foreign a	nalogu	es		

	reign analo	gues	
		Отечест	венный и
Наименование	-	зарубежн	ый аналоги
показателя и	Лак ЭКТ	Лак ПАИ-	Эластомер
единица измерения		2И	«DC R-4-
D			311/»
В неотве	ржденном	состоянии	[
	Бесцвет-	Вязкая	270
	ная или	темно-	Жидкость
Внешнии вид	слегка	желтого	соломенно-
	желтого	цвета	желтого
	цвета	жидкость	цвета
	жидкость 14 50	120	
Вязкость условная, с	$(\pi 0 \text{ B}3-4)$	$(\pi 0 \text{ B3-1})$	0,99 П
Массовая доля ион-	(110 D3 4)	(110 D3 1)	
ных примесей %	5	5	
натрий	$(1-3) \cdot 10^{-5}$	$6.10^{-5}$	Высоко-
калий	$(6-8) \cdot 10^{-0}$	6.10-5	чистый
хлор	$< 5.10^{-4}$	$<5.10^{-4}$	
			25±10/24
Режим	25±10/20	/0-150/1,5	или
отверждения, °С/ч	или 70 / 4	+	75-100/0,5-0,7
1 ,		200/1 +	(с катализа-
		250/ 0,75	тором)
В отвер	жденном с	остоянии	,
	$-70 \div +250$		
Диапазон рабочих	кратко-	co . 050	cr
температур, °С	временно	$-60 \div +250$	$-65 \div +200$
1 517	до 400		
Коррозионная актив-	0	1	коррозио-
ность к Al и Cu, балл	0	1	пассивен
o Owen	$9.10^{15}$ -	1.10 <sup>15</sup>	4.10 <sup>14</sup>
	$3.10^{16}$	1.10	410
tg б на частоте 10 <sup>6</sup> Гц	$(1,0-1,4)\cdot 10^{-3}$	$2,2.10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$
на частоте 10 ГГц	$1,2.10^{-2}$	$1,4.10^{-2}$	-
є на частоте 10 <sup>6</sup> Гц	3,0-3,5	2,3	2,7
на частоте 10 ГГц	2,6	3,7	-
Е <sub>пр</sub> , кВ/мм	42-58	-	48
Адгезия к конструк-			
ционным материа-			
лам, балл		отслаива-	
кремний	1	ние	высокая
алюминий	1	1	Direction
медь	1	1	
феррит	1	4	
поликор	1	4	
Условная прочность	3-4	-	2.5
при растяжении, МПа			_,_
Относительное удли-	180-260	-	120
нение при разрыве, %	0405	0.02	-
І вердость, усл. ед.	0,4-0,5	0,83	-
Влагопоглоща-	0	-	-
емость, %	-		l

Морозостойкость покрытия оценивали по измерению величины тангенса угла диэлектрических потерь  $tg \delta$  на частоте  $10^6 \Gamma$ ц при отрицательных температурах. Кривые зависимости  $tg \delta$  от температуры приведены на рис. 2. Как видно из приведенных данных, температура стеклования пленки лака ЭКТ, приготовленного из разных партий блок-сополимера, соответствующая пику на кривой, составляет –  $(70-72)^{\circ}$ С.

Разработанная композиция обладает ускоренным низкотемпературным режимом отверждения (температура +70°С в течение 4 ч) и является однокомпонентной системой с достаточно длительным сроком хранения (не менее 6 месяцев). Лак ЭКТ можно наносить на изделия различными способами: кистью, окунанием, наливом, распылением и др. Рекомендуемая толщина защитного слоя для жестких условий эксплуатации составляет 80-100 мкм.

В табл. 4 представлены физико-химические свойства лака ЭКТ и полимерного покрытия в сравнении с отечественным аналогом - лаком ПАИ-2И и зарубежным аналогом – силиконовым эластомером «DC R-4-3117» фирмы «Dow Corning Со.» (США), который имеет высокие диэлектрические свойства в широком диапазоне частот (от низких до микроволновых) и обеспечивает надежную защиту ряда электронных схем, приборов и сборок от влаги, смен температур и других климатических воздействий в диапазоне температур от -65 до +200°С [8]. Покрытие «DC R-4-3117» сочетает прочность и твердость полимерных смол с эластичностью эластомеров, обеспечивая высокую влагостойкость и защиту от коррозии. Как видно из приведенных данных, лак ЭКТ по технологическим свойствам, адгезии покрытия, коррозионной активности и величине  $tg \delta$  превосходит отечественный аналог и по основным свойствам соответствует уровню зарубежного аналога.

Покрытия, полученные из лака ЭКТ, обладают высокими диэлектрическими свойствами в широком диапазоне частот, отсутствием коррозионного действия по отношению к алюминию и меди, высокими влагозащитными свойствами, отличной адгезией к различным конструкционным материалам, сочетают высокую эластичность с прочно-

Кафедра общей и неорганической химии

стью и достаточной твердостью. Лак ЭКТ внедрен в производство ряда СВЧ изделий электронной техники: для защиты диодов и конденсаторов, микросборок на поликоровой и стеклотекстолитовой подложках, мест паек от воздействия климатических факторов. На лак ЭКТ разработаны технические условия – ЫУО.028.122 ТУ – и организовано его производство.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Попова Г.Е. // Обзоры по электронной технике. Сер. 6. Материалы. 1988. Вып. 8 (1414). 43 с.;
   Ророvа G.E. // Reviews on the electronic technics. Series 6.
- Materials. 1988. N 8 (1414). 43 р. (in Russian).
  2. PM 11.028.003-81. Материалы для защиты p-n-переходов полупроводниковых приборов и интегральных микросхем. (Подслои и пассиваторы). Свойства. Применение. ВНИИ «Электронстандарт». 1982. 18 с.; RM 11.028.003-81. Materials for protection of p-n-transitions of semi-conductor devices and integrated microcircuits. (Intermediate layers and passivators). Properties. Application. VNII «Electronstandart». 1982. 18 p. (in Russian).
- Гайнутдинова Р.А., Ищенко А.Н., Нечитайло З.П., Поручикова Н.А., Урсуляк Н.Д. // Электронная техника. Сер. Электроника СВЧ. 1983. Вып. 1(349). С. 48-51; Gaiynutdinova R.A, Ishchenko A.N., Nechitaiylo Z.P., Poruchikova N.A., Ursulyak N.D. // Elektronnaya Tekhnika. Ser..Elektronika SVCh. 1983. N 1 (349). P. 48-51 (in Russian).
- Воронин И.В., Ершова Т.Н., Поручикова Н.А. // Электронная промышленность. 1986. Вып. 6. С. 11-14; Voronin I.V., Ershova T.N., Poruchikova N.A. // Elektronnaya promyshlennost. 1986. N 6. P. 11-14 (in Russian).
- Гуревич А.Е., Суханова Т.С. // Влагозащита печатных плат лакокрасочными покрытиями. Обмен опытом в радиопромышленности. 1979. Вып. 10. С. 45-48;
   Gurevich A.E., Sukhanova T.S. // Protection against a moisture of printed-circuit boards paint and varnish coverings. An exchange of experience in the radio industry. 1979. N 10. P. 45-48 (in Russian).
- 6. Долгоплоск С.Б., Милешкевич В.П. // Промышленность синтетического каучука. 1981. № 1. С. 14-15; Dolgoplosk S.B., Mileshkevich V.P. // Promyshlennost sinteticheskogo kauchuka. 1981. N 1. Р. 14-15 (in Russian).
- Неёлова О.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 11. С. 78-81; Neyelova O.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 11. P. 78-81 (in Russian).
- Информационный бюллетень фирмы «Dow Corning Co» (США). 1984. № 23-208; The information of the firm «Dow Corning Co» (USA). 1984. N 23-208 (in Russian).

## В.М. Седелкин, Л.Н. Потехина, Е.В. Олейникова

## РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ РАСТВОРОВ С ТВЕРДЫМИ НАПОЛНИТЕЛЯМИ НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ НАНОСТРУКТУРИРОВАНЫХ ФИЛЬТРАЦИОННЫХ МЕМБРАН

(Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина) e-mail: larisa\_potehina@mail.ru

В работе приведены результаты исследования реологических свойств полимерных растворов с твердыми наполнителями из термообработанных отходов обмолота проса. Показано влияние наполнителей на вязкость растворов. Получена универсальная зависимость для расчета эффективной вязкости наполненных растворов.

**Ключевые слова:** диацетат целлюлозы, полимерный раствор, твердый наполнитель, отходы обмолота проса, вязкость, наноструктурированные фильтрационные мембраны

#### ВВЕДЕНИЕ

Мембранные технологии находят все большее применение в различных отраслях промышленности, а также при водоподготовке и водоочистке. Основным элементом фильтрационного оборудования являются селективно проницаемые мембраны, которые изготавливаются из различного сырья. Однако наиболее широко используются полимерные мембраны, мировой рынок которых достигает 80%.

Особое место среди полимеров, из которых получают фильтрационные мембраны, занимают ацетаты целлюлозы, в частности – диацетаты целлюлозы (ДАЦ), которые использованы в данной работе как полимерное сырье для изготовления мембран.

В настоящее время для регулирования структуры и разделительных свойств полимерных мембран применяют в основном различные технологические приемы их формования из раствора. Практически не изучено влияние на структуру формовочных смесей и свойства мембран введения в полимерные растворы наполнителей различной природы, фракционного состава и поровой структуры.

В данной работе изложены результаты исследования диацетатцеллюлозных растворов с твердыми наполнителями, рецептура которых предложена авторами для изготовления наноструктурированных фильтрационных мембран и защищена патентом на изобретение [1].

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве полимерного сырья для приготовления растворов использовался порошкообразный диацетат целлюлозы хлопкового происхождения, для которого степень ацетилирования составляла 55,4%, средневязкостная молекулярная масса – 7,8·10<sup>4</sup> г/моль, предельное число вязкости – 1,65 см<sup>3</sup>/г, насыпная плотность – 1,32 г/см<sup>3</sup>, удельная поверхность – 11,5 м<sup>2</sup>/г, объем пор–0,05 см<sup>3</sup>/г, диапазон радиусов пор – 1,5-45 нм.

В качестве растворителя в исследованных нами полимерных смесях выбран ацетон, который является наиболее оптимальным по стоимости и растворяющей способности ДАЦ. В качестве твердого наполнителя полимерных растворов были использованы отходы обмолота проса (ООП) [2]. Отходы обмолота проса (ООП) являются экологически чистым, возобновляемым сырьем с низкой себестоимостью, что позволяет уменьшать затраты на получение наполнителей. В исходном естественном состоянии частицы ООП имеют под микроскопом лепесткообразную форму длиной  $l\approx3-4$  мм и толщиной  $h\approx0,1$  мм. ООП не растворяются в воде и в минеральных кислотах; в щелочах – обугливаются.

Для увеличения содержания ООП в полимерной композиции проводили их предварительную термообработку. Термообработка осуществлялась при температуре 250°С без доступа кислорода в течение 90 мин. За счет термического воздействия изменялись объем, насыпная плотность и внешний вид наполнителя. Частицы оболочек приобретали слоистую структуру, становились хрупкими и значительно легче поддавались измельчению. При термообработке ООП происходили последовательно процессы дегидратации, деполимеризации и глубокой деструкции материала ООП с образованием коксоподобного конечного продукта полидисперсного состава. Термообработанные ООП затем измельчались и из них с помощью сит выделялись две фракции: мелкая – с размером частиц до 85 мкм и крупная – с размером частиц 85-160 мкм. Как показали исследования частиц под микроскопом, их форму можно считать близкой к сферической. Удельная поверхность для частиц крупной фракции  $S_{ya} = 16,2 M^2/\Gamma$ , объем пор  $V_n = 0,006 cm^3/\Gamma$ , диапазон изменения радиусов пор  $\Delta r_n = 1,5-50$  нм, а для частиц мелкой фракции –  $S_{ya} = 58,13 M^2/\Gamma$ ,  $V_n = 0,039 cm^3/\Gamma$ ,  $\Delta r_n = 1,5-45$  нм. Порометрические характеристики порошкообразного ДАЦ и частиц ТООП были определены с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе «Quantachrome NOVA 1200е».

Концентрация полимера в растворах изменялась в диапазоне 5-10 масс. %, а концентрация частиц наполнителя – в диапазоне 7-27 масс. %.

Эксплуатационные свойства полимерных фильтрационных мембран (проницаемость, селективность) в основном определяются их структурно-морфологическими особенностями, которые, в свою очередь, в значительной степени зависят от рецептуры исходного формовочного раствора.

Наиболее информативным методом изучения структуры полимерных растворов, в том числе и с твердыми наполнителями, является измерение их вязкостных характеристик. В нашем случае речь идет об измерении динамической вязкости суспензий, которую обозначим через  $\eta_{oc}$ .

