

Н.Н. Смирнов, А.П. Ильин, Д.Н. Смирнова, С.П. Кочетков¹, А.В. Попова

ОЧИСТКА ЭКСТРАКЦИОННОЙ ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ И ПОПУТНОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ НА УГОЛЬНЫХ АДСОРБЕНТАХ*

(Ивановский государственный химико-технологический университет,

¹Филиал Московского государственного машиностроительного университета)

Анализ методов получения очищенной фосфорной кислоты свидетельствует, что основная проблема связана разложением и удалением растворимых комплексных соединений фтора с металлами. Необходимое качество продукта достигается при использовании универсальных методов комплексной очистки экстракционной фосфорной кислоты с использованием угольных адсорбентов. Показано, что повышение эффективности предлагаемого метода производства очищенной фосфорной кислоты достигается в результате сочетания стадий отдувки фтористых соединений, адсорбционной очистки и попутного извлечения редкоземельных элементов.



Смирнов Николай Николаевич –

д.т.н., проф. кафедры технологии неорганических веществ ИГХТУ.

Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов, механохимия, очистка технологических газов и минеральных кислот.

E-mail: smirnov@isuct.ru

Ильин Александр Павлович –

д.т.н., проф., зав. кафедрой технологии неорганических веществ ИГХТУ.

Область научных интересов: научные основы приготовления катализаторов и сорбентов, механохимия, реология масс катализаторов и сорбентов.

Тел.: +7(4932) 32-74-10

E-mail: ilyin@isuct.ru



Смирнова Дарья Николаевна –

аспирант кафедры технологии неорганических веществ ИГХТУ

Область научных интересов: приготовление катализаторов и адсорбентов для очистки экстракционной фосфорной кислоты

E-mail: smirnov@isuct.ru



Кочетков Сергей Павлович - д.т.н., проф.

Область научных интересов: производство и очистка экстракционной фосфорной кислоты, экологические проблемы в производстве минеральных удобрений.

E-mail: mgou_voskresensk@list.ru



Попова Анастасия Викторовна – аспирант кафедры технологии неорганических веществ ИГХТУ

Область научных интересов: приготовление катализаторов и адсорбентов для очистки экстракционной фосфорной кислоты.

E-mail: smirnov@isuct.ru

Ключевые слова: экстракционная фосфорная кислота, очистка, фтористые соединения, угольные адсорбенты, дефторирование, извлечение редкоземельных элементов

* Обзорная статья

Технология комплексного использования многообразного минерального фосфатного сырья основана на генетических особенностях месторождений, содержащих десятки ценных компонентов и включает несколько уровней переработки:

1. комплексный подход при добыче и обогащении минерального сырья с получением первичных концентратов;

2. комплексное использование минеральных концентратов при их химической переработке с получением чистых продуктов и попутным извлечением ценных компонентов;

3. использование отходов химической переработки, как крупнотоннажного вторичного сырья, для получения другой попутной продукции [1].

В мировой промышленной практике природные фосфаты перерабатывают в фосфорную кислоту методом кислотного разложения (экстракционная фосфорная кислота, ЭФК) и термическим методом с получением желтого фосфора и ортофосфорной кислоты на его основе (термическая фосфорная кислота, ТФК). В общем объеме производства фосфорных кислот доля ЭФК достигает 90 %. Она используется, в основном, для получения концентрированных фосфорных и комплексных удобрений, так как содержит около 7-10 % примесей. ТФК, на долю которой приходится менее 10 % мирового производства, перерабатывается в пищевые сорта фосфорных кислот, технические и пищевые фосфаты. Все же ЭФК характеризуется более низкой себестоимостью по сравнению с ТФК, а производство последней представляется весьма энергоемким и экологически опасным [2].

Изменение ассортимента за последние годы свидетельствует, что производство очищенной фосфорной кислоты (ОФК) неуклонно растет, замещая производство ТФК, и составляет около 70 % от общего уровня производства чистых фосфорных кислот. Анализ данных о потреблении ОФК, начиная с 2000 г, свидетельствует о ежегодном приросте на 3,3 %, достигает к 2015 г объема 4000 тыс. т P_2O_5 [1-3].

Широкому распространению развития производства ОФК по сравнению с ТФК способствуют низкие затраты электроэнергии, высокая технологичность и возможность получения фосфорной кислоты любого качества (технического, пищевого, фармацевтического, реактивного), попутное извлечение соединений редкоземельных элементов (РЗЭ). В связи с этим можно прогнозировать дальнейшее совершенствование и развитие производства технической и пищевой фосфорных кислот путем очистки ЭФК.

Разработана технология получения ОФК технического, пищевого, медицинского качества с одновременным извлечением и утилизацией соединений фтора, кремния, кальция, железа, алюминия и РЗЭ. Технология основана на совмещении процессов концентрирования ЭФК, отдувки фтористых соединений горячими топочными газами (или паром) и сорбции всех примесных ингредиентов на активных углях в едином циркуляционном контуре. Основными аппаратами такого контура являются тарельчатый дефторатор колонного типа, работающий в пенном режиме, и адсорбционная колонна [1].

Исходным углеродным материалом, который используется в качестве сорбента для очистки экстракционной фосфорной кислоты, либо как сырье для химического модифицирования является активный уголь марки БАУ-А ГОСТ 6217-74.

Таблица 1
Состав промышленных марок ЭФК
Table 1. Composition of industrial trade marks of EPA

Компонент	Дигидратная ЭФК		Полугидратная ЭФК	
	Неупаренная	Упаренная	Неупаренная	Упаренная
Фосфаты (P_2O_5), %	26,7	52	38,1	52,7
Сульфаты (SO_3), %	1,7	2,2	1,8	2,6
Фтор (F), %	1,9	0,5	1,6	0,4
Кальций (CaO), %	0,15	0,09	0,07	0,08
Железо (Fe_2O_3), %	0,25	0,7	0,41	0,62
Алюминий (Al_2O_3), %	0,5	0,73	0,44	0,64
Кремний (SiO_2), %	0,81	0,03	0,91	0,04
Сумма РЗЭ, ppm	994,1	1945	98,1	127,2
Церий (CeO_2), ppm	310	320	21	22
Диспрозий (Dy_2O_3), ppm	19	38	2	2,4
Европий (Eu_2O_3), ppm	8	16	0,3	0,4
Гадолиний (Gd_2O_3), ppm	29	55	1,2	1,5
Лантан (La_2O_3), ppm	140	280	9,5	14
Неодим (Nd_2O_3), ppm	220	770	9,8	14
Празеодим (Pr_2O_3), ppm	110	210	9,2	12
Самарий (Sm_2O_3), ppm	33	66	1	1,4
Тербий (Tb_2O_3), ppm	5,1	10,	1,1	1,5
Иттрий (Y_2O_3), ppm	120	180	43	58

Получаемая сернокислотным разложением апатита ЭФК в зависимости от химического и фа-

зового состава исходного сырья и режима производства (дигидратного или полуgidратного) содержит примеси в различных соотношениях. Содержание потенциально вредных элементов, к которым относятся соединения As, Cd, Cr, Mg, Pb, Se, U, в Российских апатитах весьма незначительно и не требует специальной очистки ЭФК в случае получения ее квалифицированных марок [1-3].

В процессе переработки фоссырья кислотными методами на разных стадиях происходит перераспределение примесных компонентов по фазам (жидкой, твердой, газовой), что приводит к частичной естественной очистке жидких полу-продуктов и продуктов. В табл. 1 приводится изменение состава ЭФК на различных стадиях ее получения сернокислотным разложением в дигидратном и полуgidратном режиме. Данные приведены в пересчете содержания основных компонентов на их оксиды для осветленных ЭФК, полученных на ОАО «ФосАгро» г. Череповец. Основные изменения состава по стадиям касаются соединений фтора и кремния за счет удаления в газовую фазу при концентрировании, а также кальция и сульфатов при выпадении в твердую фазу в виде сульфатов и фторидов кальция в результате температурного изменения их растворимости.

При получении ОФК, равно как и удобрений, нежелательной примесью являются, прежде всего, соединения фтора, как элемента, с одной стороны обладающего высокой токсичностью [1], с другой стороны – расширяющего термодинамические границы загрязнения фосфорной кислоты катионами металлов из-за образования прочных фторсодержащих комплексов [4,5].

В ЭФК, полученных из апатитового концентрата, основная часть катионов представлена хорошо растворимыми фтористыми комплексами Al^{3+} и Fe^{3+} (примерно 0,7-1,7 % R_2O_3). Для удаления этих примесей наибольшее распространение последнее время получил способ очистки водными растворами трибутилфосфата (ТБФ). При очистке с ТБФ удаляются лишь те фториды и сульфаты, которые образуют с Al и Fe комплексные растворимые соединения: $\text{AlF}_2\text{H}_2\text{PO}_4$; $\text{AlF}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$; $\text{AlF}(\text{HSO}_4)_2$; $\text{Me}_2(\text{SiF}_6)_3(\text{OH})$ и др., где Me ~ Fe, Al. Доля чистого продукта (по P_2O_5), извлекаемого из ЭФК, находится на уровне 70 %, что можно считать оптимальным, так как в этом случае не возникает проблем с использованием рафината в производстве удобрений на ОАО «Воскресенские минудобрения»: аммофоса (моноаммонийфосфата МАФ и диаммонийфосфата ДАФ).

Кроме того, дефторирование проводят при концентрировании ЭФК одновременно с дегидратацией и удалением кремния. Так, при использо-

вании в промышленных установках концентраторов-дефтораторов прямого контакта с топочными газами тарельчатого типа и работающих в пенном режиме [5], степень дефторирования составила при упарке до 53 % $\text{P}_2\text{O}_5 \sim 0,66$, а до 65 % P_2O_5 (СФК) $\sim 0,85$ [5-6]. Однако, этой степени дефторирования явно недостаточно для получения кислот технического и пищевого качества. Способ позволяет очистить фосфорную кислоту в основном от фтора, находящегося в виде фтористово-дородной кислоты, при этом комплексные соединения фтора с кремнием, железом, алюминием остаются в фосфорной кислоте в форме гелеобразного осадка и препятствуют получению высококачественных продуктов.

Решение задачи комплексной очистки ЭФК может осуществляться адсорбционными методами, которые позволяют удалить в той или иной степени практически все выше указанные компоненты (табл. 1, 4). Использование адсорбентов дало возможность повысить не только глубину очистки от соединений железа, алюминия, кремния, серы, но и увеличить скорость отдувки фтористых соединений. Решение проблемы удаления соединений фтора создают предпосылки для очистки фосфорной кислоты и от многих других примесей. Для ускорения отгонки фтора из раствора экстракционной фосфорной кислоты необходимо интенсифицировать стадию разложения комплексных соединений фтора. Для этого можно использовать различные адсорбенты. В производстве ЭФК для этих целей предложено использовать активированные угли [4-8].

Высокую активность и сорбционную емкость по фтору проявили древесные активные угли типа БАУ, выпускаемые Российскими химическими предприятиями [12]. Эти адсорбенты, помимо фтора, позволяют в определенных условиях снизить в ЭФК содержание SO_4^{2-} , а также являются хорошим фильтрующим материалом, задерживающим в порах твердые вещества, выпадающие в осадок в процессе сорбционной очистки при разложении комплексных фторидов.

Техническими условиями регламентируется конечное содержание фтора в улучшенной и технической (Т4) ОФК не более 0,005 %, а в пищевой не более 0,001 %. Помимо фторидов регламентируется содержание сульфатов, железа, свинца, мышьяка, а также органических соединений (через внешний вид, цветность). Очистка от этих соединений лежит в основе технологии получения ОФК.