Для измерения вязкости растворов ДАЦ использовался ротационный вискозиметр марки Rheotest RN 4.1. Относительная погрешность определения вязкости не превышала 4%.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены зависимости вязкости  $\eta_{oc}$  от напряжения сдвига  $\sigma$  для полимерных формовочных смесей, содержащих твердые наполнители двух фракций, и базового маточного полимерного раствора.

Прежде всего следует отметить, что при исследованных значениях концентраций полимера и твердого наполнителя во всем диапазоне изменения напряжения сдвига течение наполненных полимерных растворов носит ньютоновский характер.

Отсутствие аномалии вязкости в данном случае можно объяснить, во-первых, тем, что в опытах был использован диацетат целлюлозы с узким молекулярно-массовым распределением, а во-вторых, тем, что концентрация полимера в растворе не превышала 10 масс. %. Специально проведенные опыты показали, что для растворов ДАЦ в ацетоне неньютоновский характер течения (аномалия вязкости) начинает проявляться при концентрациях полимера в растворе, превышающих 10 масс. %. Из рис. 1 видно, что введение твердого наполнителя в полимерный раствор приводит к повышению его вязкости, которая характеризует сопротивляемость суспензии дисперсных частиц в вязкотекучей жидкости и в конечном счете определяется энергией межфазового и межмакромолекулярного взаимодействия.



Рис. 1. Зависимости вязкости от напряжения сдвига для полимерных формовочных смесей (7% ДАЦ в ацетоне), содержащих различное количество твердого наполнителя (ТООП)

двух фракций: 1 – без наполнителя; 2 – 7,8%; 3 - 14,5%; 4 - 20,3%; 5 - 25,3%; 6 - 7,8%; 7 - 14,5%; 8 - 20,3%; 9 - 25,3%; (2-5) – с наполнителем мелкой фракции; (6-9) – с наполнителем крупной фракции

Fig. 1. Dependences of viscosity on shift tension for polymeric forming mixes (7% CSA in acetone), containing various amount of a firm filler (TWTM) of two fractions: 1 – no filler; 2 – 7.8%; 3 – 14.5%; 4 – 20.3%; 5 – 25.3%; 6 – 7.8%; 7 – 14.5%;

8 - 20.3%; 9 - 25.3%; (2-5) – the fine fraction with the filler; (6-9) – filled with the coarse fraction

Анализ механизма воздействия различных факторов на деформацию объема текущей полимерной суспензии показал, что деформация этого объема под действием внешних механических сил в общем случае будет обусловлена перестройкой структуры потока за счет введения частиц ТООП, изменением конформаций макромолекул полимера, перемещением макромолекул относительно друг друга и относительно частиц твердого наполнителя.

Установлено [3], что введение твердых частиц в растворы снижает способность полимера к изменению конформаций макромолекул и к их перемещению относительно друг друга. В результате этого повышается их сопротивляемость деформированию и снижается величина предельной деформации. Такой характер влияния твердых частиц на течение обусловлен рядом причин.

Первая причина – это наличие на поверхности частиц наполнителя адсорбированных макромолекул полимера. Особенности структуры формовочных гетерогенных смесей заключаются в том, что в них, кроме центров агрегатирования макромолекул в виде микрогелевых частиц (МГЧ), появляются дополнительные центры в виде твердых частиц наполнителя. На поверхности этих частиц за счет вандервальсовых и адгезионных сил происходит адсорбция макромолекул полимера, из которых образуется пограничная полимерная пленка [3].

Часть макромолекул, которая адсорбируется на твердой поверхности, оказывается неподвижной. Эта неподвижность передается на некоторое расстояние по длине макромолекулы, уменьшая в целом ее подвижность. Чем ближе сегмент адсорбированной макромолекулы к твердой поверхности, тем меньшим количеством степеней свободы он обладает. В результате этого у твердой поверхности наполнителя образуется слой полимера с пониженной подвижностью. С удалением от поверхности наполнителя подвижность участков адсорбированных макромолекул повышается. Доля полимера с пониженной подвижностью макромолекул будет расти с увеличением объемной концентрации наполнителя и его удельной поверхности. Наличие «заторможенных» макромолекул и их адсорбционной связи с частицами наполнителя затрудняет деформацию композиции и ведет к повышению ее вязкости.

Вторая причина - изменение надмолекулярных структур адсорбционных слоев на границе раздела фаз полимер – твердая частица и всей полимерной фазы в наполненной системе. В работе [3] показано, что введение в кристаллизующиеся полимеры, к которым относятся ацетаты целлюлозы, твердых добавок, позволяет регулировать размер и число сферолитов. Механизм действия добавок при этом заключается в том, что на поверхности твердых частиц в результате адсорбции возникают высокоупорядоченные области полимера (дисперсные агрегаты), играющие роль центров кристаллизации. При этом отмечается даже ингибирующее влияние твердой поверхности на кристаллизацию полимеров в пристенных слоях, которые удерживаются на поверхности твердых частиц адгезионными силами. Вокруг таких центров (дисперсных полимерных агрегатов) образуется пространственная коагуляционная сетка, напоминающая собой каркас, оказывающая дополнительное сопротивление течению и приводящая к росту вязкости.

Третья причина – замещение части объема полимера твердыми частицами, что повышает сопротивляемость композиции деформированию, снижает величину ее предельной деформации и приводит к росту любого модуля упругости, а также вязкости формовочной смеси. Объясняется это тем, что модуль упругости твердых частиц наполнителя гораздо выше модуля упругости полимера и наполнители не способны к столь большим деформациям, как полимеры. Поэтому естественно, что замещение в растворе части объема полимера твердыми частицами снижает способность композиции к деформации и повышает ее способность к деформированию, приводя к изменению реологических свойств полимерной гетерогенной системы.

Четвертой причиной повышения вязкости полимерной наполненной системы является столкновение твердых частиц при течении и увеличение затрат энергии на их взаимное трение, что также повышает вязкость системы.

На рис. 2 показана экспериментально полученная зависимость вязкости наполненных формовочных смесей от объемного содержания наполнителя  $\phi_2$ . Видно, что вязкость нелинейно зависит от объемного содержания наполнителя.

Для описания поведения вязкости суспензий А. Эйнштейном было предложено уравнение вида [3]:

$$\eta_{oc} = \eta_o \times (1 + K_\Sigma \times \varphi_2), \tag{1}$$

где  $\eta_{oc}$  и  $\eta_o$  – вязкости суспензии и полимерного маточного раствора соответственно;  $K_{\Sigma}$  – коэффициент Эйнштейна;  $\varphi_2$  – объемная доля твердых частиц в растворе.

Из уравнения Эйнштейна следует, что зависимость вязкости суспензии от количества наполнителя имеет линейный характер, а крутизна увеличения вязкости характеризуется коэффициентом  $K_{\Sigma}$ . Однако, как видно из рис. 2, в нашем случае эта зависимость носит нелинейный характер. С увеличением концентрации наполнителя степень его влияния на вязкость возрастает.



Рис. 2. Зависимость вязкости наполненных формовочных смесей от объемного содержания наполнителя  $\phi_2$ Fig. 2. The dependence of viscosity of the filled forming mixes on the volume content of filler of  $\phi_2$ 

Анализ показал, что уравнение (1) удовлетворительно описывает вязкость суспензий только с очень низкой концентрацией твердых частиц. Однако это уравнение можно использовать для определения коэффициента  $K_{\Sigma}$ , характеризующего форму частиц наполнителя. С этой целью была проанализирована зависимость вязкости исследованных формовочных смесей от объемной доли частиц наполнителя в них (рис. 2). Тангенс угла наклона начального участка кривой  $\eta_{oc} = f(\varphi_2)$  будет равен  $K_{\Sigma}$ , что свидетельствует о том, что форма частиц использованного в опытах наполнителя близка к сферической. Можно показать, что коэффициент Эйнштейна минимален для сфер и равен 2,5. Чем сложнее форма частиц, тем выше величина  $K_{\Sigma}$ .

Полученные нами опытные данные по вязкости наполненных полимерных смесей удалось аппроксимировать единым уравнением:

$$\eta_{oc} / \eta_o = (1 - \varphi_2 / \varphi_m)^{-2.5} = \frac{1}{(1 - \varphi_2 / \varphi_m)^{2.5}},$$
 (2)

где  $\varphi_m$  – максимальная объемная доля наполнителя.

Величина  $\varphi_m$  характеризует максимальное количество наполнителя, которое можно ввести в полимер. Значение  $\varphi_m$  определяется как отношение истинного объема частиц наполнителя ( $V_{un}$ ) к общему объему, фактически занимаемому ими ( $V_{oбul}$ ) при максимально плотной упаковке частиц:

$$\varphi_m = \frac{V_{nn}(ucmuhhiŭ)}{V_{obu}(3ahumaembiŭ)}.$$
(3)

Максимальное количество наполнителя, которое можно ввести в полимерный материал, зависит от формы его частиц и характера их упаковки. Для каждого вида упаковки характерно свое значение  $\varphi_m$  при их наиболее плотной упаковке.

В реальных полимерных композициях, в том числе и в нашем случае, частицы всегда упакованы статистически. Поэтому величина  $\varphi_m$  определяется, в основном, формой частиц.

Как показали микроструктурные исследования, для наших композиций можно принять способ упаковки частиц как статистически плотный, а форму частиц – близкой к сферической. В этих условиях значение максимальной объемной доли наполнителя  $\varphi_m$ =0,64.

С учетом полученного значения  $\varphi_m$  уравнение (2) для расчета вязкости полимерных формовочных смесей с наполнителем из термообработанных отходов обмолота проса примет вид:

$$\eta_{oc} / \eta_o = (1 - \varphi_2 / 0.64)^{-2.5} = \frac{1}{(1 - \varphi_2 / 0.64)^{2.5}},$$
 (4)

Эта зависимость, представленная на рис. 3, носит универсальный характер и может быть использована для прогнозирования вязкостных свойств дисперсных полимерных смесей с различными твердыми наполнителями при их объемном содержании до 32%.



Рис. 3. Зависимость отношения вязкости наполненной формовочной смеси к вязкости полимерного маточного раствора от объемного содержания наполнителя φ2. ■ – 5% ДАЦ, ◆ – 7% ДАЦ, ▲ – 10% ДАЦ

Fig. 3. The dependence of ratio of the viscosity of the filled moldable mixture to the viscosity of polymer stock solution on the volume content of filler of φ2. ■ – 5% CSA, ♦ – 7% CSA,

▲ – 10% CSA

Исследованные полимерные растворы были использованы для получения фильтрационных мембран. Мембраны изготавливались методом полива раствора на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя.

Методом эталонной контактной порометрии установлено, что полученные мембраны наноструктурированы. Дифференциальные кривые распределения объема пор по их радиусам показали, что в наполненных мембранах поры более равномерно (полимодально) распределены по радиусам, чем в чисто полимерных мембранах. Однако диапазон размеров образующихся в них пор более узкий, соответствует областям мелких (1-10 нм) и средних (до 50 нм) мезопор и определяется в значительной степени поровой структурой твердого наполнителя - термообработанных отходов обмолота проса. Интегральная пористость наполненных мембран в 1,5-2,0 раза выше пористости ненаполненных мембран, что должно приводить к их различной проницаемости и селективности.

#### выводы

1. Отходы растениеводства, в частности, термообработанные отходы обмолота проса являются эффективными твердыми наполнителями полимерных растворов для изготовления фильтрационных мембран.

2. В исследованном диапазоне концентраций диацетата целлюлозы (5-10 масс. %) и твердых наполнителей (≤30 масс. %) течение формовочных ацетоновых растворов носит ньютоновский характер.

3. Введение твердых наполнителей в полимерные ДАЦ-растворы приводит к повышению их вязкости. Для учета этого эффекта предожено аппроксимационное уравнение, которое может быть использовано для прогнозирования вязкостных свойств дисперсных полимерных смесей с различными твердыми наполнителями.

4. За счет добавления в ДАЦ-растворы термообработанных отходов обмолота проса удается изменять структуру и регулировать функциональные характеристики получаемых фильтрационных мембран.

Кафедра материаловедения

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1. Седелкин В.М. Патент РФ № 2426305. 2011; Sedelkin V.M. RF Patent N 2426305. 2011 (in Russian).
- Свешникова Е.С. // Пластические массы. 2008. № 1. С. 29-31;
- **Sveshnikov E.S**. // Plasticheskie massy. 2008. N 1. P. 29-31 (in Russian).
- Хохлов А.Р. Лекции по физической химии полимеров. М.: Мир. 2000. 516 с.;
   Khokhlov A.P. Lectires on physical chemistry of polymers. M.: Mir. 2000. 516 p. (in Russian).

УДК 539.19

## Н.А. Лежнина, А.О. Каранец, М.Е. Соловьев

## ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ РЕЗИНОВОЙ ПЛАСТИНЫ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ НАГРУЖЕНИИ

(Ярославский государственный технический университет) e-mail: trashkod@yandex.ru, alexeal@gmail.com, soloviev56@gmail.com)

Резиновые технические пластины находят свое применение во многих отраслях промышленности. Многие изделия, изготавливаемые из резиновых пластин, работают в динамическом режиме, в частности, подвергаются импульсам давления. Поэтому важным является исследование влияния параметров нелинейных упругих и вязкоупругих свойств материала пластины на характер ее динамического поведения при нагружении. Численный расчет проводился методом конечных элементов. Установлено, что нелинейные параметры вязкоупругих свойств материала существенным образом оказывают влияние как на распределение деформаций, так и на зависимость доли рассеянной энергии от времени. Численный расчет позволяет, варьируя данные параметры, формулировать технические требования к материалам в зависимости от характера нагружения.

**Ключевые слова:** компьютерное моделирование, резиновая пластина, уравнение Муни-Ривлина, вязкоупругие свойства

Технические резиновые пластины применяются для изготовления изделий, служащих для уплотнения неподвижных соединений, предотвращения трения между металлическими поверхностями, для восприятия одиночных нагрузок, в качестве прокладок, настилов и других неуплотнительных изделий. Технические пластины находят свое применение в машино- и приборостроительных отраслях. Пластины выпускаются в виде рулонов и в виде листов различных толщин и размеров.

В традиционных расчетах [1,2] рассмотрены статические виды нагружения технических пластин. В то же время многие изделия, изготавливаемые из резиновых пластин, в том числе мембраны, работают в динамическом режиме, в частности подвергаются импульсам давления. В рамках линейной теории упругости решены задачи о напряженно-деформированном состоянии упругих мембран при статическом нагружении [3]. Особенностью резиновых мембран является нелинейный характер их упругих свойств, что требует привлечения численных методов для решения задач об их механическом поведении.

Целью настоящей работы явилось численное исследование влияния параметров нелинейных упругих и вязкоупругих свойств материала пластины на характер ее динамического поведения при импульсном нагружении. Для описания выскоэластических свойств использовалось двухпараметрическое уравнение состояния МуниРивлина и двухвременная модель для описания линейной вязкоупругости. Функция энергии деформации использовалась в форме уравнения Муни-Ривлина:

U = C<sub>10</sub>(
$$\bar{I}_1$$
 - 3) + C<sub>01</sub>( $\bar{I}_2$  - 3) +  $\frac{1}{D_1}$ (J<sup>el</sup> - 1)<sup>2</sup>,

где  $I_1$ ,  $I_2$  – первый и второй девиаторные инварианты тензора деформации,  $\bar{I}_1 = \bar{\lambda}_1^2 + \bar{\lambda}_2^2 + \bar{\lambda}_3^2$ ,  $\bar{I}_2 = \bar{\lambda}_1^{(-2)} + \bar{\lambda}_2^{(-2)} + \bar{\lambda}_3^{(-2)}$ ;  $\lambda_i$  – девиаторные кратности растяжения по главным осям ;  $\bar{\lambda}_i = J^{1/3} \lambda_i$ ;  $\lambda_i$  – главные кратности растяжения; J – объемная кратность растяжения;  $J^{el}$  – упругая объемная кратность растяжения,  $J^{el} = \frac{1}{J^{th}}$ ,  $\varepsilon^{th}$  – температурное линейное расширение;  $C_{10}$ ,  $C_{01}$ ,  $D_1$  – материальные константы.

В случае решения вязкоупругой задачи эти коэффициенты считались зависимыми от времени в рамках двухвременной релаксационной модели:

$$C_{ij}R(t) = C_{ij}0(1 - \sum_{k=1}^{N} g_k(1 - e^{-t/\tau_k})),$$

где  $\tau_k$  – времена релаксации;  $g_k$  – параметры, определяющие вклад каждого времени релаксации;  $C_{ij}^{0}$  – «мгновенные» константы упругости Муни-Ривлина; N=2, i=0,1, j=0,1, D<sub>1</sub>=0,001 МПа<sup>-1</sup>.



Рис. 1. Зависимость собственных частот пластины от номера моды при увеличении суммы констант  $C_{10}$  и  $C_{01}$ . Параметры материала: соотношение констант  $C_{10}:C_{01}=0,5; 1 - C_{10} + C_{01}=1; 2 - C_{10} + C_{01}=3; 3 - C_{10} + C_{01}=5; 4 - C_{10} + C_{01}=7; 5 - C_{10} + C_{01}=9$ 

Fig. 1. The dependence of plate eigen frequencies on the number of mode at the increase in a sum of  $C_{10} \ \mu \ C_{01}$  constants. Parameters of material are: constant ratio is  $C_{10}:C_{01}=0.5$ ;  $1 - C_{10} + C_{01}=1$ ;  $2 - C_{10} + C_{01}=3$ ;  $3 - C_{10} + C_{01}=5$ ;  $4 - C_{10} + C_{01}=7$ ;  $5 - C_{10} + C_{01}=9$ 

В качестве объекта исследования выбрана резиновая пластина шириной 115 мм, высотой 95 мм и толщиной 2 мм. Свойства материала пластины принимались следующими: плотность – 1100 кг/м<sup>3</sup>; константы С<sub>10</sub> и С<sub>01</sub> варьировались в диапа-

зоне  $C_{10}+C_{01}=1...9$ ; значения констант  $g_1$  и  $g_2$  варыировались в пределах от 0 до 0,4; а значения времен релаксации – в диапазоне 0,1...1 с.

Численные расчеты проводились методом конечных элементов [4-6] в динамической постановке задачи. Граничные условия были наложены следующим образом: пластина жестко зафиксирована по краям, к одной из сторон прикладывался импульс давления, равный 0,001 МПа.

Перед решением вязкоупругой задачи был проведен модальный анализ, в ходе которого оценивалось влияние соотношения констант Муни-Ривлина С<sub>10</sub> и С<sub>01</sub> на распределение собственных частот колебаний пластины. На рис. 1, 2 представлены зависимости собственных частот от номера моды колебаний.

Как видно из полученных результатов, с увеличением суммы  $C_{10}+C_{01}$  и доли константы  $C_{10}$  собственные частоты колебаний пластины возрастают.



Рис. 2. Зависимость собственных частот пластины от номера моды при увеличении константы  $C_{10}$ . Параметры материала:  $C_{10} + C_{01}=5$ ;  $1 - C_{10}=0.5$ ;  $2 - C_{10}=2$ ;  $3 - C_{10}=3.5$ ;  $4 - C_{10}=4.5$ Fig. 2. The dependence of plate eigen frequencies on the number of mode at the increase in the  $C_{10}$ . Parameters of material are:  $C_{10}$  $+ C_{01}=5$ ;  $1 - C_{10}=0.5$ ;  $2 - C_{10}=2$ ;  $3 - C_{10}=3.5$ ;  $4 - C_{10}=4.5$ 

На рис. 3 представлены рассчитанные распределения напряжений по площади пластины для различных моментов времени с момента воздействия импульса давления.

Видно, что после импульсного нагружения по краям пластины в зонах заделки возникают области концентрации напряжений. В средней части пластины возникает область напряженно-деформированного состояния сложной формы, размеры которой изменяются с течением времени, совершая затухающие колебания.

На рис. 4 показано влияние параметра, характеризующего вклад релаксационной составляющей в величину материальных констант материала на характер затухания колебаний после приложения импульса давления.



Рис. 3. Распределение напряжений по площади резиновой пластины для различных моментов времени: 1 - 0 с, 2 - 2 мс, 3 - 3 мс, 4 - 9 мс. Значения параметров материала:  $C_{10} = 0.9$ ;  $C_{01} = 0.1$ ; D = 0.001;  $g_1 = 0.1$ ;  $\tau_1 = 0.1$  с;  $g_2 = 0.3$ ;  $\tau_2 = 1$  с

Fig. 3. Strenght distribution on rubber plate surface for different times: 1 - 0 s, 2 - 2 ms, 3 - 3 ms, 4 - 9 ms. Parameters of material are:  $C_{10} = 0.9$ ;  $C_{01} = 0.1$ ; D = 0.001;  $g_1 = 0.1$ ;  $\tau_1 = 0.1$  s;  $g_2=0.3$ ;  $\tau_2 = 1$  s

Видно, что с увеличением доли релаксационной составляющей наблюдается не только уменьшение амплитуды колебаний энергии деформации, но также и частоты. В целом процесс затухания колебаний, как и следовало ожидать, с ростом величины релаксационной составляющей в общей энергии деформации происходит быстрее.

Кафедра химии и технологии переработки полимеров



Рис. 4. Зависимость упругой энергии деформации для конечного элемента в центре пластины от времени. Параметры материала: 1 – g<sub>1</sub>=0,1; 2 – g<sub>1</sub>=0,2; 3 – g<sub>1</sub>=0,3; 4 – g<sub>1</sub>=0,4

Fig. 4. The dependence of elastic energy of deformation for finite element in a plate centre on the time. Parameters of material are:  $1 - g_1=0.1$ ;  $2 - g_1=0.2$ ;  $3 - g_1=0.3$ ;  $4 - g_1=0.4$ 

Таким образом, параметры нелинейных упругих свойств резины и параметры вязкоупругости существенным образом изменяют характер динамического отклика пластины на импульсное нагружение. Численный расчет позволяет, варьируя данные параметры, формулировать технические требования к материалам в зависимости от требований к динамическим характеристикам мембраны при импульсном нагружении.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Лепетов В.А. Расчеты и конструирование резиновых изделий. Л.: Химия. 1987. 408 с.; Lepetov V.A. Calculations and design of rubber products. L.: Khimiya. 1987. 408 p. (in Russian).
- Федюкин Д.Л. Применение резиновых технических изделий в народном хозяйстве. Л.: Химия. 1986. 240 с.; Fedukin D.L. Application of rubber technical products in a national economy. L.: Khimiya. 1986. 240 p. (in Russian).
- Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Теория упругости. М.: Наука. 1987. 248 с.; Landau L.D., Lifshits E.M. Theoretical Physics. Theory of elasticity. M.: Nauka. 1987. 248 p. (in Russian).
- Gallagher R.H. Finite element analysis. Fundamentals. Department of Structural Engineering Cornell University. 1975. 431 p.
- 5. Nicholson D.W. Finite element analysis. Thermomechanics of solids. CRC Press. 2003. 268 p.
- Nassehi V. Practical aspects of finite element modeling of polymer processing. Chemical engineering dept. Loughborough University. 2002. 273 p.

## П.А. Зернов, Д.Ю. Мурзин, О.И. Парпуц, Н.В. Кузичкин

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТИЛЕНАМИ В АППАРАТЕ РЕАКЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННОГО ТИПА

(Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)) e-mail: petr.zernov@gmail.com

Предложена энергоэффективная схема проведения процессаалкилирования изобутана бутиленами в аппарате реакционно-ректификационного типа. Проведено моделирование схемы с использованием проточных реакторов и отдельного блока разделения алкилата и изобутана, а также схемы с использованием колонны реакционноректификационного типа и в программной среде AspenHYSYS. На основании полученных данных проведеносравнение двух схем ведения процесса.

Ключевые слова: алкилирование, изобутан, олефины, высокооктановые компоненты, твердофазный катализатор, моделирование, реакционно-ректификационные технологии

В производстве автомобильных бензинов наблюдается устойчивая тенденция к ужесточению эксплуатационных и экологических характеристик. Введение новых международных и отечественных нормативов (Евро-4, 5; MSAT II) [1,2] на автобензины содержат в себе значительные ограничения по уровню давления насыщенных паров, существенно ограничивают содержание бензола, ароматических, олефиновыхи серосодержащих углеводородов для этого требуется добавление в бензины высокооктановые неароматические компоненты.

Одним из способов производства таких компонентов является процесс алкилирования изобутана бутиленами (рис. 1). Алкилат (целевой продукт процесса) обладает низким давлением насыщенных паров, отсутствием серо-, азото- и кислородосодержащих соединений, ароматических углеводородов. В настоящее время содержание алкилата в высокооктановых бензинах стран Западной Европы доходит до 13% [3].

Существует два основных промышленных способа производства алкилбензина – алкилирование изобутана олефинами с использованием в качестве катализатора серной и фтористоводородной кислот, а также их смесей с добавками других кислот.

Оба процесса обладают высокими показателями по выходу и качественным показателям алкилатов, однако применение жидкокислотных (гомогенных) катализаторов, во-первых, сопряжено с их высоким удельным расходом, токсичностью и коррозионной активностью, необходимостью разделения катализаторно-продуктовой смеси с последующей утилизацией отработанных кислот и, во-вторых, с рисками для здоровья обслуживающего персонала.



Fig. 1. Basic target alkylation reaction of isobutene with butylenes

Основное направление развития процесса алкилирования изобутана бутиленами алкилирования связано прежде всего с переходом от использования гомогенных катализаторов (жидких кислот) к применению твердофазных катализаторов, которые позволят избежать выше перечисленных проблем и получить технологические и экономические преимущества.