В технологических схемах, где в одном циркуляционном контуре располагаются концентратор-дефторатор и адсорбционная колонна с углем, такие взаимодействия следует рассматривать

вать в трехфазной системе, где газовая фаза – теплоноситель (рис. 1). В работах [4,5,11] подробно изучено адсорбционно-химическое взаимодействие при очистке ЭФК на угольных адсорбентах в реальных условиях интенсивного тепломассообмена. Показано, что применение комбинации отдувки газовым теплоносителем и адсорбции на углях приводило к изменению скорости удаления соединений фтора в газовую фазу. При использовании активных углей наблюдалось увеличение скорости выделения паров фтористоводородной кислоты и уменьшение скорости выделения паров кремнефторидов. При этом степень очистки ЭФК за счет применения адсорбента увеличивалась на 20-50 %.

В целом применение адсорбента позволяет решить ряд проблем:

- 1 – удаление гелеобразного осадка, состоящего из соединений Al, Fe, Si, Ca, и др.;
- 2 – повышение степени очистки от соединений фтора и катионов металлов;
- 3 – понижение энергетических затрат на дефторирование кислоты;
- 4 – ускорение процессов кристаллизации и снижение концентрации взвешенных частиц.

За счет суммарного действия всех факторов на комплекс рассмотренных процессов применение адсорбента позволяет очистить ЭФК от фтора ~ на 90 % выше, чем при отдувке в его отсутствие [12].

Экспериментальные данные получены на лабораторной и полупромышленной установке (рис. 1) с использованием концентратора-дефторатора тарельчатого типа, по схеме разработанной на ОАО «Воскресенский НИУиФ», путем прямого контакта очищаемой кислоты с газообразным теплоносителем в режиме пенного слоя с отдувкой фтористых соединений. Дефторирование кислоты проводили путем ее многократной циркуляции через концентратор-дефторатор до достижения заданной степени очистки. С целью повышения качества кислоту дополнительно пропускали через слой твердого адсорбента, чередуя стадии отдувки и адсорбции при массовом соотношении адсорбент:кислота, равном 1:(5-10). Адсорбент для повышения качества очистки предварительно подвергали механохимической активации в парогазовой среде и обрабатывали слабым раствором фтористоводородной кислоты [13-15].

К недостаткам метода следует отнести высокий расход адсорбента – массовое соотношение адсорбент:кислота 1:(5-10) и высокие удельные затраты энергии – 300-350 кг у. т./т. P₂O₅.

Для регулирования процессов сорбционной очистки фосфорной кислоты и разработки

сорбентов с заданными свойствами важное значение имеет изучение и правильное понимание механизмов адсорбционно-химического взаимодействия в рассматриваемых системах. Анализ экспериментальных данных по очистке кислоты показал, что избирательная способность адсорбента зависит от кислотно-основных характеристик его поверхности (табл. 2). Установлено, что наличие на поверхности сорбента групп кислого характера повышает эффективность очистки от ионов фтора и металлов, а присутствие основных групп – от соединений кремния.

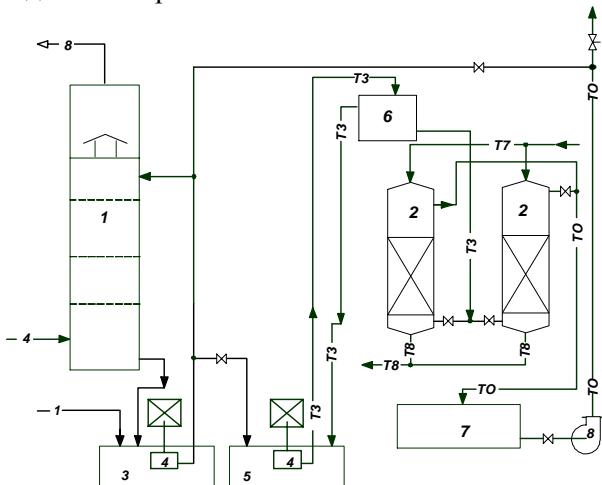


Рис. 1. Совмещенная схема очистки ЭФК в дефтораторе-концентраторе и на фильтрующем слое адсорбента. 1 – концентратор-дефторатор; 2 – адсорбционная колонна; 3 – сборник исходной кислоты; 4 – насос погружной; 5 – сборник кислоты; 6 – напорный бак; 7 – сборник продукции кислоты; 8 – насос центробежный. Потоки: 1- исходная кислота; 4 – пар на отдувку; 8 – отходящие газы на адсорбцию; T8 – конденсат на разбавление; T7 – греющий пар; T3 – осветленная, обесцвеченная ЭФК, 50% P₂O₅; TO – обесцвеченная ЭФК

Fig. 1. Combined treatment EPA scheme in concentrator-defluoratore and on the filter layer of adsorbent. 1 - concentrator-defluoratore; 2 - adsorption column; 3 - collector of the initial acid; 4 - submersible pump; 5 - collector of acid; 6 - pressure tank; 7 - collector of product acid; 8- centrifugal pump. Flows: 1- initial acid; 4 - vapor to venting; 8 - waste gases to the absorption; T8 - condensation to dilution; T7 - heating steam; T3 - bleached no sulfate EPA, 50% P₂O₅; TO - bleached EPA

Таблица 2

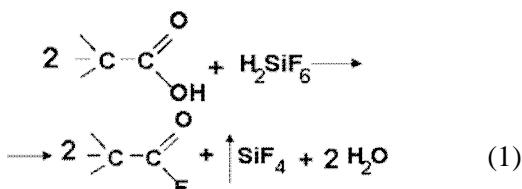
Данные потенциометрического титрования исходного и механохимически активированных углей

Table 2. Potentiometric titration data of initial and mechanochemically activated carbons

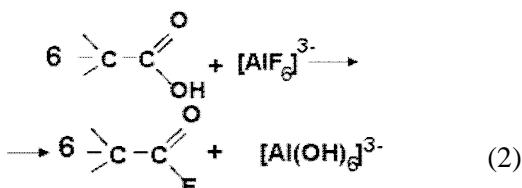
Образец	Общая концентрация кислотно-основных центров ММОЛЬ/Г _{адс.}	Концентрация центров кислого характера, ММОЛЬ/Г _{адс.}	Концентрация основных центров ММОЛЬ/Г _{адс.}
БАУ	0,24	0,08	0,16
Время механохимической активации			
15 мин	0,29	0,18	0,1148
30 мин	0,42	0,26	0,16
45мин	0,23	0,11	0,11

При сорбционной очистке фосфорной кислоты извлечение основных содержащихся в ней компонентов в целом подчиняется электрохимическому ионообменному механизму, по которому анионы примесей (F^- , SiF_6^{2-} , SO_4^{2-} , HSO_4^- и др.), сорбируясь по анионообменному механизму, требуют адсорбентов или анионитов в OH-форме. Механизм хемосорбции фтора на анионитах из ЭФК и фтористых газов ее производства в системе газ – жидкость – твердое практически одинаков.

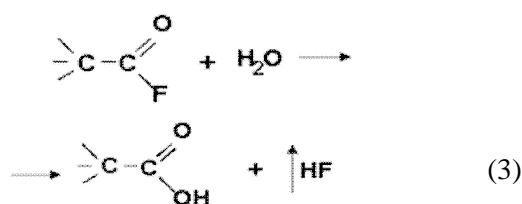
Данные ИК-спектроскопии и химического анализа свидетельствуют, что на поверхности частиц угля возникают связи C–F (табл. 3). Образцы имели полосы поглощения при 1212 и 1328 cm^{-1} , отвечающие валентным колебаниям C–F связей [13-15]. Фторирование окисленной поверхности угля инициирует разложение кремнефтористово-дородной кислоты с выделением тетрафторида кремния в газовую фазу:



Поверхностно-индукционный гидролиз фторсодержащих комплексов железа и алюминия вызван фторированием окисленной поверхности угля.



Данные Фурье ИК-спектроскопии и химического анализа свидетельствуют, что на поверхности частиц угля могут возникать также связи $\equiv C-OH$ или $>C=O$, которые образуются в результате медленного гидролиза связей C–F хемосорбированной влагой. При этом в спектрах обнаружены полосы поглощения гидроксильных групп в области 3300-3600 cm^{-1} , а также карбонильных, карбоксильных и ангидридных поверхностных функциональных групп в области 1600-1800 cm^{-1} . Регенерацию угля проводят обработкой паром, при этом с поверхности угля в результате гидролиза происходит удаление фторида водорода.



Таким образом, при очистке ЭФК наряду с процессами непосредственного удаления соединений фтора из жидкой фазы в газовую происходит их взаимодействие с поверхностью угля (реакции 1-3), что в итоге повышает степень и скорость дефторирования. Очевидно, при оптимизации режима работы угольного адсорбента в процессе очистки фосфорной кислоты необходимо было учитывать не только кислотно-основные центры поверхности, но и степень их фторирования [16,17]. В соответствии с предложенным механизмом дефторирования ЭФК, когда уголь выполняет роль не только адсорбента, но и катализатора (табл. 3), предложена реконструкция схемы очистки (рис. 2).

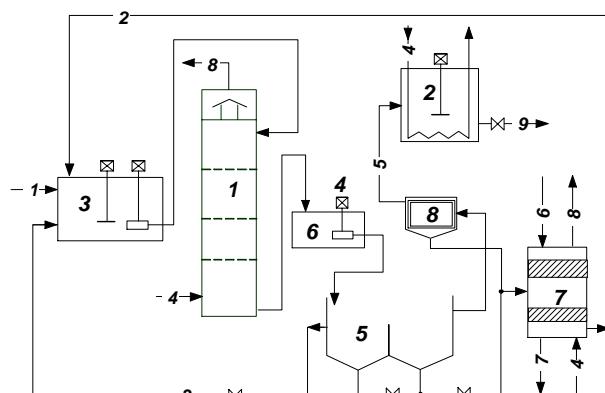


Рис. 2. Схема очистки ЭФК в дефтораторе-концентраторе на циркулирующем угольном адсорбенте-катализаторе. 1 – концентратор-дефторатор; 2 – сборник производственной кислоты; 3 – сборник исходной кислоты; 4 – насос погружной; 5 – отстойник; 6 – сборник; 7 – регенератор; 8 – гидроциклон; Потоки: 1- исходная кислота; 2- регенерированный уголь; 3- рециркуляция угля; 4- пар; 5- осветленная, очищенная фосфорная кислота; 6 - 2% H_2SiF_6 ; 7 – в цех фтористых солей; 8 – отходящие газы на абсорбцию; 9 – осветленная ОФК

Fig. 2. The purification scheme of EPA in concentrator-defluoratore on circulating carbon adsorbent-catalyst. 1 - concentrator- defluoratore; 2 - collector of product acid; 3 - collector of initial acid; 4 - submersible pump; 5 - sump; 6 - collector; 7 - regenerator; 8 - hydrocyclone; Flows: 1- initial acid; 2- regenerated coal; 3-recirculation coal; 4 - steam; 5- bleached, purified phosphoric acid; 6 - 2% H_2SiF_6 ; 7 – to the shop of fluorides; 8 - waste gases to the absorption; 9 – bleached EPA

Очистку кислоты осуществляют путем диспергирования адсорбента в поток циркулирующей очищаемой кислоты при массовом соотношении адсорбент:кислота, равном 1:(50-100), при одновременном концентрировании путем прямого контакта очищаемой кислоты с газообразным теплоносителем в режиме пенного слоя с отдувкой фтористых соединений с последующим отделением отработанного адсорбента и осадка, образующегося при разложении фторсодержащих комплексов. В концентраторе-дефтораторе в контакте с перегретым паром проходит дефторирова-

ние кислоты, а присутствие угля позволяет повысить скорость и степень очистки. После осаждения в отстойнике часть отработанного угля и осадка, образующегося при дефторировании, отделяется, а часть ненасыщенного угольного адсорбента (с низкой плотностью) в виде кислотно-угольной суспензии используется повторно.

Таблица 3
Типы активных центров на поверхности углеродного носителя
Table 3. Types of active sites on the carbon carrier surface

Типы центра	Функциональный носитель центра	Роль при очистке ЭФК
Кислотный		Сорбция соединений фтора, алюминия, железа
Основный		Сорбция соединений кремния, фтора
Фторированный		Катализатор разложения фторидных комплексов алюминия, железа, кремния

Как показали исследования [4-8] по изучению эффективности адсорбционной очистки экстракционной фосфорной кислоты на исходных и модифицированных углеродных материалах, адсорбент не может обеспечить комплексной очистки от всех компонентов. Общая тенденция адсорбционной очистки ЭФК при комнатной температуре заключается в том, что адсорбент создает условия для поверхностно-индуцированного гидролиза фторокомплексов. В результате ионного обмена и специфической адсорбции на поверхности твердого тела происходит переход гетерогенной коллоидной системы, которой является раствор ЭФК, из устойчивого метастабильного равновесия в новое состояние, сопровождающееся разложением фторидных комплексов и выпадением осадков фосфатов и кремнегеля из пересыщенных растворов. На некоторых типах функциональных центров поверхности углеродных материалов может идти поглощение фторид иона, однако адсорбционная способность по фтору оказывается недостаточной для полного удаления из раствора. Как отгонка фтористых газов, так и адсорбционная очистка, инициируют кристаллизацию солей из экстракционной фосфорной кислоты

, что позволяет добиться более высоких степеней очистки. Различие между воздействием адсорбента и отдувкой на фазовые равновесия в растворе заключается в скорости выпадения осадка. После отделения продукционной кислоты от углеродных материалов образование осадка наблюдается практически сразу. В случае дефторирования при концентрировании процесс кристаллизации затягивается на несколько месяцев. Как следует из описанных выше процессов, протекающих при адсорбционной очистке и отдувке фтористых соединений, оба способа являются взаимоусиливающими. На основании этого утверждения перспективным видится объединение возможностей и преимуществ методов в одной технологической схеме.

Введение адсорбента в раствор экстракционной фосфорной кислоты вследствие ионного обмена и адсорбции ионов приводит к изменению компонентного состава системы. После установления нового равновесия в растворе возрастает концентрация фтора в химически несвязанном виде и соответственно упругость паров фтористых газов, что дает возможность ускорить процесс их отдувки и обеспечить глубокое дефторирование ЭФК. В варианте технологии с циркуляцией ЭФК по контуру пенный аппарат – адсорбционная колонна дефторирование протекает с поверхности очищаемой кислоты на границе раздела фаз в пенном слое, образуемого жидкотекущей кислотой и газообразным теплоносителем. В предлагаемом способе дефторирование происходит как с поверхности жидкости, так и с поверхности адсорбента, при этом оба процесса протекают со значительно большей скоростью, чем без использования адсорбента.

Адсорбент при отдувке в трехфазной системе выполняет каталитическую функцию, ускоряя химические процессы разрушения устойчивых к действию высоких температур комплексных соединений фтора, и служит центрами кристаллизации солей из раствора. Все процессы протекают одновременно во времени и в одном аппарате. Очистка идет по двум направлениям: в газовую фазу удаляется большая часть соединений фтора и кремния (в виде HF и SiF₄), в твердую фазу (на поверхности адсорбента) – соединения железа, алюминия, титана, РЗЭ и частично (в гораздо меньшем по сравнению с газовой фазой количестве) соединения кремния и фтора. Оба направления взаимозависимы и ускоряют друг друга.

Из полученных данных (табл. 4, 5) можно сделать вывод, что совмещение дефторирования и адсорбционной очистки кислоты – достаточно эффективный способ. Установлено, что наиболь-

шее извлечение фтора (88,2 %) и РЗЭ (94,5 %) наблюдается на образце 5 (отдувка с углем БАУ, обработанным щавелевой кислотой), но при этом не очень хорошо извлекается оксид титана TiO_2 (14,81%). Оксид кремния SiO_2 адсорбируется достаточно хорошо, его степень извлечения составляет 58,46 %.

Также из представленных в таблице данных видно что максимальное извлечение TiO_2 (91,15 %) и SiO_2 (60,59 %) наблюдается в 3 образце (отдувка с углем БАУ, обработанным лимонной кислотой). Извлечение остальных элементов в

данном образце также высоко F (84,67 %) и РЗЭ (92,38 %).

Образцы 4, 6, 8 могут быть использованы при очистке кислоты от элементов фтора (82,60 %; 76,98 %; 71,74 %), РЗЭ (90,77 %; 91,99 %; 92,44) и фтора (59,99 %; 50,66 %; 49,70 %), но при этом извлечение оксида титана не высоко (5,9 %; 12,91 %; 12,11 %).

Таким образом, для комплексного извлечения элементов более эффективным является 3 образец (отдувка с углем БАУ, обработанным лимонной кислотой).

Таблица 4

Данные по очистке полугидратной упаренной фосфорной кислоте
Table 4. The data on purification of semihydrate evaporated phosphoric acid

N п/п	Объект контроля	Наименование показателей, единица измерений					
		Фосфаты (P_2O_5), %	Оксид кремния (SiO_2), %	Фтор (F), %	Оксид титана (TiO_2), %	ΣTR_2O_3 , %	Оксид неодима (Nd_2O_3), %
1	ЭФК очищенная (отдувка с углем БАУ)	48,0	0,09	0,19	0,33	-	-
2	ЭФК очищенная (отдувка с углем БАУ окисленным)	36,8	0,90	1,6	0,31	0,006	$\leq 0,001$
3	ЭФК очищенная (отдувка с углем БАУ, обработанным лимонной кислотой)	40,8	0,021	0,035	0,31	0,004	$\leq 0,001$
4	ЭФК, очищенная (отдувка с углем БАУ окисленным и обработанным лимонной кислотой)	42,1	0,022	0,041	0,34	0,005	$\leq 0,001$
5	ЭФК очищенная (отдувка с углем БАУ, обработанным щавелевой кислотой)	42,4	0,023	0,028	0,31	0,003	$\leq 0,001$
6	ЭФК очищенная (отдувка с углем БАУ окисленным и обработанным щавелевой кислотой)	38,8	0,025	0,051	0,29	0,004	$\leq 0,001$
7	ЭФК очищенная (отдувка с углем БАУ, обработанным уксусной кислотой)	38,2	0,025	0,057	0,31	0,006	$\leq 0,001$
8	ЭФК очищенная (отдувка с углем БАУ окисленным и обработанным уксусной кислотой)	41,1	0,027	0,065	0,31	0,004	$\leq 0,001$

Таблица 5
Степень извлечения элементов из ЭФК
Table 5. The degree of extraction of elements from EPA

N п/п	F, %	SiO_2 , %	TiO_2 , %	РЗЭ, %
1	29,28	4,29	19,89	-
2	18,06	12,15	32,24	87,43
3	84,67	60,59	91,15	92,38
4	82,60	59,99	5,90	90,77
5	88,20	58,46	14,81	94,50
6	76,98	50,66	12,91	91,99
7	73,34	49,89	5,44	87,80
8	71,74	49,70	12,11	92,44

Фосфорные и полифосфорные кислоты при контакте с рассмотренными сорбентами проявляют лишь физическую сорбцию [12] и легко удаляются из пор при промывке горячей водой или паром.

На основе анализа структуры мирового производства и потребления фосфорной кислоты

обоснованы перспективы развития производства ОФК. Показано, что основная проблема получения ОФК связана с очисткой от соединений фтора, находящихся в виде растворимых фтористых комплексов. Очистка экстракционной фосфорной кислоты с использованием угольных адсорбентов и дефторировании кислоты методом отдувки известна и используется в промышленности [4-13]. На основе анализа процессов дефторирования показано, что необходимое качество продукта достигается за счет совмещения стадий адсорбционно-катализитической очистки на угольном адсорбенте и отдувки фтористых соединений в концентраторе-дефтораторе. Предлагаемый в работе метод, основанный на совмещении дефторирования и адсорбции примесей на углях в одном аппарате, позволил повысить эффективность очистки, сократить энергетические затраты и расход адсорбента при удалении соединений фтора. Изучено

влияние свойств активного угля на процесс глубокой очистки ЭФК. Показана роль поверхностных центров активного угля в процессе роста кристаллов и удаления мелкодисперсного осадка при очистке ЭФК и установлено каталитическое действие сорбента в процессе дефторирования. Установлено, что на основных центрах происходит сорбция соединений кремния, а на кислых ионов металлов и соединений фтора.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочетков С.П., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. // Хим. технология. 2008. № 2. С. 49-53;
Kochetkov S.P., Ilyin A.P. Smirnov N.N. // Khim. Tekhnologiya. 2008. N 2. P. 49-53 (in Russian).
2. Левин Б.В., Гриневич А.В., Мошкова В.И. // Труды НИУИФ. 2004. С. 119 – 129;
Levin B.V., Grinevich A.V., Moshkova V.I. // Trudy NIUIF. 2004. P. 119 – 129 (in Russian).
3. Кочетков С.П., Ильин А.П., Смирнов Н.Н. // Хим. технология. 2008. № 4. С. 145-153;
Kochetkov S.P., Ilyin A.P., Smirnov N.N. // Khim. Tekhnologiya. 2008. N 4. P. 145-153 (in Russian).
4. Хромов С.В., Смирнов Н.Н., Кочетков С.П., Ильин А.П. // Хим. технология. 2005. № 1. С. 18-22;
Khromov S.V., Smirnov N.N., Kochetkov S.P., Ilyin A.P. // Khim. Tekhnologiya. 2005. N 1. P. 18-22 (in Russian).
5. Смирнов Н.Н., Кочетков С.П., Хромов С.В., Ильин А.П. // Хим. технология. 2004. № 1. С. 14-18;
Smirnov N.N., Kochetkov S.P., Khromov S.V., Ilyin A.P. // Khim. Tekhnologiya. 2004. N 1. P. 14-18 (in Russian).
6. United States Patent 4341638 Berry, William W. Allen. Hanceford L Purification of phosphoric acid. 17.10.1979.
7. Monser L., Ben Amor M., Ksibi M. // Chem. Eng.Process. 1999. V. 38. N 3. P. 267-271.
8. US Patent 4256570. Allen, Hanceford L.Berry, William W. Purification of phosphoric acid. 17.03.1981.
9. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Хромов С.В., Лембринков В.М., Парфенов Е.П., Малахова Н.Н., Ильин А.П., Бушуев Н.Н., Никитин В.Г. Пат. 2229435 (РФ) Способ получения очищенной фосфорной кислоты. 27.05.2004;
Kochetkov S.P., Smirnov N.N., Khromov S.V., Lembrikov V.M., Parfenov E.P., Malakhova N.N., Ilyin A.P., Bushuyev N.N., Nikitin V.G. Pat. 2229435 (RF).
10. Смирнов Н.Н., Кочетков С.П., Хромов С.В., Ильин А.П., Лембринков В.М., Малахова Н.Н., Парфенов Е.П., Пудовкина Т.Н. Пат. 2200702 (РФ) Способ получения очищенной фосфорной кислоты. 20.03.2003;
Smirnov N.N., Kochetkov S.P., Khromov S.V., Ilyin A.P., Lembrikov V.M., Malakhova N.N., Parfenov E.P., Pudovkina T.N. Pat. 2200702 (RF) Method for producing purified phosphoric acid. 20.03.2003 (in Russian).
11. Семенов А.Д., Смирнов Н.Н., Кочетков С.П., Ильин А.П. // Мир серы. Н, Р и К, 2006. № 4. С. 8-12;
Semenov A.D., Smirnov N.N., Kochetkov S.P., Ilyin A.P. // Mir sery. N, R i K, 2006. № 4. P. 8-12 (in Russian).
12. Дубинин М.М. Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции. М.: Изд-во МГУ. 1957;
Dubinin M.M. Surface chemical compounds and their role in adsorption phenomena. M.: Publishing House of Moscow State University. 1957 (in Russian).
13. Мит'кин В.Н., Асанов И.П., Мазалов Л.Н. // Журнал структурной химии. 2002. Т. 43. № 5. С. 908 – 921;
Mit'kin V.N., Asanov I.P., Mazalov L.N. // Zhurn. Strukt. Khimii. 2002. V. 43. N 5. P. 908 – 921 (in Russian).
14. Рошина Т.М., Глазкова С.В., Зубарева Н.А., Хрычева А.Д. // ЖФХ. 2007. Т. 81. № 2. С. 340-346;
Roshchina T.M., Glazkova S.V., Zubareva N.A., Khrichyova A.D. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2007. V. 81. N 2. P. 340-346 (in Russian).
15. Кочетков С.П., Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Концентрирование и очистка экстракционной фосфорной кислоты. Иваново: ИГХТУ. 2007. 304 с.;
Kochetkov S.P., Smirnov N.N., Ilyin A.P. Concentration and purification of extraction phosphoric acid. Ivanovo: ISUCT. 2007. 304 p. (in Russian).
16. Семенов А.Д., Смирнов Н.Н., Кочетков С.П., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 69-72;
Semenov A.D., Smirnov N.N., Kochetkov S.P., Ilyin A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 7. P. 69-72 (in Russian).
17. Семенов А.Д., Смирнов Н.Н., Погребной М.А., Кочетков С.П., Ильин А.П. // Хим. технология. 2008. № 7. С. 292-294;
Semenov A.D., Smirnov N.N., Pogrebnoi M.A., Kochetkov S.P., Ilyin A.P. // Khim. Tekhnologiya. 2008. N 7. P. 292-294 (in Russian).