Несмотря на большой интерес к данному процессу, в течение последних лет был достигнут лишь небольшой прогресс в разработке гетерогенных катализаторов алкилирования. Главной проблемой является высокая скорость дезактивации катализаторов, что обусловлено образованием трудно десорбирующихся продуктов [5] и низкая селективность данного типа катализаторов по целевым высокооктановым компонентам – триметилпентанам [5, 6].

При использовании подобных катализаторов одним из главных условий высокой конверсии бутиленов является необходимость ведения процесса в избытке изобутана (соотношение изобутан/бутилены должно быть более 7/1) [7]. Данное условие приводит к увеличенным затратам, связанным с необходимостью выделения изобутана из продуктовой смеси и направлению его на рециркуляцию.

Для уменьшения расхода внешнего рецикла изобутана с одновременным выполнением необходимого условия для обеспечения высокой конверсии бутиленов может быть предложена технологическая схема, предполагающая наличие аппарата реакционно-ректификационного типа.

#### МОДЕЛИРОВАНИЕ

С целью сравнения двух типов технологических схем было проведено моделирование процесса в программной среде Aspen HYSYS на основании литературных данных [7, 8, 9].

В классической схеме [10] для проведения реакции используется проточный реактор, а продукты реакции разделяются в двух последовательных ректификационных колоннах. Также организован рецикл потока отделенного изобутана (модель №1).

В схеме с использованием реакционноректификационного принципа реакционный блок расположен внутри колонного аппарата, организация движения потоков реакторного блока обеспечивает прохождение через него только жидкостного потока, сырье на входе в реактор проходит смешение с жидкостным потоком колонны и подается непосредственно в реактор (рис. 2).

При моделировании в среде Aspen HYSYS реакционно-ректификационный блок был представлен тремя модулями (двумя отдельными частями ректификационных колонн иреактора).

При построении модели реакторного блока, использующегося в обеих схемах, использовались следующие допущения:

 в исследуемом диапазоне температур и давлений степень превращения бутенов является практически равновесной;

- выход алкилата на прореагированные бутены составляет 1,9 г/г.

Моделирование основных реакций осуществлялось с использованием равновесного реактора.

Моделирование остальных реакций (как частично целевых, так и побочных) осуществлялось в пользовательском модуле с использованием расходных коэффициентов. Мольный расход компонента на выходе из реактора рассчитывался по формуле (1):

$$\mathbf{S}_{i} = \boldsymbol{\beta}_{i} \cdot \mathbf{X}, \tag{1}$$

где  $\beta_i$  – расходный коэффициент *i-го* компонента; Х– мольный расход алкилата.

Значения расходных коэффициентов было получено расчетным методом из экспериментальных данных [9].



Рис. 2. Общий вид аппарата реакционно-ректификационного типа

Fig. 2. General view of catalytic distillation unit

Составы сырьевых потоков, подаваемых на установки при моделировании, представлены в табл. 1.

#### Таблица 1

Параметры сырьевого потока двух схем	
Table 1. Parameters of row material flow of two system	ns

Параметр	Значение
Расход, кг/ч	11021,94
Давление, ати	14,81
Температура, °С	30
Состав, % масс.:	
пропан	58,19
изобутан	7,45
н-бутан	0,35
бутен-1	2,19
изобутен	22,33
бутен-2	9,49

Примечание: Сырьевой поток в обеих схемах состоит из потока бутан-бутиленовой фракции и фракции изобутана в таблице приведен суммарный поток

Note: The row material flow for both schemes consists of butane-butylene fraction and isobutane fraction. In the table parameters of the mixed flow are presented Сравнительная характеристика реакторного блока двух схем представлена в табл. 2.

## Таблица 2 Сравнение характеристик реакторного блока двух схем

*Table 2.* Comparison of reactor block parameters for two schemes

	Сырье, п	оступаю-	Продукт, выходя-		
	щеевре	еактор-	щийизреакторно-		
Параметр	ныйблок		гоблока		
1 1	Модель	Модель	Модель	Модель	
	<b>№</b> 1	Nº2	<b>№</b> 1	Nº2	
Расход, кг/ч	33091,42	62627,47	33091,42	62627,47	
Давление, ати	14,71	14,81	14,71	14,81	
Температура, °С	30	74,27	87,28	94,01	
Состав,					
% масс.:					
$\sum C_1 - C_3$	1,29	0,64	2,83	1,46	
изобутан	83,67	65,78	71,94	59,58	
н-бутан	3,71	22,31	3,71	22,31	
∑бутены	11,33	5,99	0,00	0,00	
изопентан		3,15	1,02	3,69	
∑гексаны		0,26	0,74	0,65	
∑гептаны		0,2	1,10	0,78	
2,2,4-ТМП		0,45	3,78	2,45	
2,3,3-ТМП		0,44	5,28	3,23	
2,3,4-ТМП		0,52	6,10	3,74	
2,3-ДМГ		0,07	0,90	0,55	
2,4-ДМГ		0,11	1,16	0,72	
2,5-ДМГ		0,02	0,18	0,11	
3,4-ДМГ		0,02	0,20	0,12	
∑изооктанов		1,63	17,60	10,93	
$\sum C_9 - C_{12}$		0,05	1,07	0,61	
изобтан/бутены	7,39	10,99	-	-	
Селективность по ТМП	-	-	62,25	65,75	

#### Таблица З

Сравнение ректификационных секций двух схем по выделению алкилата *Table 3.* Comparison of distillation sections of two

schemes on alkylate separation

Параметр	Модель №1	Модель №2
Расход тепла подводимого к кубу колонны, МДж/ч	46,97	11,54
Расход тепла отводимого от де- флегматора колонны, МДж/ч	46,35	15,46
Количество теоретических сту- пеней разделения, шт	120	110
Расход орошения, кг/ч	139615,69	39968,28
Характеристики потоков:		
1. Сырьевой поток		
Расход, кг/ч	33091,42	17615,02
Температура, °С	87,28	30
Давление, ати	14,71	14,81
Состав, % масс.:		
$\sum C_1 - C_3$	2,83	0,63

изобутан	71,94	72,71
н-бутан	3,71	5,38
∑бутены	0,00	21,28
изопентан	1,02	-
<b>Угексаны</b>	0,74	-
<u>Б</u> гептаны	1.10	-
<u>2</u> 24-ТМП	3 78	_
2,3,3-TMΠ	5 28	-
2,3,5 TMΠ 2.3.4-TMΠ	6.10	_
2,3,1 IMI 2 3-IMF	0,90	_
2,5-дійн 2.4 ЛМГ	0,90	_
2, <del>т</del> -дійн 2,5 ЛМГ	0.18	_
2,5-дійн 2.4 ЛМГ	0,18	-
5,4-ДМП Хироситанор	0,20	-
<u>_изооктанов</u>	17,00	-
$\Sigma C_{9-12}$	1,07	-
2. Поток на выделение $\mathbb{I}_4$	22260.2	7404
Расход, кг/ч	23269,3	7494
Температура, "С	69,26	53,24
Давление, ати	14,61	14,61
Состав, % масс.:	• • • •	
$\sum C_1 - C_3$	3,98	6,35
изобутан	94,35	91,85
н-бутан	1,67	1,79
∑бутены	-	-
3. Алкилат		
Расход, кг/ч	7121	7102
Температура, оС	228,9	230,1
Давление, ати	14,71	14,81
Состав, % масс.:		
∑C1-C3	-	-
изобутан	-	-
н-бутан	-	-
∑бутены	-	-
изопентан	4,71	4,38
∑гексаны	3,45	3,48
<u> </u>	5,10	5,13
<u>2,</u> 2,4-ТМП	17,56	17,63
2,3,3-ТМП	24,52	24,60
2,3,4-ТМП	28,37	28,46
2.3-ЛМГ	4.16	4.17
2.4-ЛМГ	5.40	5.42
2.5-ЛМГ	0.83	0.83
3.4-ЛМГ	0.94	0.94
5, 1 для Хизооктанов	81 78	82.06
$\Sigma C9-12$	4 95	4 96
4 Поток н-бутана	1,75	1,20
Расхол кг/ч	2700	2300
Температура оС	87.63	86.89
Лавление ати	14.61	14 69
COCTAR % Macc	1 1,01	1,07
$\Sigma C1-C3$	0.41	0.68
	68 49	68 37
н-бутан	31.06	30.95
Гоутан Убутены	-	-
изопентан	0.03	_

В табл. 3 представлена сравнительная характеристика ректификационных секций по выделению алкилата. В схеме с использованием реакционноректификационного принципа ректификационный блок состоит из двух частей (до и после реакционного блока), в таблице представлена характеристика объединенной ректификационной части.

В табл. 4 представлена сравнительная характеристика стабилизационного блока двух схем.

На основании данных, представленных в таблицах, видно, что качество и количество получаемого алкилата одинаково при использовании любой из моделей.

При сравнении энергетических затрат на получение алкилата схема с использованием реакционно-ректификационного принципа показывает значительное преимущество:

- 72,09 % по количеству тепла подводимого к кубам ректификационных колонн;

- 64,81 % по количеству тепла отводимого от холодильников.

Таблица 4 Сравнение стабилизационных секций двух схем по выделению изобутана

Table 4. Comparison of stabilization sections of	of two
schemes on isobutane separation	

Параметр	Модель	Модель №2
Расход тепла подводимого к кубу колонны. МЛж/ч	3,72	2,61
Расход тепла отводимого от дефлегматора колонны, МДж/ч	2,72	1,81
Количество теоретических сту- пеней разделения, шт	10	10
Расход орошения, кг/ч	8064	5466
Характеристики потоков**:		
1. Поток легких газов		
Расход, кг/ч	1202	1352
Температура, °С	45,02	48,92
Давление, ати	14,50	14,50
Состав, % масс:		
$\sum C_1 - C_3$	44,18	39,38
изобутан	55,51	60,02
н-бутан	0,30	0,60
<ol><li>Рецикловой поток iC4</li></ol>		
Расход, кг/ч	22067,11	6642
Температура, °С	82,90	83,51
Давление, ати	14,60	14,0
Состав, % масс.:		
∑C1-C3	1,79	1,08
изобутан	96,47	96,63
н-бутан	1,74	1,99

\*\* Сырьевым потоком для стабилизационных колонн являетсявыходной поток  $C_3$ -iC<sub>4</sub>с колонн выделения алкилата. \*\* Feed stream for stabilization column is isobutane fraction (output stream  $C_3$ -iC<sub>4</sub>) from alkylate separation column.

Сравнение внешнего рециклового потока изобутана показывает, что при аналогичных показателях качества обоих потоков, расход внешнего рециклового потока в модели №2 составляет лишь 30,1% от расхода аналогичного потока в модели №1. Значительное снижение расхода обусловлено наличием внутреннего потока колонны, попадающего в реакционную зону и состоящего в основном из изобутана.

В тоже время сравнение схем только по реакционному блоку показывает, что соотношение изобутан/бутиленына входе в реактор в модели №1 значительно ниже, чем в модели №2.

В результате моделирования установлено, что использование реакционно-ректификационного принципа при ведении процесса обладает значительными преимуществами перед классической схемой, как по количеству единиц оборудования, так и энергозатратам на производство аналогичного количества алкилата.

#### выводы

Используемые на сегодняшний день гомогенные жидкофазные катализаторы (на основе серной или плавиковой кислот) обладают рядом существенных недостатков, к числу которых относятся: высокий удельный расход катализатора, высокая токсичность и коррозионная активность катализатора, необходимостью разделения катализаторно-продуктовой смеси с последующей утилизацией отработанных кислот. Для устранения этих недостатков необходим перевод процесса на использование гетерогенных твердофазных катализаторов. Развитие процесса в данном направлении встречает значительные препятствия, т.к. разрабатываемые твердофазные катализаторы быстро теряют свою активность в процессе. Для увеличения срока эффективного использования твердофазных катализаторов необходимо проведение процесса в большом избытке изобутана, что сказывается на всей технологической схеме большой расход рециклового потока изобутана. Выделение данного потока из реакционной смеси приводит к значительным капитальным и энергетическим затратам.

Одним из решений данной проблемы может быть применение аппарата реакционно-ректификационного типа для организации процесса алкилирования. При использовании данного аппарата, основным рецикловым потоком изобутана является внутренний поток колонны. Тепло, выделяющееся при протекании реакций, используется для испарения продуктов реакции, что снижает расход тепла, подводимого к кубу колонны. Суммарный эффект данных факторов приводит к значительному снижению капитальных и эксплуатационных затрат.

Все вышеперечисленное подтверждает целесообразность применения энергоэффективного принципа с использованием аппарата реакционноректификационного типа для проведения процесса алкилирования изобутана бутиленами на твердофазном катализаторе.

Работа выполнена в соответствии с грантом №381 Правительства Российской Федерации для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых в российских образовательных учреждениях высшего профессионального образования на основании договора №14.Z50.31.0013 от 19.03.14 г., заключенного между Санкт-Петербургским государственным технологическим институтом (техническим университетом), Министерством образования и науки Российской Федерации и ведущим ученым Д.Ю. Мурзиным.