УДК 547.544+547.538.1

М.А. Юровская, Н.П. Герасимова, Е.М. Алов, А.С. Данилова, Е.И. Филимонова, Л.М. Соболева
ХЛОРОСУЛЬФОНИЛИРОВАНИЕ МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

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

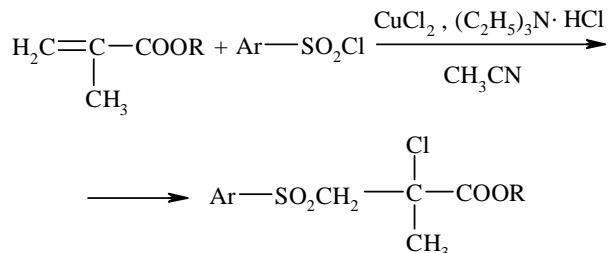
Исследована реакция присоединения различных аренсульфонилхлоридов к метакриловой кислоте и ее метиловому эфиру. Показано, что реакция ограничивается образованием аддуктов, их самопроизвольное дегидрохлорирование не происходит. Выбраны удобные условия дегидрохлорирования аддуктов сульфонилхлоридов с метакриловой кислотой без выделения их в чистом виде, которые приводят к селективному образованию винильных или аллильных сульфонов.

Ключевые слова: хлоросульфонилирование, аддукты, метакриловая кислота, метилметакрилат, винильные и аллильные сульфоны

Один из наиболее удобных способов синтеза непредельных сульфонов, которые представляют интерес в качестве биологически активных соединений, мономеров и модифицирующих агентов для полимерных материалов, основан на реакции Ашера-Вофси [1-3]. Это свободнорадикальное присоединение сульфонилгалогенидов к алкенам, алкадиенам и алкинам в присутствии солей меди и последующее дегидрогалогенирование образующихся аддуктов позволяет получать непредельные сульфоны в мягких условиях и с хорошим выходом. Ранее на примере ряда терминальных дизамещенных, а также тризамещенных алkenов (α -метилстирола, 1,1-дифенилэтилена, 1-метилциклогексена, 1-фенилциклогексена) нами было впервые показано, что их взаимодействие с сульфонилхлоридами реализуется как каскадный (однореакторный) синтез непредельных сульфонов, так как образующиеся аддукты претерпевают самопроизвольное дегидрохлорирование [4,5]. В данной работе впервые исследована реакция присоединения аренсульфонилхлоридов к таким терминальным дизамещенным алкенам, как метакриловая кислота и ее метиловый эфир. Очевидно, что главным отличием этих субстратов от ранее изученных является наличие электроноакцепторных карбоксильной и метоксикарбонильной групп, непосредственно связанных с реакционным центром (двойной связью).

Проведенные исследования показали (схема 1), что реакция метакриловой кислоты и ее ме-

тилового эфира с аренсульфонилхлоридами ограничивается образованием аддуктов 1:1 (1, 2). Самопроизвольного дегидрохлорирования аддуктов не происходит. По-видимому, сильное полярное влияние электроноакцепторных групп $-\text{COOH}$ и $-\text{COOCH}_3$ стабилизирует аддукты и препятствует процессу самопроизвольного дегидрохлорирования. Теплоты образования ΔH_f° аддуктов *n*-толилхлорида с метакриловой кислотой и метилметакрилатом, рассчитанные нами методом РМ 3, составляют соответственно -596,17 кДж/моль и -520,04 кДж/моль. Для сравнения ΔH_f° аддуктов *n*-толилхлорида с α -метилстиролом и 1,1-дифенилэтиленом составляют -129,83 кДж/моль и 31,54 кДж/моль соответственно.

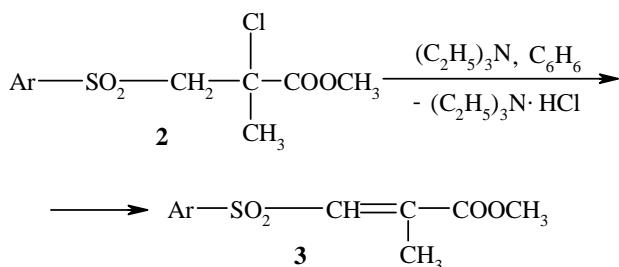


1 (R=H), 2 (R=CH₃)
Ar = 4-CH₃C₆H₄ (1a, 2a), 3-NO₂C₆H₄ (1b),
2-C₁₀H₇ (2b), C₆H₅ (2c), 2-NO₂C₆H₄ (2d)

Схема 1
Scheme 1

Тот факт, что аренсульфонилхлориды образуют стабильные аддукты с метакриловой ки-

слотой и метилметакрилатом (в отличие от ранее изученных алkenов), открывает возможность последующего дегидрохлорирования аддуктов в основных условиях по механизму *E2* в соответствии с правилом Зайцева. Дегидрохлорирование аддуктов метилметакрилата с аренсульфонилхлоридами мы проводили в обычно применяемых для таких реакций условиях: в среде бензола под действием триэтиламина при комнатной температуре (схема 2). При этом были получены новые непредельные сульфоны винильного строения (3).



$\text{Ar} = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ (**2a**, **3a**), $2\text{-C}_{10}\text{H}_7$ (**2b**, **3b**)

Схема 2 Scheme 2

Что касается непредельных сульфонов на основе метакриловой кислоты, то мы решили максимально упростить их получение: избежать трудоемкой стадии выделения аддуктов в чистом виде, а также применения на стадии дегидрохлорирования органических оснований и растворителей. Было использовано свойство третичных галогенидов легко подвергаться дегидрогалогенированию, и тот факт, что соли карбоновых кислот в отличие от самих кислот (кроме низших) водорастворимы. Реакционную смесь после первой стадии выливали в разбавленный водный раствор щелочи – при этом происходило дегидрохлорирование аддукта и превращение кислоты в водорастворимую соль. Это позволяло отделить целевой продукт от катализатора и непрореагировавшего сульфонилхлорида путем фильтрования. При подкислении фильтрата выпадала в осадок непредельная кислота, которая после фильтрования и высушивания не требовала дополнительной очистки.

Было обнаружено, что если вся эта обработка водной щелочью, а затем кислотой проводилась при охлаждении ($0\text{--}5\text{ }^{\circ}\text{C}$), то в результате получался сульфон винильного строения. Если же обработку проводили при температуре $50\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$, то образовывался исключительно аллильный сульфон (схема 3). Таким образом, на основе метакриловой кислоты и различных аренсульфонилхлоридов был получен ряд новых непредельных сульфонов винильного (4) и аллильного (5) строения.

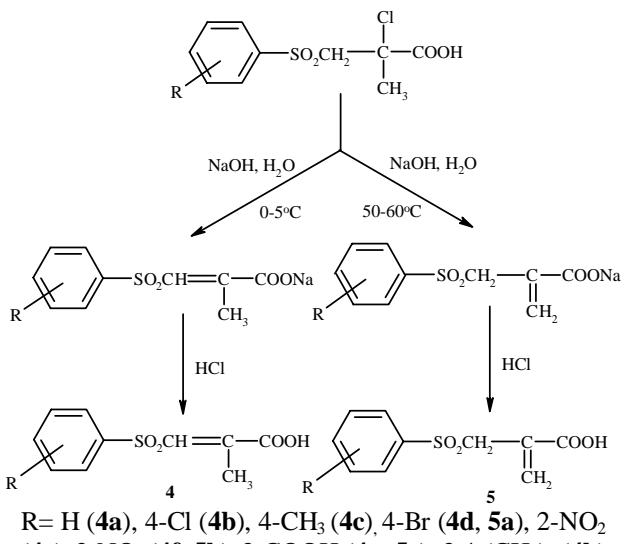


Схема 3 Scheme 3

Полученные результаты свидетельствуют о том, что дегидрохлорирование аддуктов при 0-5 °C является кинетически контролируемой реакцией, а при 50-60 °C – термодинамически контролируемой реакцией. Причиной образования винильных сульфонов при более низкой температуре, по-видимому, является легкость отщепления протона от соседней с сульфонильной метиленовой группы.

Таким образом, исследование реакции присоединения аренсульфонилхлоридов к метакриловой кислоте и ее метиловому эфиру показало, что она протекает с образованием достаточно стабильных аддуктов. Это дало возможность получить при дегидрохлорировании аддуктов метилметакрилата с сульфонилхлоридами в обычно применяемых для этого условиях новые непредельные сульфоны винильного строения. Для аддуктов метакриловой кислоты были выбраны условия дегидрохлорирования без выделения аддуктов в чистом виде, без использования органических оснований и растворителей, приводящие к селективному образованию как винильных, так и аллильных сульфонов в зависимости от температуры процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ^1H 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.

Хлоросульфонилирование метакриловой кислоты и метилметакрилата аренсульфонилхлоридами осуществляли по следующей общей методике: смесь сульфонилхлорида (0,05 моль), метак-

риловой кислоты или метилметакрилата (0,15 моль), хлорида меди (П) (0,50 ммоль), гидрохлорида триэтиламина (0,75 ммоль) и 20 см³ ацетонитрила кипятили с обратным холодильником 12 ч.

Для выделения аддуктов **1** и **2** растворитель удаляли под вакуумом, продукт перекристаллизовывали из этанола. Дегидрохлорирование аддуктов **2** с целью получения непредельных сульфонов **3** проводили следующим образом: к раствору аддукта **2** (0,03 моль) в сухом бензоле добавляли триэтиламин (0,045 моль). Реакционную смесь перемешивали 2 ч при комнатной температуре. Затем выпавший гидрохлорид триэтиламина отфильтровывали, промывали несколькими порциями бензола. Бензол удаляли под вакуумом, продукт перекристаллизовали из этанола.

Для получения непредельных сульфонов **4** и **5** реакционную смесь, полученную при хлоросульфонировании метакриловой кислоты, выливали в 5-10 %-ный раствор едкого натра при температуре 0-5 °C для получения сульфонов **4** и 50-60 °C – сульфонов **5**. Раствор отфильтровывали от катализатора и непрореагированного сульфонилхлорида, фильтрат подкисляли соляной кислотой. Выпавший белый осадок фильтровали и сушили.

2-Хлор-2-метил-3-тозилпропионовая кислота (1a). Выход 68 %, Т пл. 110-112 °C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1597 (аром); 1711 (C=O); 1322; 1150 (SO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,16 с (3H, CH₃-C-); 2,40 с (3H, CH₃-аром); 4,20 д.д. (2H, -CH₂-); 7,42-7,75 д.д. (4H_{аром.}); 12,50 с (1H, COOH).

2-Хлор-2-метил-3-(3-нитробензосульфонил)пропионовая кислота (1b). Выход 71 %, Т пл. 197-199 °C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1593 (аром); 1701 (C=O); 1312; 1140 (SO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,15 с (3H, CH₃-C-); 4,18 д.д. (2H, -CH₂-); 7,40-7,73 м (4H_{аром.}); 12,45 с (1H, COOH).

Метиловый эфир 2-хлор-2-метил-3-тозилпропионовой кислоты (2a). Выход 68 %, Т пл. 78-81 °C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1594 (аром); 1729 (C=O); 1321; 1144 (SO₂); 1203 (C-O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1,83 с (3H, CH₃-C-); 2,42 с (3H, CH₃-аром); 4,21 д.д. (2H, -CH₂-); 7,48-7,78 д.д. (4H_{аром.}).

Метиловый эфир 2-хлор-2-метил-3-(2-нафтилсульфонил)-пропионовой кислоты (2b). Выход 75 %, Т пл. 70-75 °C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1748 (C=O); 1589 (аром); 1314; 1147 (SO₂); 1202 (C-O). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1,87 с (3H, CH₃-C-); 3,70 с (3H, O-CH₃); 4,33 д.д. (2H, -CH₂-); 7,72-8,60 м (7H_{аром.}).

Метиловый эфир 2-хлор-2-метил-3-бензосульфонилпропионовой кислоты (2c). Выход 71 %, Т пл. 81-84 °C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1735 (C=O); 1568 (аром); 1331; 1172 (SO₂); 1202 (C-O).

Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1,85 с (3H, CH₃-C); 3,71 с (3H, O-CH₃); 4,26 д.д. (2H, -CH₂-); 7,68-7,92 м (5H_{аром.}).

Метиловый эфир 2-хлор-2-метил-3-(2-нитробензосульфонил)-пропионовой кислоты (2d). Выход 57 %, Т пл. 95-96 °C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1594 (аром); 1756 (C=O); 1325; 1150 (SO₂); 1204 (C-O); 1548 (NO₂). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1,93 с (3H, CH₃-C-); 3,75 с (3H, O-CH₃); 4,60 д.д. (2H, -CH₂-); 7,98-8,18 м (4H_{аром.}).

Метиловый эфир 3-тозилметакриловой кислоты (3a). Выход 59 %, Т пл. 45-47 °C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1727 (C=O); 1597 (аром); 1320; 1150 (SO₂); 1245 (C-O); 877 (CH=C-). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,45 с (3H, CH₃-C-); 2,62 с (3H, CH₃-Ar); 3,66 с (3H, O-CH₃); 6,90 с (1H, CH=C-); 7,42-7,45 д.д.(4H_{аром.}).

Метиловый эфир 3-(2-нафтилсульфонил)-метакриловой кислоты (3c). Выход 69 %, Т пл. 50-53 °C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1738 (C=O); 1563 (аром); 1318; 1156 (SO₂); 1203,(C-O); 820 (CH=C-). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,10 с (3H, CH₃-C-); 3,67 с (3H, O-CH₃); 6,73 с (1H, CH=C-); 7,90-8,90 м (7H_{аром.}).

3-Бензосульфонил-2-метилакриловая кислота (4a). Выход 59 %, Т пл. 158-160 °C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1700 (C=O); 1619 (C=C); 1581 (аром.); 1311; 1151 (SO₂); 827 (CH=C-). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,19 с (3H, CH₃-C=); 7,20 с (1H, CH=C-); 7,68-7,95 м (5H_{аром.}); 13,61 с (1H, COOH).

3-(4-Хлорбензосульфонил)-2-метилакриловая кислота (4b). Выход 54 %, Т пл. 180-182 °C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1700 (C=O); 1653 (C=C); 1583 (аром.); 1327; 1157 (SO₂); 1281 (C-O); 825 (CH=C-). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,20 с (3H, CH₃-C=); 7,23 с (1H, CH=C-); 7,75-7,97 д.д (4H_{аром.}); 13,70 с (1H, COOH).

3-Тозилметакриловая кислота (4c). Выход 55 %, Т пл. 146-147 °C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1711 (C=O); 1623 (C=C); 1593 (аром.); 1314; 1155 (SO₂); 825 (CH=C-). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,15 с (3H, CH₃-C=); 2,40 с (3H, CH₃-аром.); 7,19 с (1H, CH=C-); 7,48-7,81 д.д. (4H_{аром.}); 13,55 с (1H, COOH).

3-(4-Бромбензосульфонил)-2-метилакриловая кислота (4d). Выход 48 %, Т пл. 124-126 °C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1697 (C=O); 1621 (C=C); 1573 (аром.); 1318; 1153 (SO₂); 840 (CH=C-). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,19 с (3H, CH₃-C=); 7,20 с (1H, CH=C-); 7,68-7,95 д.д. (4H_{аром.}); 13,61 с (1H, COOH).

3-(2-Нитробензосульфонил)-2-метилакриловая кислота (4e). Выход 53 %, Т пл. 129-132 °C. ИК спектр, ν, см⁻¹: 1706(C=O); 1622 (C=C); 1592 (аром.); 1525; 1358 NO₂); 1326; 1146 (SO₂); 835 (CH=C-). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,20 с (3H,

$\text{CH}_3\text{-C=}$); 7,43 с (1H, $\text{CH}=\text{C}-$); 8,00-8,25 м ($4\text{H}_{\text{аром.}}$); 13,80 с (1H, COOH).

3-(3-Нитробензолсульфонил)-2-метилакриловая кислота (4f). Выход 60 %, Т пл. 155-157 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1694 (C=O); 1623 (C=C); 1547 (аром.); 1522; 1360 (NO₂); 1357; 1162 (SO₂); 816 (CH=C-). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,22 с (3H, $\text{CH}_3\text{-C=}$); 7,39 с (1H, $\text{CH}=\text{C}-$); 7,98-8,64 м ($4\text{H}_{\text{аром.}}$); 13,70 с (1H, COOH).

3-(3-Карбоксибензолсульфонил)-2-метилакриловая кислота (4g). Выход 51 %, Т пл. 202-205 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1712 (C=O); 1650 (C=C); 1573 (аром.); 1330; 1159 (SO₂); 861 (CH=C-). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,18 с (3H, $\text{CH}_3\text{-C=}$); 7,10 с (1H, $\text{CH}=\text{C}-$); 7,75-8,35 м ($4\text{H}_{\text{аром.}}$); 13,35 с (2H, (COOH)₂).

3-(3,4-Диметилбензолсульфонил)-2-метилакриловая кислота (4h). Выход 49 %, Т пл. 139-140 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1715 (C=O); 1623 (C=C); 1598 (аром.); 1328; 1152 (SO₂); 834 (CH=C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2,12 с (3H, $\text{CH}_3\text{-C=}$); 2,30 с (6H, (CH₃)₂-аром); 7,10 с (1H, $\text{CH}=\text{C}-$); 7,39-7,62 м ($3\text{H}_{\text{аром.}}$); 13,22 с (1H, COOH).

2-(4-Бромбензолсульфонилметилен)-акриловая кислота (5a). Выход 53 %, Т пл. 199-201 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1718 (C=O); 1624 (C=C); 1570 (аром.); 1318; 1131 (SO₂), 887 (CH₂=C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4,30 с (2H, -CH₂-); 5,77 с (1H, C=CH₂); 6,32 с (1H, C=CH₂); 7,70-7,85 д.д. ($4\text{H}_{\text{аром.}}$); 12,70 с (1H, COOH).

2-(3-Нитробензолсульфонилметилен)-акриловая кислота (5b). Выход 53 %, Т пл. 64-66 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 891 (CH₂=C); 1701 (C=O); 1621(C=C); 1562 (аром.); 1331; 1169 (SO₂); 1525; 1358 (NO₂); 886 (CH₂=C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4,41 с (2H, -CH₂-); 5,81 с (1H, C=CH₂); 6,35 с (1H, C=CH₂); 7,95-8,55 м ($4\text{H}_{\text{аром.}}$); 12,79 с (1H, COOH).

2-(3-Карбоксибензолсульфонилметилен)-акриловая кислота (5c). Выход 56 %, Т пл. 151-153 °С. ИК спектр, ν , см⁻¹: 1696 (C=O); 1624 (C=C); 1599 (аром.); 1314;1157 (SO₂); 858 (CH₂=C). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 4,30 с (2H, -CH₂-); 5,75 с (1H, C=CH₂); 6,35 с (1H, C=CH₂); 7,71-8,35 м ($4\text{H}_{\text{аром.}}$); 13,12 с (2H, (COOH)₂).

ЛИТЕРАТУРА

1. Asscher M., Vofsi D. // J. Chem. Soc. 1964. V. 42. P. 4962-4971.
2. Orochov A., Asscher M., Vofsi D. // J. Chem. Soc. 1969. B. P. 255-259.
3. Orochov A., Asscher M., Vofsi D. // J. Chem. Soc. Perkin II. 1973. P. 1000-1002.
4. 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 A.A., Gerasimova N.P., Moskvichev Yu.A., Alov E.M., Danilova A.S., Kozlova O.S. // Zhurn. Org. Khimii. 2010. V. 46. N 3. P. 360-362 (in Russian).
5. 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 A.A., 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).

Кафедра химической технологии органических веществ

М.В. Карунная, Е.Р. Кофанов, В.В. Соснина, Г.Г. Красовская, А.С. Данилова

СИНТЕЗ 3-(3-НИТРОФЕНИЛ)-5-СТИРИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛА

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: kofanover@ystu.ru

Рассмотрена реакция получения 3-(3-нитрофенил)-5-стирил-1,2,4-оксадиазола из 3-нитробензоламидоксима и хлорангидрида коричной кислоты.

Ключевые слова: 3-нитробензоламидоксим, хлорангидрид коричной кислоты, 3-(3-нитрофенил)-5-стирил-1,2,4-оксадиазол

Большинство биологически активных препаратов содержат в своем составе гетероциклический фрагмент [1]. Замещенные 1,2,4-оксадиазолы успешно применяются в медицинской практике в качестве фармацевтических препаратов, например, антитузивные препараты - «Проксадолол», местный анестетик и коронарный вазодилататор - «Ирригатор». Также они входят в состав известнейших противокашлевых препаратов, таких как Perevgon и Libexin [2].

Цель нашей работы - введение алкенильного фрагмента в молекулу оксадиазола, что позволит проводить дальнейшую функционализацию этих соединений и расширить спектр их применения.