#### ЛИТЕРАТУРА

 Технический регламент «О требованиях к бензинам, дизельному топливу и отдельным горюче-смазочным материалам». Федеральный закон. 2008;

Кафедра ресурсосберегающих технологий

Technical regulation "On requirements for gasoline, diesel fuel". 2008. The Russian Federal Law. 2008. (in Rissian).

- 2. Palmer E.R., Kao, S.H., Tung C, Shipman D.R. // Hydrocarbon Processing. June 2008. P. 55-66.
- 3. Rao P., Vatcha S.R. // Oil & Gas. September 1996. P. 56-61.
- Колесников С.И. Научные основы производства высокооктановых бензинов с присадками и каталитическими процессами. М: Нефть и газ. 2007. 540 с.;
   Kolesnikov S.I. Scientific basis of the production of high octane gasoline with additives and catalytic processes. M: Neft I gas. 2007. 540 p. (in Rissian).
- Лавренов А.В., Богданец Е.Н., Дуплякин В.К. // Катализ в промышленности. 2009. Вып. 1. С. 28-38; Lavrenov A.V., Bogdanets E.N., Duplyakin V.K. // Kataliz v promyshlennosti. 2009. V. 1. P. 28-38 (in Rissian).
- Zhang S.Y., Gosling C.D., Sechrist P.A., Funk G.A. US patent № 5489732. 1996.
- 7. **Mukherjee M., Nehlsen J., Sundaresan S.** // Oil and Gas. July 2006. P. 48 54.
- 8. **Meyers R.A.** Handbook of Petroleum Refining Processes. McGraw-Hill Professional. 2003. 900 p.
- Simpson M.F., Wei J., Sundaresan S. // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. V. 35. P. 3861 – 3873.
- 10. http://www.exelusinc.com.

УДК 621.867.4-492.2

## А.Б. Капранова, М.Н. Бакин, А.Е. Лебедев, А.И. Зайцев

## ОЦЕНКА КОЭФФИЦИЕНТА НЕОДНОРОДНОСТИ ЗЕРНИСТОЙ СМЕСИ В ОБЪЕМЕ БАРАБАННО-ЛЕНТОЧНОГО УСТРОЙСТВА

(Ярославский государственный технический университет) e-mail: kap@yars.free.net, xe666@mail.ru, zaicevai@ystu.ru

На основе стохастического подхода предложен метод оценки коэффициента неоднородности сыпучей смеси в рабочем объеме барабанно-ленточного устройства с помощью моделируемых дифференциальных функций распределения компонентов по углу их распыливания после срыва с гибких элементов вращающегося барабана.

**Ключевые слова:** сыпучий материал, смешивание, барабанно-ленточное устройство, качество зернистой смеси, дифференциальная функция распределения, угол распыливания

Проблема получения качественных смесей зернистых материалов не теряет своей актуальности вследствие разнообразия областей применимости указанных продуктов. Согласно системноструктурному анализу для разработки эффективного смесительного оборудования требуется создание соответствующей теоретической базы, которая должна учитывать наиболее значимые эффекты при описании процесса смешивания сыпучих компонентов в рабочих объемах конкретных аппаратов. В качестве одного из предпочтительных стохастических способов формирования математического моделирования технологической операции смешивания можно выделить теорию ударных процессов в дисперсных системах [1], что объясняется наличием хаотического характера движения составляющих смешиваемых материалов.

Настоящая работа посвящена разработке метода оценки коэффициента неоднородности зернистой смеси, получаемой в рабочем объеме барабанно-ленточного смесителя с гибкими элементами (рис. 1), расположенными по винтовым линиям на поверхностях вращающихся барабанов. Схема опытной установки для смешивания сыпучих материалов представлена на рис. 1, *а*. Условная схема смесительного барабана с гибкими элементами приведена на рис. 1, *б*.



Рис. 1. Схема установки для смешивания сыпучих материалов: а) 1 – подвижная лента; 2 – электропривод; 3, 4 – бункеры с дозаторами; 5 – смесители с гибкими элементами; 6 – устройство выгрузки, б) 1 – слои сыпучих компонентов, 2 – транспортёрная лента, 3 – барабан, 4 – гибкие элементы Fig. 1. Schematic diagram of the mixing drum with flexible elements: a) 1 - moving tape; 2 - electric drive; 3, 4 - bunkers with dispensers; 5 - mixers with flexible elements; 6 - discharging device, b) 1 - component layers, 2 - tape, 3-drum, 4 - flexible elements

Процесс смешивания сыпучих компонентов происходит при разбрасывании в рабочем объеме послойно распределенных зернистых материалов, движущихся на горизонтальной ленте в зазор между барабаном с гибкими элементами и указанной лентой. Подразумевается, что непрерывное смешивание зернистых сред может осуществляться постепенно, при добавлении одного из компонентов в несколько приемов малыми порциями в сравнении с полным объемом данного компонента, например, при выполнении соотношения 1:10 для соответствующих вносимых порций.

При смешивании  $n_k$  сортов сыпучих материалов ( $i=1,..., n_k$ ) выделим ключевой компонент, обозначаемый индексом «1». Используя известную формулу [2] для вычисления коэффициента неоднородности смеси (%) на первой ступени

смешивания из  $n_{\tau}$  этапов ( $\tau=1,...,n_{\tau}$ ) добавления новых порций компонентов смеси с последующей обработкой гибкими элементами, имеем при  $\tau=1$ 

$$V_{c(1)} = 100(\langle c_1^2 \rangle / \langle c_1 \rangle^2 - 1)^{1/2}, \qquad (1)$$

Тогда для каждой последующей стадии внесения новых порций компонентов или одного сорта материала с номером «2», или нескольких сортов – с номерами увеличении массового содержания компонентов с номерами ( $\tau=2,...,n_{\tau}$ ) справедливо следующее рекуррентное соотношение

$$V_{c(\tau+1)} = 100(\langle c_{\tau+1}^{2} \rangle / \langle c_{\tau+1} \rangle^{2} - 1)^{1/2}, \quad (2)$$

Здесь  $\langle c_1^2 \rangle$  и  $\langle c_{\tau+1}^2 \rangle$  – средние значения от квадратов массовых долей ключевого компонента  $c_1$  и  $c_{\tau+1}$  в зависимости от угла его распыливания  $\alpha_j$  в рабочем объеме устройства для ступеней  $\tau=1$  и ( $\tau+1$ ) из набора ( $\tau=1,..., n_{\tau}$ );  $\langle c_1 \rangle^2$  и  $\langle c_{\tau+1} \rangle^2$  – квадраты средних значений описанных массовых долей  $c_1$  и  $c_{\tau+1}$  рассчитываются согласно аналогии из [3] по формулам:

(*a*) при *т*=1

$$\langle c_1 \rangle = (\alpha_{\max} + \alpha_{\min})^{-1} \int_{\alpha_{\min}}^{\alpha_{\min}} c_1 d\alpha_j , \qquad (3)$$

$$\left\langle c_{1}^{2} \right\rangle = (\alpha_{\max} + \alpha_{\min})^{-1} \int_{\alpha_{\min}}^{\alpha_{\min}} c_{1}^{2} d\alpha_{j}, \qquad (4)$$
  
(6) при (τ+1)

$$\left\langle c_{\tau+1} \right\rangle = \left( \alpha_{\max} + \alpha_{\min} \right)^{-1} \int_{\alpha_{\min}}^{\alpha_{\min}} c_{\tau+1} d\alpha_j , \qquad (5)$$

$$\left\langle c_{\tau+1}^{2} \right\rangle = \left( \alpha_{\max} + \alpha_{\min} \right)^{-1} \int_{\alpha_{\min}}^{\alpha_{\min}} c_{\tau+1}^{2} d\alpha_{j} , \quad (6)$$

В расчетные формулы (3)-(6) входят:  $\alpha_{max}$ ,  $\alpha_{min}$  – максимальное и минимальное значения угла распыливания сыпучих материалов из наборов { $\alpha_{j}$ ,  $j=1,..., n_b$ } с числом деформированных билов  $n_b$  в первой четверти отсчета угловой координаты полярной системы координат в поперечной плоскости вращающегося барабана.

Кроме того при вычислении в (3)-(6) применяются соотношения вида:

$$c_{1} = m_{1}^{(1)} \prod_{j=1}^{n_{b}} f_{1j}(\alpha_{j}) \left[ \sum_{i=1}^{n_{k}} m_{1}^{(i)} \prod_{j=1}^{n_{b}} f_{ij}(\alpha_{j}) \right]^{-1}, (7)$$

$$c_{\tau+1} = m_{\tau}^{(1)} \prod_{j=1}^{n_{b}} f_{1j}(\alpha_{j}) \left[ \sum_{i=1}^{n_{k}} m_{\tau}^{(i)} \prod_{j=1}^{n_{b}} f_{1j}(\alpha_{j}) + \sum_{i=2}^{n_{k}} m_{\tau+1}^{(i)} \prod_{j=1}^{n_{b}} f_{jj}(\alpha_{j}) \right]^{-1}, (8)$$

где  $m_I^{(l)}$  и  $m_I^{(i)}$  – массы ключевого и других компонентов (верхний индекс) соответственно для ступеней (нижний индекс)  $\tau=1$  и ( $\tau+1$ ) из набора ( $\tau=1,..., n_{\tau}$ );  $f_{ij}(\alpha_j)$  – множество дифференциальных функций распределений по углу распыливания для *i*-го сорта сыпучего материала ( $i=1,..., n_k$ ) и *j*го деформированного гибкого элемента ( $j=1,..., n_b$ )

$$f_{ij}(\alpha_{j}) = w_{2ij} \left[ \text{erf } w_{1ij}^{2} \left[ 1 + g_{3}(\alpha_{j} + \varphi_{j}) \right]^{2} - (9) \right] - \text{erf } w_{1ij}^{2} \left[ \exp \left[ -k_{u}(2E_{0ij})^{-1}(\alpha_{j} + \varphi_{j})^{2} \right] \right].$$

Здесь введенные коэффициенты  $g_3$ ,  $w_{0ij}$ ,  $w_{1ij}$ и  $w_{2ij}$  зависят от конструктивных и режимных параметров барабанно-ленточного смесителя, а также физико-механических свойств смешиваемых компонентов;  $k_u$  – угловой параметр жесткости била;  $\varphi_j$  – его характеристический угол при деформации.



Рис. 2. Поверхности смешивания  $V_{c(1)}(\omega, \delta)$  и  $V_{c(\tau+1)}(\omega, \delta)$  для различных этапов получения смеси песка ГОСТ 8736-93 и манной крупы ГОСТ 7022-97:  $1 - V_{c(1)}$ ,  $\tau = 1$ ;  $2 - V_{c(2)}$ ,  $\tau = 2$ ;  $3 - V_{c(9)}$ ,  $\tau = 9$ Fig. 2. The mixing surfaces  $V_{c(1)}(\omega, \delta)$  and  $V_{c(\tau+1)}(\omega, \delta)$  for the different steps of the receiving the mixture of the sand of State Standard 8736-93 and semolina of State Standard 7022-97:

*I* -  $V_{c(1)}$ ,  $\tau = 1$ ; *2* -  $V_{c(2)}$ ,  $\tau = 2$ ; *3* -  $V_{c(9)}$ ,  $\tau = 9$ 

Очевидно, что определяющее влияние на значения искомых параметров  $V_{c(1)}$  и  $V_{c(\tau+1)}$  оказывают два режимных параметра – частота вращения указанных барабанов  $\omega$  и показатель деформации гибких элементов  $\delta = l_b - h_0$  в виде разности между длиной била *l<sub>b</sub>* и высотой барабанноленточного зазора  $h_0$ . При рассмотрении в качестве примера процесса смешивания двух сортов зернистых материалов в соотношении 1:10 (с порционной подачей в 10 приемов речного песка ГОСТ 8736-93 объемом 5,0·10<sup>-5</sup> м<sup>3</sup> в слой манной крупы ГОСТ 7022-97) приведем на рис. 2 семейства поверхностей смешивания. Конструктивными параметрами смесителя являются: радиус барабанов  $r_b=3,0.10^{-2}$  м; длина билов  $l_b=4,5.10^{-2}$  м; высота зазора между барабаном и лентой  $h_0=2,0.10^{-2}$  м; шаг винтовой линии  $hs = =3,0.10^{-2}$ 

Кафедра теоретической механики

м; длина барабанов  $L_b=1,85\cdot10^{-1}$  м; угловой коэффициент жесткости гибких элементов  $k_u=5,0\cdot10^{-4}$  кг·м/рад.