До настоящего времени не был описан 3-(3-нитрофенил)-5-стирил-1,2,4-оксадиазол. Это соединение обладает значительным синтетическим потенциалом, поскольку имеет в своей структуре нитрогруппу, стирильный фрагмент, ароматическое ядро.

На первом этапе нами был получен 3-нитробензоламидоксим (схема 1). 3-Нитробензальдегид (**1**) взаимодействовал с солянокислым гидроксиламином в этаноле с образованием оксима 3-нитробензальдегида (**2**), который обрабатывали уксусным ангидрилом и получали 3-нитробензонитрил (**3**). При его взаимодействии с солянокислым гидроксиламином образовывался 3-нитробензоламидоксим (**4**).

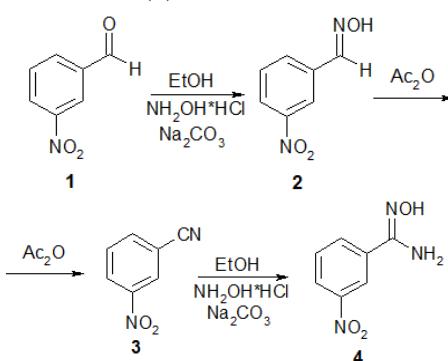


Схема 1
Scheme 1

Получен продукт с высоким выходом 95%. Его чистота и строение подтверждены результатами определения Тпл. и характеристическими частотами поглощения в ИК спектре. Хлорангидрид коричной кислоты (**5**) получали взаимодействием коричной кислоты с хлористым тионилом в присутствии каталитических следов диметилформамида [3].

3-(3-Нитрофенил)-5-стирил-1,2,4-оксадиазол (**6**) получали взаимодействием полученных амидоксима и хлорангидрида. Реакция протекала через промежуточную стадию ацилирования амидоксима, с образованием сложноэфирной группы и дальнейшей циклизацией с отщеплением молекулы воды (схема 2).

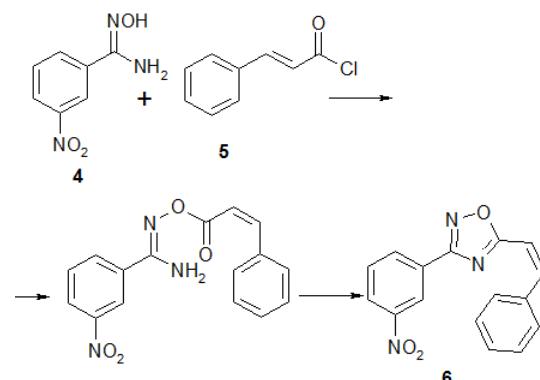


Схема 2
Scheme 2

¹H ЯМР спектр стирил-1,2,4-оксадиазола (**6**) в области δ 7.0-8.0 ppm содержит дублет олефиновых протонов с ³J 15-17 Гц, что указывает на транс-расположение этих протонов [4].

В результате работы нами предложен метод получения не описанного ранее 3-(3-нитрофенил)-5-стирил-1,2,4-оксадиазола с высоким выходом. Строение и чистота синтезированных соединений на всех стадиях были подтверждены методами жидкостной хроматографии, ИК- и ЯМР-спектроскопии, а также методом масс-спектрометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^1H ЯМР записывали на приборе *Bruker MSL 300*. Образец готовили в виде раствора в ДМСО-d_6 (стандарт тетраметилсилан). ИК спектры записывались на приборе ИК-Фурье-спектрометре «*Spectrum RXI*» на пластинах KBr в виде суспензии в вазелиновом масле. Температуру плавления соединений определяли на приборе *NAGEMA PHMK-05*.

Оксим 3-нитробензальдегида (2). В круглодонную трехгорлую колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и механической мешалкой, загружали 3-нитро-бензальдегид (1) 15,1 г (0,1 моль) и этанол 25 мл (19,72 г; 0,43 моль), нагревали до растворения осадка. Добавляли углекислый натрий 11,2 г (0,1 моль) и добавляли по каплям насыщенный раствор солянокислого гидроксиламина 11,8 г (0,17 моль). Реакционную массу кипятили 2 ч. Затем отгоняли избыток этанола. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и сушили. Выход 93 %. $T_{\text{пл.}}$ 92-94 °C. ИК-спектроскопия (cm^{-1}): 1667 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1598 (ν_{CAr}), 3287 (ν_{OH}), 1535 и 1347 (ν_{NO_2}).

3-нитробензонитрил (3). Полученный оксим 3-нитробензальдегида (2) загружали в колбу, добавляли уксусный ангидрид 25,5 г (23 мл; 0,25 моль) и кипятили 2 ч. Реакционную массу охлаждали и выливали в 100 мл воды. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали на фильтре водой и сушили. Выход 91%. $T_{\text{пл.}}$ 113-115 °C. ИК-спектроскопия (cm^{-1}): 1535 и 1347 (ν_{NO_2}), 2237 (ν_{CN}), 1618 (ν_{CAr}).

3-нитробензоламидоксим (4). В колбе, снабженной обратным холодильником, механической мешалкой и термометром растворяли 3-нитробензонитрил (3) 13,5 г (0,09 моль) в спирте 60 мл (47,4 г; 1,0 моль). К раствору в колбе добавляли 9,5 г (0,09 моль) углекислого натрия и насыщенный водный раствор солянокислого гидроксиламина 11,12 г (0,16 моль). Реакцию проводили при $T_{\text{кип.}}$ смеси в течении 4-5 ч. Образовавшийся в результате реакции желтый осадок отфильтровывали, промывали на фильтре и сушили. Выход

95%. $T_{\text{пл.}}$ 172-173 °C. ИК-спектроскопия (cm^{-1}): 1667 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1598 (ν_{CAr}), 3399 (ν_{NH_2}), 3141 (ν_{OH}), 1535 и 1347 (ν_{NO_2}).

Хлорангидрид коричной кислоты (5). В колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружали 10 г (0,067 моль) коричной кислоты, несколько капель ДМФА и добавляли хлористый тионил 25 мл (40 г; 0,34 моль). Реакционную смесь кипятили в течении 6 ч. Затем отгоняли избыток хлористого тионила. Полученный хлорангидрид коричной кислоты без дальнейшей очистки был использован в следующей реакции. Выход 75%.

3-(3-Нитрофенил)-5-стирил-1,2,4-оксациазол (6). В колбу, снабженную обратным холодильником и магнитной мешалкой, загружали 3 г (0,016 моль) 3-нитробензоламидоксима (4), 25 мл пиридина, и 4 г (0,024 моль) хлорангидрида коричной кислоты (5). Реакционную смесь кипятили при температуре 110-115 °C в течение 6 ч. Полученную смесь выливали в воду. Выпавший осадок отфильтровали и сушили. Перекристаллизовали из бензола. Выход 72 %. $T_{\text{пл.}}$ 153-156 °C. ИК-спектроскопия (cm^{-1}): 1642 ($\nu_{\text{C=N}}$), 1579 (ν_{CAr}), 1623 ($\nu_{\text{C=C}}$), 1071 (ν_{O}), 1535 и 1347 (ν_{NO_2}). ^1H ЯМР спектроскопия (δ , м.д.; J , Гц): 7,44 – 7,50 (м, 4 H) 7,87 (d, $J=7,50$ Hz, 2 H) 7,91 (t, $J=8,00$ Hz, 1 H) 8,02 (d, $J=16,48$ Hz, 1 H) 8,46 (t, $J=8,00$ Hz, 2 H) 8,75 (t, $J=2,00$ Hz, 1 H).

ЛИТЕРАТУРА

1. O Bora R. Dar B., Pradhan V., Farooquia M. // Mini-Reviews in Medicinal Chemistry. 2013. V. 13. P. 1-4.
2. Kildip D. Upadnyay // A thesis in Chemistry Saurashtra University Rajkot. Chapter -3 - 360005 (India). 2006. P. 160-165.
3. Вейганд К., Хильгетаг Г. // Методы эксперимента в органической химии. Под ред. Н.Н. Суворова. М.: Химия. 1968. 235 с.;
- Weigand K., Hilgetag G. Methods of experiment in organic chemistry. Ed. N.N. Suvorov. M.: Khimiya, 1968. 235 p. (in Russian).
4. Beletskii E.V., Ignatenko O.A., Kuznetsov M.A., Selivanov S.I. // Russian Journal of Organic Chemistry. 2010. V. 46. N 5. P. 678-684.

Кафедра органической химии

Н.И. Гиричева¹, А.А. Ищенко², В.И. Юсупов^{3,4,5}, В.Н. Баграташвили³, Г.В. Гиричев⁶

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ МЕТАНОВЫХ ГИДРАТОВ

¹Ивановский государственный университет,

²Московский государственный университет тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова,

³Институт проблем лазерных и информационных технологий РАН,

⁴Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

⁵Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,

⁶Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: girihev@isuct.ru

Методом DFT (LC-wPBE/6-311+G(d,p)) выполнены расчеты колебательных спектров кластеров $H_2O[5^{12}]$, $H_2O[6^25^{12}]$, $CH_4\cdot H_2O[5^{12}]$, $CH_4\cdot H_2O[6^25^{12}]$. Показано, что модели малого и большого каркасов могут быть с успехом использованы для интерпретации экспериментальных колебательных спектров метангидратов. Установлено, что сдвиг частот валентных колебаний O-H связанный молекулы воды в длинноволновую область, по сравнению с колебаниями свободной молекулы, обусловлен образованием межмолекулярных водородных связей O-H, приводящих к удлинению внутримолекулярных связей O-H, уменьшению силовых постоянных f_{0..n} и, соответственно, частот валентных колебаний. Сдвиг частот деформационных колебаний в коротковолновую область, обусловлен ростом деформационных силовых постоянных, который происходит из-за взаимодействия между соседними молекулами воды, стабилизирующего структуру водного каркаса. Отмечено, что с уменьшением размеров каркасов $H_2O[5^{12}]$ и $H_2O[6^25^{12}]$ отмеченные тенденции усиливаются. В отличие от частот валентных колебаний молекул каркаса, частоты валентных колебаний молекулы гостя CH_4 увеличиваются с уменьшением размеров каркаса, что может быть объяснено отталкивательной составляющей взаимодействия "гость-хозяин".

Ключевые слова: метановые гидраты, колебательные спектры, структура, клатраты, квантово-химические расчеты, частоты колебаний

ВВЕДЕНИЕ

Данные о физико-химических характеристиках метановых гидратов необходимы 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. Однако многие проблемы, связанные с их стабильностью, структурой и спектроскопическими свойствами остаются во многом неизученными.

Экспериментальное изучение гидратов метана встречается со многими трудностями, поэтому теоретические исследования методами компьютерной и квантовой химии являются необходимой составной частью для понимания и интерпретации экспериментальных данных.

В литературе имеется ряд работ, посвященных изучению колебательных спектров газогидратов [1-9], преимущественно метангидратов.

Основное внимание в этих работах уделяется частотам колебаний молекулы-гостя, в то время как частоты колебаний гидратной оболочки практически не рассматриваются.

В работе [1] экспериментально был установлен аномальный сдвиг частоты валентного симметричного колебания S-H в H_2S -гидрате. Было найдено, что $\nu_s(S-H)$ в большом каркасе $H_2O[6^25^{12}]$ ниже этой частоты в малом каркасе $H_2O[5^{12}]$. Аналогичная картина наблюдалась для частоты $\nu_s(C-H)$ и в метангидрате.