Согласно представленным поверхностям смешения первоначально, т.е. при внесении первой порции компонента «2» в слой материала «1» с расходом, большим в 10 раз, наблюдается область падения значений коэффициента неоднородности до 7 % (поверхность 1) в интервале  $\omega =$ (50,0-52,0) с<sup>-1</sup> при  $\delta = 2,5 \cdot 10^{-2}$  м. Однако практически те же значения V<sub>c</sub>, но при меньшей угловой скорости вращения барабана  $\omega = (47,0-48,0) \text{ c}^{-1}$ , а значит, и при меньших энергозатратах, соответствуют получению зернистой смеси после добавления в полученный продукт смешивания второй порции материала «2» (при  $\tau = 2$  поверхность 2). Дальнейшее нарастание расхода второго компонента приводит к увеличению коэффициента неоднородности получаемой смеси в три раза в указанных областях изменения частоты вращения барабана. В частности, такой характер поведения функции  $V_{c(\tau)}(\omega,\delta)$  может быть вызван присутствием диссипативных эффектов различной природы – при движении составляющих смешиваемых сред в барабанно-ленточном зазоре, при контакте билов с лентой и т.п. Порционное смешивание зернистых материалов позволяет существенно сократить время получения готовой смеси требуемого качества. Для снижения показателя  $V_c$  при  $\tau$ > 2, например, следует уменьшить значения таких параметров аппарата, как hs и показатель деформации гибких элементов  $\delta$ . Итак, предложений способ оценки коэффициента неоднородности сыпучей смеси при ее порционном получении может быть использован при инженерном расчете нового смесительного оборудования.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Капранова А.Б., Бакин М.Н., Лебедев А.Е., Зайцев А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 6. С. 83-86;
   Каргапоvа А.В., Bakin М.N., Lebedev А.Е., Zaiytsev A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 6. P. 83-86 (in Russian).
- Макаров Ю.И. Аппараты для смешения сыпучих материалов. М.: Машиностроение. 1973. 216 с.; Makarov Yu.I. Devices for mixing bulk materials. M: Mashinostroenie. 1973. 216 р. (in Russian).

## МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ЛОГИСТИКА И ЭКОНОМИКА РЕСУРСОСБЕРЕЖЕНИЯ И ЭНЕРГОСБЕРЕЖЕНИЯ В ПРОМЫШЛЕННОСТИ» (МНПК «ЛЭРЭП-8-2014»)

Российская Федерация, г. Москва, г. Ярославль, 26-28 октября 2014 г.

Место проведения конференции: ФГБОУ ВПО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И.Менделеева), 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

МНПК «ЛЭРЭП-8-2014» является продолжением проведения ежегодных встреч крупнейших ученых в области логистики и экономики, обсуждением достигнутых результатов и выработки перспектив дальнейшего совместного сотрудничества. Характерными особенностями конференции являются:

- широта охвата участников (более 500 докладов);

- географическая распределенность (конференция ежегодно проводится в разных городах: Москва, Казань, Самара, Саратов, Ярославль);

- широкое международное участие (традиционно доклады поступают из стран СНГ: Белоруссия, Казахстан и т.д. и стран дальнего зарубежья: Италия, США, Чехия, Венгрия, Германия, Польша и др.);

- значительное привлечение молодых ученых и апробация ими научных работ, в том числе кандидатских и докторских диссертаций;

 направленность на новые логистические методы в различных областях промышленности и их практическое использование с целью ресурсосбережения;

- привлечение ведущих ученых к работе конференции для чтения докладов по новым научным проблемам и достижениям;

- отчетливая воспитательная направленность на ознакомление молодых ученых с исторически сложившимися культурными ценностями и научными школами различных городов России;

- особенностью конференции МНПК «ЛЭРЭП-8-2014» является тот факт, что в рамках Школы молодых ученых состоится этап регионального конкурса по программе У.М.Н.И.К., что стимулирует инновационность исследований и их внедрение в производство.

Среди учредителей и организаторов конференции Российская академия наук, Министерство образования и науки Российской Федерации, Российское химическое общество им. Д. И. Менделеева, Российский Союз Химиков, ОАО «Газпром-нефть», ОАО «Щекиназот», Московский государственный технический университет им. Н.Э. Баумана, Международный логистический клуб, Комитет по логистике Торгово-промышленной палаты РФ, Координационный Совет по логистике (Москва, Россия), Тульский государственный университет (Россия), Пермский национальный исследовательский политехнический университет, Казанский государственный энергетический университет, Самарский государственный аэрокосмический университет им. С.П. Королева, Государственная академия промышленного менеджмента имени Н.П. Пастухова, Саратовский государственный технический университет им. Ю.А. Гагарина, Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева.

# ТЕМАТИКА СЕКЦИОННЫХ ЗАСЕДАНИЙ МНПК «ЛЭРЭП-8-2014»

<u>Тема 1.</u> «Логистика ресурсосберегающих и энергосберегающих производств по выпуску высококачественной инновационной продукции в машиностроении, металлургии, энергетике, химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, газовой, биохимической и других перерабатывающих отраслях промышленности. Передовые концепции управления цепями поставок промышленных предприятий и предприятий топливно-энергетического комплекса».

<u>Тема 2.</u> «Логистика материально-технического обеспечения, складирования, распределения и перевозок для предприятий машиностроения, металлургии, энергетики, химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, газовой, биохимической и других перерабатывающих отраслей промышленности».

<u>Тема 3.</u> «Разработка организационнофункциональной структуры и эксплуатация высокоэффективных логистических систем промышленных предприятий, коммунально-промышленных комплексов и регионов. Научные проблемы «зеленой логистики» (или «логистики ресурсоэнергосбережения»), и обратной логистики, организации и логистического управления «зелеными» цепями поставок, стройными предприятиями и стройными цепями поставок».

<u>Тема 4.</u> «Экономика и организация предприятий химической, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, газовой, биохимической, металлургической и других перерабатывающих отраслей промышленности по выпуску конкурентоспособной продукции высокой добавленной стоимостью».

<u>Тема 5.</u> «Математические методы, информационно-коммуникационные технологии, корпоративные информационные системы и современные коммуникационные средства в управлении инновациями, логистике и экономике ресурсосбережения на химических, нефтеперерабатывающих, нефтехимических, газовых, биохимических, машиностроительных, металлургических и других перерабатывающих предприятиях».

<u>Тема 6.</u> «Передовые концепции интегрированной логистики и инновационной экономики предпринимательства. Логистическое управление научно-исследовательскими организациями. предприятиями малого и среднего наукоемкого предпринимательства».

<u>Тема 7.</u> «Логистика и экономика наукоемких технологий, наукоемких производств и предприятий. Экономика окружающей природной среды и экологический менеджмент».

<u>Тема 8.</u> «Физико-химические и инженерно-технологические основы обеспечения энергоэффективности, ресурсоэнергосбережения и экологической эффективности в промышленности».

<u>Тема 9.</u> «Логистика и экономика в государственном управлении и социальной сфере и сфере услуг».

<u>Тема 10.</u> «Логистика внешней и взаимной торговли в условиях функционирования Единого экономического пространства».

<u>Тема 11</u>. «Управление качеством как инструмент повышения конкурентоспособности в условиях ВТО».

<u>Тема 12.</u> Физико-химические и инженерно-технологические основы энергоресурсосберегающих процессов и производств в нефтегазохимическом комплексе, фармацевтическом комплексе, агропромышленном комплексе, металлургическом комплексе, машиностроительном комплексе, топливно-энергетическом комплексе.

<u>Тема 13.</u> Математическое моделирование, численные методы и комплексы программ для принятия решений в реальном секторе экономики.

<u>Тема 14.</u> Корпоративные информационные системы логистического управления промышленными предприятиями и цепями поставок.

Сайты информационной поддержки – Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А. (СГТУ им. Ю.А. Гагарина): www.sstu.ru, Академия Пастухова: www.gapm.ru. Официальный сайт регистрации участников: – http://lerei2014.sstu.ru

# ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 57 (9)

## ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

## СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Гиричева Н.И., Ищенко А.А., Юсупов В.И., Баграташвили В.Н., Гиричев Г.В.	
Структура и энергетика метановых гидратов	3
Лыткин А.И., Чернявская Н.В., Чернов А.С., Литвиненко В.Э.	
Термодинамические характеристики процессов комплексообразования Gd <sup>3+</sup> с этилендиамин-N,N'-	
диянтарной кислотой в водных растворах при 298.15 К	10
Дмитриев И.А., Пригорелов Г.А., Баранец А.А.	
Изучение биологической активности новых фторалкильных производных	
тетрафенилпорфиринов	13
Колесников А.В., Николайчук П.А.	
Исследование реакции газификации графита в присутствии активирующих добавок	16
Ястребинский Р.Н., Куприева О.В., Черкашина Н.И.	
Структурно-фазовая характеристика боросиликатного покрытия	20
Родичева Ю.А., Белов Н.В., Бурмистров В.А., Шикова Т.Г.	
Влияние низкотемпературной плазмы на каталитическую активность модифицированных	
полимерных волокон	24
Овсянникова Д.В., Соловьева О.Ю., Соловьев М.Е., Каранец А.О.	
Квантово-химическая оценка термодинамики реакций продуктов окисления полиизопрена	
с кремнекислотным наполнителем	27
Стригина В.А., Яковлев И.С., Долуда В.Ю., Сульман М.Г., Сульман Э.М.	
Каталитическое гидрирование фурфурола	29
Романова С.М., Фатыхова Л.А.	
Реакционная способность функциональных групп азотнокислых эфиров целлюлозы	33
Юровская М.А., Герасимова Н.П., Алов Е.М., Данилова А.С., Красников С.В., Камкина Н.В.	
Хлоросульфонилирование 4-изопропенил- и 4-(1-циклогексенил)-бензойных кислот	37
Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П.	
Исследование железооксидного катализатора $K_2O \cdot nFe_2O_3$ . III. Высокотемпературное	
восстановление катализатора	40
Титова А.Г., Крестьянинов М.А., Зайчиков А.М.	
Термодинамические и структурные характеристики самоассоциированных аминоспиртов	45
Воронина А.А., Вашурин А.С., Литова Н.А., Шепелев М.В., Пуховская С.Г.	
Ассоциация сульфопроизводных фталоцианина Co(II) и Cu(II) в присутствии креатинина	51
Смирнов В.Ф., Комова Е.П., Скоробогатова Е.В., Арбатский А.П.	
Координационные взаимодеиствия системы глюкозамина гидрохлорид – глюкозамин с ионами	
d-металлов	56
ьорисова н.С., Кутлугильдина Г.Г., Зимин Ю.С., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г.	$\sim$
Окислительная деструкция араоиногалактана и его комплексоооразование с урацилами	62
завадскии А.Е., Бавилова С.Ю., Пророкова Н.П.	~
генттенографический анализ оимодальной структуры кристаллитов в полипропиленовых нитях	00

## ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ (неорганических и органических веществ,

теоретические основы)

## Полякова Е.А., Коротнева И.С., Туров Б.С., Мягкова К.А.

Усманов С., Тойпасова У.М., Омарова Г.Т., Козыбакова Э.Б., Байбащаева Ш., Ашимханова З.С	•
Исследование технологии получения новых форм фосфорсодержащих биоудобрений	73
Гришина Е.П., Пименова А.М., Борзова Е.В., Кудрякова Н.О., Раменская Л.М.	
Коррозионная стойкость высокоемкой алюминиевой фольги в имидазольных ионных жидкостях	78
Смирнов А.Л., Скрипченко С.Ю., Рычков В.Н., Штуца М.Г., Сырцов С.Ю., Полянский А.И.,	
Пастухов А.М.	
Переработка оборотных растворов производства тетрафторида урана	82
Неелова О.В.	
Кремнийорганическая композиция для защиты изделий электронной техники с повышенными	
адгезионными свойствами и термо- и морозостойкостью покрытий	86
Седелкин В.М., Потехина Л.Н., Олейникова Е.В.	
Реологические свойства полимерных растворов с твердыми наполнителями на основе отходов	
растениеводства для изготовления наноструктурированых фильтрационных мембран	93
Лежнина Н.А., Каранец А.О., Соловьев М.Е.	
Численное моделирование динамики резиновой пластины при импульсном нагружении	97
Зернов П.А., Мурзин Д.Ю., Парпуц О.И., Кузичкин Н.В.	
Моделирование процесса алкилирования изобутана бутиленами в аппарате реакционно-	
ректификационного типа	100
Капранова А.Б., Бакин М.Н., Лебедев А.Е., Зайцев А.И.	
Оценка коэффициента неоднородности зернистой смеси в объеме барабанно-ленточного	
устройства	104
Международная научно-практическая конференция «Логистика и экономика ресурсосбережения	
и энергосбережения в промышленности» (МНПК «ЛЭРЭП-8-2014»)	107
# T 57 (9)

## ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

# **CONTENTS**

## CHEMISTRY

## (inorganic, organic, analytical, physical, colloid and high-molecular compounds)

Structure and electron energy characteristics of methane hydrates by quantum chemical calculations
<b>Lytkin A.I., Chernyavskaya N.V., Chernov A.S., Litvinenko V.E.</b> Thermodynamic characteristics of complexation of Gd <sup>3+</sup> with ethylenediamine-N.N'-disuccinic acid in
Thermodynamic characteristics of complexation of $\mathrm{Gd}^{3+}$ with ethylenediamine-N <sub>2</sub> N'-disuccinic acid in
aqueous solutions at 298.15 K10
Dmitriev I.A., Prigorelov G.A., Baranets A.A.
Study of biological activity of new tetraphenylporphyrine fluoralkylic derivates
Kolesnikov A.V., Nikolaiychuk P.A.
Investigation of reaction of graphite gasification in presence of activation dopants16
Yastrebinskiy R.N., Kuprieva O.V., Cherkashina N.I.
Structural-phase characterictic of borosilicate coverage
Rodicheva Yu.A., Belov N.V., Burmistrov V.A., Shikova T.G.
Action of low-temperature plasma on catalytic activity of modified polymer fibers
Ovsyannikova D.V., Solovyeva O.Yu., Solovyev M.E., Karanets A.O.
Quantum-chemical evaluation of reactions thermodynamics of oxidation products of poly isoprene with
silica-acid filler
Strigina V.A., Yakovlev I.S., Doluda V.Yu., Sulman M.G., Sulman E.M.
Furfural catalytic hydrogenation
Romanova S.M., Fatykhova L.A.
Reactivity of functional groups of esters of cellulose nitrate
Yurovskaya M.A., Gerasimova N.P., Alov E.M., Danilova A.S., Krasnikov S.V., Kamkina N.V.
Chlorosulfonylation of 4-isopropenyl- and 4-(1-cyclohexenyl)-benzoic acids
Kiselev A.E., Kudin L.S., Ilyin A.P.
Study of iron oxide catalyst K2O·nFe2O3. III. High temperature reduction of catalyst40
Titova A.G., Krestyaninov M.A., Zaichikov A.M.
Thermodynamic and structural characteristics of self-associated aminoalcohols
Voronina A.A., Vashurin A.S., Litova N.A., Shepelev M.V., Pukhovskaya S.G.
Association of sulfoderivatives of Co(II) and Cu(II) phthalocyanine in presence of creatinine
Smirnov V.F., Komova E.P., Skorobogatova E.V., Arbatsky A.P.
Coordination interactions of system glycosamine hydrochloride - glycosamine with d-metal ions56
Borisova N.S., Kutlugildina G.G., Zimin Yu.S., Gimadieva A.R., Mustafin A.G.
Oxidizing destruction of arabinogalactan and its complex formation with uracils
Zavadskiy A.E., Vavilova S.Yu., Prorokova N.P.
X-ray analysis of crystallites bimodal structure of polypropylene threads
CHEMICAL TECHNOLOGY
(inorganic and organic substances.
I neoretical fundamentals)
Polyakova E.A., Korotneva I.S., Turov B.S., Myagkova K.A.
Selecting polymer binder for creation of biodegradable polymer composition 71
Usmanov S., Toivpasova U.M., Omarova G.T., Kozybakova E.B., Baivbashchaeva Sh.H.

Research of technology of obtaining new forms of biofertilizers containing phosphorus ......73

Ashimkhanova Z.S.

Grishina E.P., Pimenova A.M., Borzova E.V., Kudryakova N.O., Ramenskaya L.M.	
Corrosion resistance of high-capacity aluminium foil in imidazolium ionic liquids	78
Smirnov A.L., Skripchenko S.Yu., Rychkov V.N., Shtutsa M.G., Syrtsov S.Yu., Polyanskiy A.I.,	
Pastukhov A.M.	
Processing of spillage solutions of uranium tetrafluoride production	82
Neyelova O.V.	
Silicone-organic composition for protection of devices of electronic technics with improved adhesive	
properties and thermo- and frost resistance of coverings	86
Sedelkin V.M., Potekhina L.N., Oleiynikova E.V.	
Rheological properties of polymer solutions with solid fillers based on waste of plant cultivation for	
manufacturing nanostructurated filtration membranes	93
Lezhnina N.A., Karanets A.O., Soloviev M.E.	
Numerical modeling of rubber plate dynamics under impact loading	97
Zernov P.A., Murzin D.Yu., Parputs O.I., Kuzichkin N.V.	
Process modeling of isobutane alkylation with butylenes in catalytic distillation unit	100
Kapranova A.B., Bakin M.N., Lebedev A.E., Zaiytsev A.I.	
Evaluation of factor heterogeneity of grainy mixture in volume of drum-tape device	104

International scientific-practical conference «Logistics and economics of resource saving and energy	
saving in industry»10	07

T 57 (9)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

# A B S T R A C T S

## N.I. GIRICHEVA, A.A. ISHCHENKO, V.I. YUSUPOV, V.N. BAGRATASHVILI, G.V. GIRICHEV STRUCTURE AND ELECTRON ENERGY CHARACTERISTICS OF METHANE HYDRATES BY QUANTUM CHEMICAL CALCULATIONS

Methane hydrates are highly present in sea-floors and in other planets and their moons. Hence, these compounds are of great interest for environment, global climate change, energy resources, and Cosmo chemistry. The knowledge of stability and physical–chemical properties of methane hydrate crystal structure is important for evaluating some new green becoming technologies such as, strategies to produce natural gas from marine methane hydrates and simultaneously store  $CO_2$  as hydrates. However, some aspects related with their stability, spectroscopic and other chemical-physical properties of both hydrates are not well understood yet. This paper analyzes the changes in the energy of hydration shells formation in  $H_2O$  [5<sup>12</sup>] and  $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] structures and hydrogen bonding energy dependence on the shells size changes and other similar characteristics of the methane clathrates. Energy dependence on their size of the  $H_2O$  [5<sup>12</sup>],  $CH_4$ •H<sub>2</sub>O [5<sup>12</sup>] and, for the first time, of  $H_2O$  [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>], and  $CH_4$ •H<sub>2</sub>O [6<sup>2</sup>5<sup>12</sup>] ] were analyzed by ab initio quantum chemical calculations. The optimal geometric parameters of the clusters were determined.

Key words: methane hydrates, clathrates structure, hydration shells formation, quantum chemistry

## A.I. LYTKIN, N.V. CHERNYAVSKAYA, A.S. CHERNOV, V.E. LITVINENKO THERMODYNAMIC CHARACTERISTICS OF COMPLEXATION OF Gd<sup>3+</sup> WITH ETHYLENE-DIAMINE-N,N/-DISUCCINIC ACID IN AQUEOUS SOLUTIONS AT 298.15K

The enthalpies of complexation of ethylenediamine - N, N<sup>/-</sup>disuccinic acid (H<sub>4</sub>Y) with Gd <sup>3+</sup> ion were determined by calorimetric method at 298.15 K and ionic strength of 0.5; 1.0; 1.5 (KNO<sub>3</sub>). Thermodynamic characteristics of complex formation of GdY and GdHY were calculated at fixed and zero ionic strength. The obtained results were interpreted.

Key words: complexation, thermodynamic parameters, calorimetry

## I.A. DMITRIEV, G.A. PRIGORELOV, A.A. BARANETS STUDY OF BIOLOGICAL ACTIVITY OF NEW TETRAPHENYLPORPHYRINE FLUORALKYLIC DERIVATES

The synthesis of new compounds belonging to a class of fluorinated tetraphenylporphyrine derivatives are realized and explored some indicators of their biological activity. It was found that chemical compounds are substances with low toxicity. Also, the article presents the results of study of the cytotoxic action of new substances on the various types of peripheral blood cells (erythrocytes and leucocytes) of mice. These compounds were shown to have a high affinity to the outer plasmatic membranes of red blood cells causing osmotic shift which can lead to the destruction of these cells. Probably the same mechanism lays at the basis of the white blood cells injury as a result in an action of toxic doses of fluorinated tetraphenylorphyrine derivatives.

Key words: fluorinated tetraphenylporphyrine, biological activity, cell membranes

## A.V. KOLESNIKOV, P.A. NIKOLAIYCHUK INVESTIGATION OF REACTION OF GRAPHITE GASIFICATION IN PRESENCE OF ACTIVATION DOPANTS

The results of calculation of kinetic constants of graphite gasification reaction counting heat- and masstransfer processes at temperatures of 900-1200°C are presented. The calculation was performed for the reaction in presence of magnesium, calcium and strontium oxides, strontium carbonate, metallic iron as well as iron diand tri-oxide. The graphs of linear dependencies of pre-exponential factors on activation energy for the dopants of compounds of calcium, strontium and iron were plotted. Isokinetic temperature for C+CO<sub>2</sub> reaction in the presence of strontium compounds was calculated, which equals to 1204±60°C. The mechanism of activating influence of dopants was considered.

**Key words:** graphite gasification, pre-exponential factor, activation energy, compensation effect, isokinetic temperature, activating additions, kinetic constants, active sites

## *R.N. YASTREBINSKIY, O.V. KUPRIEVA, N.I. CHERKASHINA* STRUCTURAL-PHASE CHARACTERICTIC OF BOROSILICATE COVERAGE

The work presents the results of a study of the structural-phase characteristic of individual borate and combined coating on the basis of borosilicate oligomer heat-treated at temperature interval of 150-500 °C. To establish the phase composition, structure and morphology of coverings on the basis of boric acid and oligomeric sodium borosilicate, the spectra of x-ray fluorescence analysis, IR spectroscopy and electron micrographs of coatings were studied. The analysis of the infrared spectrum of borosilicate cover indicates a well-formed crystal structure of matter and the presence of amorphous silicate matrix.

Key words: silicates, borosilicate, heat treatment, X-ray phase analysis, IR-spectra

## Yu.A. RODICHEVA, N.V. BELOV, V.A. BURMISTROV, T.G. SHIKOVA ACTION OF LOW-TEMPERATURE PLASMA ON CATALYTIC ACTIVITY OF MODIFIED POLYMER FIBERS

Polyimide and polypropylene fibers modified with cobalt phthalocyanines were obtained by electro flow turning method from a solution and melt. The treatment of polymer fibers was carried out with low-temperature plasma in air and argon.

Key words: polypropylene and polyamide fibers, electro flow turning, plasma, catalytic activity, specific capacity

# D.V. OVSYANNIKOVA, O.Yu. SOLOVYEVA, M.E. SOLOVYEV, A.O. KARANETS QUANTUM-CHEMICAL EVALUATION OF REACTIONS THERMODYNAMICS OF OXIDATION PRODUCTS OF POLY ISOPRENE WITH SILICA-ACID FILLER

Silicon-acid fillers condition a number of behavior peculiarities of rubber mixtures in a course of curing, specifically the viscosity increasing in an induction period. The aim of this paper is comparative evaluation the thermodynamic probability of different chemical reactions proceeding in a system of oxidized rubbersilicon-acid filler using quantum-chemical calculations. The most probable reaction was shown to be the interaction between silicon fragment and modeled molecule of isoprene unit containing carboxylic groups.

**Key words:** 1,4-cis-isoprene, silica-acid filler, quantum-chemical modeling of the reactions, oxygencontaining groups, thermodynamic parameters

## V.A. STRIGINA, I.S. YAKOVLEV, V.Yu. DOLUDA, M.G. SULMAN, E.M. SULMAN FURFURAL CATALYTIC HYDROGENATION

Furfural hydrogenation reaction was studied in the  $H_2$  environment on Pd-containing catalysts deposited on various carbon carriers at  $H_2$  pressure of 60 atm and in a temperature range from 343 to 473 K. The main products were found to be furfuryl and tetrahydrofurfuryl alcohols. The maximum conversion was obtained on 5% Pd/active carbon catalyst at 453 K and 60 atm and it was 15.72% under selectivity of 87%.

Key words: furfural, hydrogenation, catalyst, biomass

## S.M. ROMANOVA, L.A. FATYKHOVA

## **REACTIVITY OF FUNCTIONAL GROUPS OF ESTERS OF CELLULOSE NITRATE**

The interaction of cellulose nitrate with chloranhydride of acetic acid was studied. As a result of physicochemical studies the most probable path ways of the reactions were established.

Key words: cellulose nitrite, chloranhydride, nitrate groups substitution, chemical modification

# M.A. YUROVSKAYA, N.P. GERASIMOVA, E.M. ALOV, A.S. DANILOVA, S.V. KRASNIKOV, N.V. KAMKINA CHLOROSULFONYLATION OF 4-ISOPROPENYL- AND 4-(1-CYCLOHEXENYL)-BENZOIC ACIDS

The reaction of 4-isopropenyl- and 4-(1-cyclohexenyl)-benzoic acids with sulfonyl chlorides was investigated. It was found that the sulfonyl chloride addition to these alkenes is accompanied by simultaneous dehydrochlorination of adducts and unsaturated sulfones of allylic structure are formed.