Найденные значения частоты $\nu_1(C-H)$ молекулы CH_4 в большом клатрате изменяются от 2901 до 2905 cm^{-1} , а малом клатрате от 2913 до 2916 cm^{-1} [2-7]. Указанные различия, по мнению авторов [2], могут быть связаны с различиями в температуре и давлении, при которых проводились спектроскопические исследования метангидратов. Так, авторы [3] отмечают, что значение частоты $\nu_1(C-H)$ несколько увеличивается (менее 1 cm^{-1}) при увеличении температуры от 113К до 173К. Кроме того, в работе [8] сообщалось, что в СКР газообразного метана значение частоты $\nu_1(C-H)$ изменяется в зависимости от плотности пара.

Несмотря на некоторые отличия в значениях частоты $\nu_1(\text{C-H})$ молекул метана, инкапсулированных в гидратные оболочки, авторы перечисленных исследований приходят к единому выводу об увеличении частоты полносимметричного валентного колебания молекулы CH_4 с уменьшением размера каркаса. В работах [9-13] были выполнены молекулярно-динамические и квантово-химические расчеты частот молекулы метана в большом и малом каркасе, которые подтвердили экспериментальные данные. Авторы работ [9-13] приводят разные причины роста частоты $\nu_1(\text{C-H})$ молекул метана при переходе от большого $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[6^2 5^{12}]$ к малому клатрату $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[5^{12}]$. Одной из них авторы [9] считают различие в расстоянии C-H молекулы CH_4 , инкапсулированной в указанные каркасы.

В работе [14] нами показано, что расстояние $r(\text{C-H})$ молекулы метана заметно изменяется при растяжении-сжатии гидратных оболочек $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ и $\text{H}_2\text{O}[6^2 5^{12}]$. При сокращении размера как большого, так и малого каркаса происходит уменьшение расстояния C-H молекулы гостя. В малом каркасе уменьшение длины связи C-H существенно больше, чем в большом каркасе. Это может быть объяснено влиянием отталкивательного взаимодействия между гостем и оболочкой-хозяином. Поэтому изменение $r(\text{C-H})$ можно считать геометрическим отражением взаимодействия между молекулой метана и гидратной оболочкой. Следует отметить, что при равновесной геометрии большого каркаса расстояние $r(\text{C-H})$ в инкапсулированной молекуле CH_4 немного меньше, чем $r(\text{C-H})$ в свободной молекуле CH_4 , в то время как при равновесной геометрии малого каркаса расстояние $r(\text{C-H})$ в инкапсулированной молекуле CH_4 заметнее отличается от $r(\text{C-H})$ в свободной молекуле CH_4 . Таким образом, сжатие каркаса приводит к увеличению силовой постоянной полносимметричного колебания и, соответственно, частоты $\nu_1(\text{C-H})$ молекулы CH_4 .

В отличие от колебаний молекулы-гостя, сведения о колебаниях молекул воды, образующих каркасы в газогидратах, в литературе существенно более скромные. Так, согласно данным, приведенным в работах [5,6], экспериментальные частоты валентных колебаний молекул воды, входящих в гидратную оболочку клатратов, могут лежать в интервале 2800–3600 cm^{-1} , причем данная область спектра кратката сходна со спектром льда Ih, но отличается от последнего большей шириной полос. В работе [15] приведены экспериментальные спектры льда Ih, в которых можно выделить области, относящиеся к межмолекулярным и внутримолекулярным колебаниям молекул воды.

Колебательные спектры льдов и гидратов, в том числе с охватом области внутримолекулярных колебаний, были изучены в работах [16,17] с помощью метода молекулярной динамики. В расчетных спектрах можно проследить наличие сдвига и уширения пиков, относящихся к внутримолекулярным колебаниям молекул воды по сравнению с колебаниями свободной молекулы воды, качественно совпадающие с экспериментом. Однако в методе молекулярной динамики колебательный спектр находят с помощью Фурье-преобразования корреляционной функции скоростей молекул, что порождает трудность в отнесении частот к тем или иным формам колебаний. В работе [17] сделана попытка расчета полного колебательного спектра льда Ih и гидрата ксенона с помощью подхода, основанного на методе решеточной динамики, позволяющего находить полный спектр молекулярного кристалла с учетом взаимодействия внутримолекулярных колебаний с решеточными колебаниями. Однако использование силовых постоянных изолированной молекулы воды позволило описать области частот внутримолекулярных колебаний связанный воды лишь на качественном уровне.

Данная работа продолжает квантово-химические исследования четырех кластеров: $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$, $\text{H}_2\text{O}[6^2 5^{12}]$, $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[5^{12}]$, $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[6^2 5^{12}]$ и посвящена расчету и анализу их колебательных спектров. При этом в равной мере внимание уделено как колебаниям молекулы-гостя, так и колебаниям гидратных каркасов. Изучена зависимость частот колебаний гидратов и кратката от размеров каркаса, что может быть полезным при прогнозировании воздействия внешних факторов (давление-температура) на спектральные характеристики газогидратов.

ДЕТАЛИ РАСЧЕТОВ

Расчеты частот колебаний каркасов и кратката, а также изменений, происходящих в спектрах при растяжении-сжатии оболочек $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ и $\text{H}_2\text{O}[6^2 5^{12}]$, выполнены с использованием программы GAUSSIAN 09 [18] с функционалами DFT: градиент-корреляционным функционалом Педью, Буке и Эрзенхоя с поправками на большие расстояния LC-wPBE [19-22] и базисным набором 6-311+G(d,p) [23].

Расчет силового поля и частот колебаний кластеров выполнялся для каркасов разных размеров, определяемых расстоянием O···O между атомами кислорода соседних молекул воды. Поскольку в рассматриваемых моделях каркасов и кратката варьировались только геометрические параметры молекул H_2O и CH_4 с сохранением за-

данного положения атомов кислорода в вершинах (расстояние $O \cdots O$ фиксировалась), то в расчетах, вследствие ограниченной оптимизации геометрических параметров, возникало несколько мнимых частот, отвечающих трансляционным и либрационным колебаниям молекулы CH_4 и отдельных групп молекул H_2O , образующих каркас. Причем, число мнимых частот увеличивалось с ростом отклонения размера каркаса от оптимального, соответствующего $r(O \cdots O) = 2.8 \text{ \AA}$.

Для оптимальных размеров каркасов $H_2O[5^{12}]$ и $H_2O[6^{25}1^2]$ оба метода давали действительные значения всех частот колебаний. Клатраты $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$ и $CH_4 \cdot H_2O[6^{25}1^2]$ оптимального размера имели, соответственно, две и одну мнимые частоты, отвечающие либрациям молекулы гостя, CH_4 .

Анализ форм нормальных колебаний выполнен с помощью программы ChemCraft [24].

Колебательные спектры каркаса $H_2O[5^{12}]$ и клатрата $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$.

Структура sI является наиболее распространенной и изученной структурой гидратов и содержит два малых $H_2O[5^{12}]$ и шесть больших $H_2O[6^{25}1^2]$ каркасов в элементарной ячейке, состоящей из 46 молекул воды.

Безусловно, модели кластеров, использованные в настоящей работе, не позволяют в точности моделировать колебательный спектр реальных метангидратов с разной степенью заселенности малых и больших полостей молекулами метана. Однако такие упрощенные модели изолированных гидратов и клатратов позволяют детально и на достаточно высоком теоретическом уровне проанализировать факторы, влияющие на изменение колебательных спектров гидратной оболочки при инкапсулировании молекул гостя.

Если рассматривать кластеры $H_2O[5^{12}]$, $H_2O[6^{25}1^2]$, $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$, $CH_4 \cdot H_2O[6^{25}1^2]$ как отдельные молекулы, то каркас $H_2O[5^{12}]$ будет иметь 174 колебательные степени свободы, кратрат $CH_4 \cdot H_2O[5^{12}]$ – 189. На рис. 1 показаны ИКС гидратов, рассчитанные методом LC при оптимальной величине $r(O \cdots O) = 2.8 \text{ \AA}$.

В ИКС каркаса $H_2O[5^{12}]$ можно выделить 3 области:

- область до $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$ содержит частоты трансляционных и либрационных колебаний каркаса, связанных с поступательными и вращательными движениями фрагментов, состоящих из разных сочетаний молекул воды (всего 114 частот: $3_{\text{трансл}} \times 20 + 3_{\text{либр}} \times 20 - 6$);

- узкая область $1627-1703 \text{ cm}^{-1}$ деформационных частот внутримолекулярных колебаний воды (20 частот);

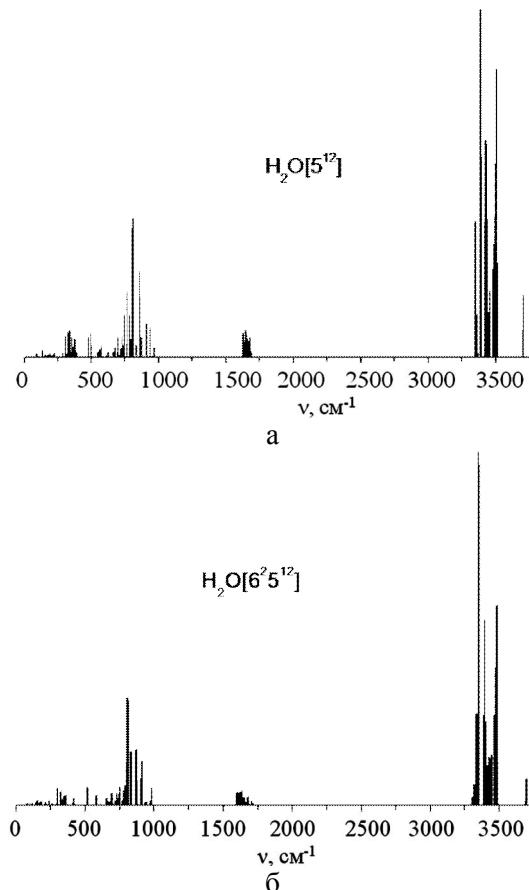


Рис. 1. ИКС каркасов $H_2O[5^{12}]$ (а) и $H_2O[6^{25}1^2]$ (б), рассчитанные методом LC при оптимальной величине $r(O \cdots O)$

Fig. 1. Infrared vibration spectra of $H_2O[5^{12}]$ (a) and $H_2O[6^{25}1^2]$ (b) frameworks calculated by the LC method at the optimum $r(O \cdots O)$ value

- область валентных частот молекул воды от $3253-3700 \text{ cm}^{-1}$, которую можно подразделить на область частот валентных колебаний связей $O-H_{\text{мост}}$ ($3253-3470$), участвующих в образовании водородных связей (ВС), и область более высоких частот ($\sim 3700 \text{ cm}^{-1}$), относящихся к валентным колебаниям связей $O-H$, не вовлеченных в образование ВС (10 частот). Заметим, что вклад последних колебаний в спектр образований метановых гидратов макроскопического масштаба несуществен. Колебательное представление свободной молекулы XY_4 симметрии T_d имеет вид: $\Gamma = A_1 + E + 2F_2$. При введении в центр каркаса молекулы CH_4 , частоты колебаний каркаса претерпевают очень малые изменения. В то же время, вследствие воздействия гидратной оболочки на тетраэдрическую молекулу CH_4 , симметрия последней понижается, вырождение нормальных колебаний типа E и F_2 снимается, и в полном колебательном спектре вместо 4 частот колебаний молекулы метана проявляются 9 частот, а также 6 частот колебаний, связанных с поступательными и вращательными степенями свободы молекулы CH_4 как целого, относительно гидратной оболочки. Внутримолекулярные коле-

бания CH_4 полностью отделяются от частот колебаний каркаса, в то время как некоторые трансляционные и либрационные колебания молекулы CH_4 смешаны с аналогичными колебаниями каркаса.

Влияние размеров каркаса $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ и клатрата $\text{CH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ на колебательные спектры.