Key words: chlorosulfonylation, unsaturated sulfones, alkenylbenzoic acids

## A.E. KISELEV, L.S. KUDIN, A.P. ILYIN STUDY OF IRON OXIDE CATALYST K<sub>2</sub>O·nFe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. III. HIGH TEMPERATURE REDUCTION OF CATALYST

The experimental results of reduction of  $K_2OnFe_2O_3$  catalysts synthesized by mechanochemical activation (MCA) are presented on data of study of the evaporation of  $K_2O$  promoter in a field of heterogeneous reduction of  $Fe_2O_3$ . The effect of vapor composition change in course of solid phase reduction at vacuum annealing was revealed. The calculation method of  $K_2O$  and K partial vapor pressures during the reduction period of  $Fe_2O_3$  up to  $Fe_3O_4$  was developed and tested. For the first time changing in the vapor composition was used to assess the degree of catalyst reduction.

Key words: high temperature reduction, vacuum annealing, vapor phase composition, alkali promoter, mass spectrometry, mechanochemistry

## A.G. TITOVA, M.A. KRESTYANINOV, A.M. ZAICHIKOV THERMODYNAMIC AND STRUCTURAL CHARACTERISTICS OF SELF-ASSOCIATED AMINOALCOHOLS

Thermodynamic characteristics of aminoalcohols self-associated by hydrogen bonds were calculated. Specific and nonspecific components of the total energy of intermolecular interactions were determined. It was established that the most part of the studied aminoalcohols belongs to solvents with H-bonds networks in which there is an intensifying of nonspecific interactions with the temperature rise, and to solvents with chained self-association where the contribution of these interactions practically don't depend on temperature. The aminoalcohols obtained by the substitution of nitrogen atom protons of monoethanolamine by alkyl radicals belong to group of solvents similar aprotic ones at which nonspecific interactions are weakened with the temperature rise.

Key words: amino alcohol, internal pressure, intermolecular interaction, thermodynamic and structural characteristics

## A.A. VORONINA, A.S. VASHURIN, N.A. LITOVA, M.V. SHEPELEV, S.G. PUKHOVSKAYA ASSOCIATION OF SULFODERIVATIVES OF Co(II) AND Cu(II) PHTHALOCYANINE IN PRESENCE OF CREATININE

The associative state of Cu(II) and Co(II) complexes with tetrasulfo-substituted phthalocyanine in water solution was considered in the paper. An addition of creatinine to Co(II) tetrasulfo-substituted phthalocyanine solution results in a formation of sandwich-type dimer due to coordination of creatinine by two macrocyclic molecules. Monoligand molecular complexes only are formed in reactions of Cu(II) complexes with tetrasulfo-substituted phthalocyanine.

Key words: phthalocyanine, water solution, self- association, molecular complex, creatinine

## V.F. SMIRNOV, E.P. KOMOVA, E.V. SKOROBOGATOVA, A.P. ARBATSKY COORDINATION INTERACTIONS OF SYSTEM GLYCOSAMINE HYDROCHLORIDE – GLYCO-SAMINE WITH d-METAL IONS

Coordination interactions of ions  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  in system "glycosamine - glycosamine hydrochloride - water" at pH 7.8 were studied with electronic and IR-spectroscopy, pH-metric and conductometric methods. Glycosamine complexes (27% for studied system) received in situ at interaction with sodium hydroxide, and ions of abovementioned metals have composition from 1:1 to 1:4, thus amino groups, oxygen atoms of hydroxyl groups and carbohydrate skeleton participate in a coordination. The composition of complexes depends on a type of ion, the salts maintaining constancy of ionic force (NaClO<sub>4</sub>, NaCl), pH solution and a ratio of initial concentration of reagents. Unlike it, complexes of glycosamine hydrochloride are formed only with Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> ions.

Key words: coordination complexes, d-metal ions, glycosamine hydrochloride, glycosamine

## N.S. BORISOVA, G.G. KUTLUGILDINA, Yu.S. ZIMIN, A.R. GIMADIEVA, A.G. MUSTAFIN OXIDIZING DESTRUCTION OF ARABINOGALACTAN AND ITS COMPLEX FORMATION WITH URACILS

On the basis of studying the kinetics of oxidizing destruction of arabinogalactan the conditions for obtaining polysaccharide's oxidized fractions with an average molecular weight of 25 kDa were choosen. The complex formation of obtained fraction of arabinogalactan with uracil and its derivatives was studied. The composition of complexes was establiched and their stability constants were determined. As the example, for complex of arabinogalactan and 6-methyluracil the temperature dependence of stability constants was studied and thermodynamic parameters of complex formation were determined.

**Key words:** arabinogalactan, oxidative destruction, arabinogalactan oxidated fraction, complexation, uracil and its derivatives, stability constants, thermodynamic parameters

## A.E. ZAVADSKIY, S.Yu. VAVILOVA, N.P. PROROKOVA

# X-RAY ANALYSIS OF CRYSTALLITES BIMODAL STRUCTURE OF POLYPROPYLENE THREADS

The method of x-ray analysis of the content of crystallites with the c- and a\*-axis orientation in polypropylene complex threads (PCT) was developed. It was established, that increasing the apparent jet spinning of threads from 1400 to 16300% substantially decreases the ability to form a\*-oriented lamellaes in which molecular chains are directed across an axis of threads.

Key words: polypropylene, complex threads, x-ray analysis, texture, crystallites, bimodal structure

## E.A. POLYAKOVA, I.S. KOROTNEVA, B.S. TUROV, K.A. MYAGKOVA SELECTING POLYMER BINDER FOR CREATION OF BIODEGRADABLE POLYMER COMPOSITION

The choice of polymer binder based on aqueous dispersions of carboxyl-containing butadienemethylmethacrylate copolymers to create bioavailable composition, ensuring the best quality of material for decorative molding, was arried out.

Key words: polymer composition, copolymer composition, plasticizer, tensile strength

## S. USMANOV, U.M. TOIYPASOVA, G.T. OMAROVA, E.B. KOZYBAKOVA, Sh.H. BAIYBASHCHAEVA, Z.S. ASHIMKHANOVA RESEARCH OF TECHNOLOGY OF OBTAINING NEW FORMS OF BIOFERTILIZERS CONTAINING PHOSPHORUS

In given article the principal technological scheme was proposed for receiving fertilizer containing phosphorus on the basis of a phosphorite flour of phosphorites of Karatau, the biopreparation N<sup>1</sup> and phosphormobilizing bacteria. Researches were done to determine: durabilities of granules; hygroscopicities and commodity properties of biofertilizers; life function of the phosphormobilizing microorganisms at storage.

Key words: technology, phosphorite flour, ammonium nitrate, phosphormobilizing bacteria, fertilizer marketability

## E.P GRISHINA, A.M. PIMENOVA, E.V. BORZOVA, N.O. KYDRYAKOVA, L.M. RAMENSKAYA CORROSION RESISTANCE OF HIGH-CAPACITY ALUMINIUM FOIL IN IMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS

The specific capacity dynamics of condenser foil from aluminum being in a long time contact with corrosive ionic liquid medium of 1-N-butyl-3-methylimidazolium Br-, Cl-,  $BF_4^-$ ,  $PF_6^-$ ,  $[(CF_3SO_2)_2N]^-$ ,  $[CF_3SO_3]^-$  and  $[CF_3COO]^-$  was studied by means of impedance technique at ambient temperature and 85°C. The correlation between specific capacity  $C_s$  and interelectrode space electroconductivity  $G_{el}$  was determined. On a base of optical microscopy method it was found that in the absence of microscopic corrosion destruction the linear dependence Cs versus  $G_{el}$  was observed. In the presence of corrosion proceeding on the foil face, there was the deviation from linearity on Cs -  $G_{el}$  plot.

Key words: aluminum foil, specific capacity, corrosion, ionic liquid

# A.L. SMIRNOV, S.Yu. SKRIPCHENKO, V.N. RYCHKOV, M.G. SHTUTSA, S.Yu. SYRTSOV, A.I. POLYANSKIY, A.M. PASTUKHOV

# PROCESSING OF SPILLAGE SOLUTIONS OF URANIUM TETRAFLUORIDE PRODUCTION

The processes of mutual neutralization of acid and carbonate spillage solutions of uranium tetrafluoride production were investigated. The effect of temperature, air blowing, mutual neutralization pH and alkaline neutralization pH, presence fluoride ions in solution on the degree of uranium precipitation and sodium hydroxide consumption is shown.

**Key words:** spillage solutions, extraction raffinates, carbonate uranium-containing solutions, chloride-fluoride uranium-containing solutions, neutralization, uranium tetrafluoride

## **O.V. NEYELOVA**

## SILICONE-ORGANIC COMPOSITION FOR PROTECTION OF DEVICES OF ELECTRONIC TECHNICS WITH IMPROVED ADHESIVE PROPERTIES AND THERMO- AND FROST RESISTANCE OF COVERINGS

The receipt of silicone-organic composition of low temperature curing with the high adhesion of polymeric covering to various constructional materials both under normal climatic conditions and at the conditions of influence of hard climatic factors was developed. The covering is efficient in the range of temperatures from -70 to  $+250^{\circ}$ C, possesses high dielectric characteristics (including the micro wave range), lack of corrosion action in relation to aluminium and to copper, high moisture resistance properties, combines high elasticity with durability. The composition is applied to protection of active elements and boards of micro-wave devices of electronic technics.

**Key words:** silicone dielectric polymeric materials, adhesion, thermo-and frost resistance, protection of devices of electronic technics

## V.M. SEDELKIN, L.N. POTEKHINA, E.V. OLEIYNIKOVA RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYMER SOLUTIONS WITH SOLID FILLERS BASED ON WASTE OF PLANT CULTIVATION FOR MANUFACTURING NANOSTRUCTURATED FILTRATION MEMBRANES

Results of research are given for rheological properties of polymeric solutions with solid fillers from thermo treated waste of millet thrashing. The influence of fillers on the solutions viscosity was shown. The universal dependence for calculation of effective viscosity of the filled solutions was obtained.

Key words: cellulose diacetate, polymeric solution, solid filler, millet thrashing waste, nano structurated membranes

#### N.A. LEZHNINA, A.O. KARANETS, M.E. SOLOVIEV

## NUMERICAL MODELING OF RUBBER PLATE DYNAMICS UNDER IMPACT LOADING

Technical rubber plates are used in many industries. Many products made from rubber plates operate in a dynamic mode, specifically, they are undergone to pressure pulses. Therefore, it is important to study the influence of parameters of nonlinear elastic and viscoelastic properties of the plate material on the nature of its dynamic behavior under load. The numerical calculation was carried out by finite element method. It was found that the nonlinear viscoelastic properties of the material parameters significantly affect both on deformation distributions and on the dependence of the fraction of dissipated energy on a time. Numerical calculation allows varying these parameters to formulate technical requirements for materials depending on the nature of pulse loading.

Key words: computer modeling, rubber plate, viscosity-elactic properties

## P.A. ZERNOV, D.Yu. MURZIN, O.I. PARPUTS, N.V. KUZICHKIN PROCESS MODELING OF ISOBUTANE ALKYLATION WITH BUTYLENES IN CATALYTIC DISTILLATION UNIT

An energy-efficient scheme of alkylation process using catalytic distillation was proposed. Simulation of scheme using flow reactors and single separation unit of alkylate, and scheme with using catalytic distillation was carried out by Aspen HYSYS software. Based on the simulation results a comparison of two schemes of process carring out was conducted

Key words: alkylation, isobutane, olefins, high-octane components, solid phase catalyst, modeling, reaction-rectification technology

## A.B. KAPRANOVA, M.N. BAKIN, A.E. LEBEDEV, A.I. ZAIYTSEV EVALUATION OF FACTOR HETEROGENEITY OF GRAINY MIXTURE IN VOLUME OF DRUM-TAPE DEVICE

On the basis of the stochastic approach the method of estimation the heterogeneity coefficient of the granular mixture in a working volume of the drum-tape device was proposed using simulated differential distribution functions of the components on the angle of their atomization after the collapse of the flexible elements from the rotary drum.

**Key words:** bulk material, mixing, drum-tape device, grainy mixture quality, differential distribution function, atomization angle

## 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. В случае обнаружения несоответствия между электронным и распечатанным вариантом, статья рассматриваться не будет (в случае нечначительных разногласий верным будет считаться электронная версия материала). Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

#### К статье должны быть приложены:

- Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

#### Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ 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 (*nepebodumcs*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- <u>Авторские свидетельства и патенты</u>: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.

• <u>Депонирование:</u> Например: Мартынов М.М. Название. М. 12с. Деп. в ВИНИТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.

#### Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. <u>НЕ ДОПУСКАЕТСЯ</u>: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; <u>формирование рисунка средствами MS Word</u>.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются <u>только с дистрибутивами</u> <u>редакторов</u>. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.

Рисунки и формулы по ширине не должны превышать 8 см, при этом их шрифт должен соответствовать 10 шрифту MS Word. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать t, мин (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с толщиной линий не менее 0,75 пт.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

## <u>Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией</u> <u>не рассматриваются и не возвращаются</u>

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: CTJ.isuct.ru