Нами исследована широкая область изменения параметра $r(\text{O}^{\cdots}\text{O})$, от 2.3 до 3.5 Å, определяющего размер каркаса из атомов О. Чем больше размер гидрата, тем в большей степени трансляционные колебания отделяются от либрационных, тем шире окно между частотами колебаний «решетки» гидрата и деформационными колебаниями молекул воды и тем уже становятся области деформационных и валентных колебаний молекул воды (табл. 1).

Валентные частоты молекул H_2O в гидрате ниже валентных частот свободной молекулы, увеличиваются с ростом $r(\text{O}^{\cdots}\text{O})$ и стремятся к частотам валентных колебаний свободной молекулы. Напротив, средние значения частот деформационных колебаний в гидрате выше, чем в свободной молекуле и уменьшаются с ростом размера гидрата. Увеличение валентных частот с ростом $r(\text{O}^{\cdots}\text{O})$ связано с ослаблением межмолекулярных водородных связей $\text{O}^{\cdots}\text{H}$ и увеличением прочности внутримолекулярной связи $\text{O}-\text{H}$. Уменьшение

частот деформационных колебаний молекул H_2O , а следовательно и деформационных силовых постоянных, в гидрате с ростом $r(\text{O}^{\cdots}\text{O})$ также указывают на уменьшение взаимодействия между молекулами H_2O в гидрате, которое существенно затрудняет деформационные колебания при малых $r(\text{O}^{\cdots}\text{O})$. Следует отметить, что низшие из деформационных частот колебаний гидрата относятся к молекулам H_2O с концевой связью $\text{O}-\text{H}_{\text{конц}}$, а более высокие – к молекулам с двумя мостико-выми связями $\text{O}-\text{H}_{\text{мост}}$.

Как видно из табл. 1, при введении в центр каркаса молекулы CH_4 , частоты колебаний каркаса почти не изменяются.

Колебательные спектры гидрата $\text{H}_2\text{O}[6^{25^{12}}]$ и клатрата $\text{CH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}[6^{25^{12}}]$.

На рис. 1 показан ИКС гидрата, рассчитанный методом LC для его оптимизированной геометрии. Гидрат $\text{H}_2\text{O}[6^{25^{12}}]$ имеет 216 колебательных степеней свободы, кватрат $\text{CH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}[6^{25^{12}}]$ – 225.

Также как в ИКС каркаса $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$, в спектре каркаса $\text{H}_2\text{O}[6^{25^{12}}]$ при оптимальном $r(\text{O}^{\cdots}\text{O})$ можно выделить 3 области:

- область (до $\sim 1000 \text{ см}^{-1}$) частот трансляционных и либрационных колебаний каркаса, всего 138 частот: $3_{\text{пост}} \cdot 24 + 3_{\text{вращ}} \cdot 24 - 6$;

Таблица 1

Изменение граничных величин частот различных колебаний гидрата $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ и кватрата $\text{CH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ с изменением их размеров (cm^{-1})

Table 1. Change in the boundary values of the frequencies of different vibrations for $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ hydrate and $\text{CH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ clathrate with their resizing (cm^{-1})

$r(\text{O}^{\cdots}\text{O})$ Å	$\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$	v_{max} транс либр.	Границы* $v_{\text{деформ}}$	$v_{\text{деформ}}$ (средн)	Границы $v_{\text{валент}}$	Границы $v_{\text{валент}}$ масштаб. **	$\text{O}^{\cdots}\text{H}$ Å
2.5	гидрат	1304	1614-1746	1680	2931-3477 3923-3930	2746-3257 3675-3682	1.51
	кватрат	1312	1615-1754	1685	2929-3474 3922-3929	2744-3255 3674-3681	1.51
2.8	гидрат	1040	1627-1703	1665	3472-3703 3943-3948	3253-3470 3695-3699	1.82
	кватрат	1050	1626-1703	1665	3471-3702 3943-3948	3252-3470 3695-3699	1.82
3.3	гидрат	738	1606-1657	1632	3755-3873 3963-3968	3518-3629 3713-3718	2.33
	кватрат	743	1605-1657	1632	3755-3873 3963-3968	3518-3629 3713-3718	2.33
Частоты молекулы H_2O (расчет)			$v_2 = 1587$	$v_1 = 3904$ $v_3 = 4010$	3658 3757		
Частоты молекулы H_2O (эксперимент, [25])			$v_2 = 1595$		$v_1 = 3657$ $v_3 = 3756$		

Примечание: *Частоты деформационных колебаний не масштабированы, т.к. экспериментальное и рассчитанное значения частоты v_2 молекулы H_2O близки

** Для частот валентных колебаний использован масштабный множитель 0.937, найденный как отношение экспериментальных частот v_1 и v_3 молекулы воды к рассчитанным значениям этих частот методом LC

Note: * Frequencies of deformation vibrations are not to scale, as experimental and calculated values of the v_2 frequency of the H_2O molecule are close

** For the stretching vibration frequencies the scale factor 0.937 was applied, found as the ratio of the experimental v_1 and v_3 frequency of water molecules to the calculated values of these frequencies by the LC method

- узкая область 1599-1720 cm^{-1} деформационных частот колебаний молекул воды (24 частоты);
- область валентных частот молекул воды от 3286-3696 cm^{-1} , которую можно подразделить на область частот валентных колебаний связей O-H_{мост}, участвующих в образовании BC (3286-3484), и узкую область более высоких частот (~3900 cm^{-1}), относящихся к валентным колебаниям связей O-H_{конц}, не вовлеченных в образование BC (12 частот).

Изменение граничных частот (cm^{-1}) различных колебаний гидрата $\text{H}_2\text{O}[6^25^{12}]$ и клатрата $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[6^25^{12}]$ с изменением их размеров (метод LC)

Table 2. Change in the boundary values of the frequencies of different vibrations (cm^{-1}) for $\text{H}_2\text{O}[6^25^{12}]$ hydrate and $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[6^25^{12}]$ clathrate with their resizing (the LC method)

r(O···O), Å	[6 ² 5 ¹²]	v_{\max} трансляц. либраг.	$v_{\text{деформ}}$ (границы)	$v_{\text{деформ}}$ (средн)	$v_{\text{валент}}^*$ (границы)		r(O···H), Å
					расчетные	масштабир.	
2.50	гидрат	1236	1584-1755	1670	3019-3507 3910-3917	2828-3286 3664-3670	1.52
	клатрат	1234	1584-1747	1666	3017-3506 3910-3917	2827-3285 3664-3670	1.52
2.80	гид-рат	988	1599-1720	1660	3507-3718 3939-3945	3286-3484 3691-3696	1.83
	клатрат	989	1598-1718	1658	3507-3717 3939-3945	3286-3484 3691-3696	1.83
2.94	гидрат	897	1596-1703	1650	3619-3781 3949-3954	3391-3543 3700-3705	1.97
	клатрат	897	1596-1703	1650	3619-3780 3949-3954	3391-3542 3700-3705	1.97

Примечание: * Для частот валентных колебаний использован масштабный множитель 0.937 (см. табл.1)

Note: * For the stretching vibration frequencies the scale factor of 0.937 was applied (see Table 1)

В рассчитанных ИКС гидратов $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ и $\text{H}_2\text{O}[6^25^{12}]$ наблюдаются определенные различия. В частности, при переходе от $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ к $\text{H}_2\text{O}[6^25^{12}]$ происходит:

- сдвиг максимальной частоты трансляционных и либрационных колебаний оболочки в длинноволновую область от 1040 до 988 cm^{-1} ;
- расширение области частот деформационных колебаний и уменьшение среднего значения деформационных частот;
- сужение области частот валентных колебаний связей O-H_{мост} от 231 до 211 cm^{-1} и сдвиг валентных частот в коротковолновую область.

Колебания молекулы метана в гидратной оболочке.

Как отмечалось выше, каркасы $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ и $\text{H}_2\text{O}[6^25^{12}]$ оптимального размера не имеют мнимых частот, а в клатратах $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ и $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[6^25^{12}]$ наблюдаются, соответственно, две и одна мнимые частоты, характеризующие либрационные колебания молекулы CH_4 . Как отмечалось в нашей работе [14], инкапсурированная молекула метана может почти свободно вращаться в малом кратрате, а внутри большого каркаса, кроме того, и несколько перемещаться поступательно. Эти осо-

бенности существования молекулы метана внутри каркасов заметно осложняют поиск глобального минимума на ППЭ в квантово-химических расчетах и зачастую приводят к мнимым расчетным значениям частот указанных колебаний.

При сжатии гидратной оболочки свободное перемещение молекулы метана становится все более затрудненным, и мнимые частоты, которые появляются в расчетах с неоптимальными размерами каркасов, отвечают лишь трансляционным и либрационным движениям молекул воды, обра- зующих каркас.

При всех размерах каркасов внутримолекулярные колебания метана полностью отделяются от колебаний гидрата (рис. 2-4). На рис. 2 показано изменение частот колебаний молекулы CH_4 в кратрате при изменении размера гидратной оболочки $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$. Несмотря на малую энергию взаимодействия молекулы CH_4 с гидратной оболочкой, видно, что наличие каркаса приводит:

- к снятию вырождения дважды (E) и трижды (F₂) вырожденных частот колебаний CH_4 ;
- к увеличению расщепления вырожденных частот с уменьшением размера оболочки;

- к росту частот симметричных и асимметричных валентных колебаний С-Н, а, следовательно, к уменьшению амплитуд валентных колебаний с уменьшением размера оболочки;

- к тому, что с увеличением размера каркаса значения частот колебаний молекулы CH_4 в кратрате приближаются к значениям частот свободной молекулы.

Снятие вырождения для частот типов симметрии E и F_2 возникает из-за изменения симметрии свободной молекулы CH_4 (T_d) и молекулы, находящейся в каркасах $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ и $\text{H}_2\text{O}[6^25^{12}]$. В результате, разные формы вырожденных колебаний CH_4 (например, v_{4a} , v_{4b} и v_{4c}) становятся неэквивалентными.

В табл. 3 приведены частоты колебаний молекулы CH_4 , инкапсулированной в малую и большую гидратные оболочки оптимального размера ($r(\text{O} \cdots \text{O}) = 2.80 \text{ \AA}$) и свободной молекулы CH_4 , рассчитанные методом LC, а также экспериментальные значения частот.

Для большого каркаса все отмеченные изменения частот CH_4 выражены гораздо слабее, и

Таблица 3
Частоты колебаний молекулы CH_4 в малом и большом кратратах оптимального размера и свободной молекулы CH_4

Table 3. The vibration frequencies of CH_4 molecule in small and large clathrates of the optimal size and in the free CH_4 molecule

Частоты, см ⁻¹	$\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[5^{12}]$		$\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[6^25^{12}]$		CH_4		
	расч.	масшт.	расч.	масшт.	расч.	масшт.	эксп.
$v_4(F_2)$	1331	1304	1336	1309			
	1338	1312	1338	1311	1339	1312	1306
	1342	1315	1339	1312			
$v_2(E)$	1558	1527	1560	1528			
	1561	1530	1561	1530	1560	1529	1534
$v_1(A_1)$ v_1 эксп.	2914		2904				
	3084	2913.6 - 2916	3074	2901.2 - 2905	3074	2905	2917
$v_3(F_2)$	3218	3041	3206	3030			
	3218	3041	3207	3031	3207	3031	3018.7
	3219	3042	3207	3031			

Примечание: * Для частот валентных колебаний использован масштабный множитель 0.945, для деформационных колебаний - 0.98

Note: * For stretching vibrations frequencies the scale factor of 0.945 was applied; for deformation vibrations - 0.980

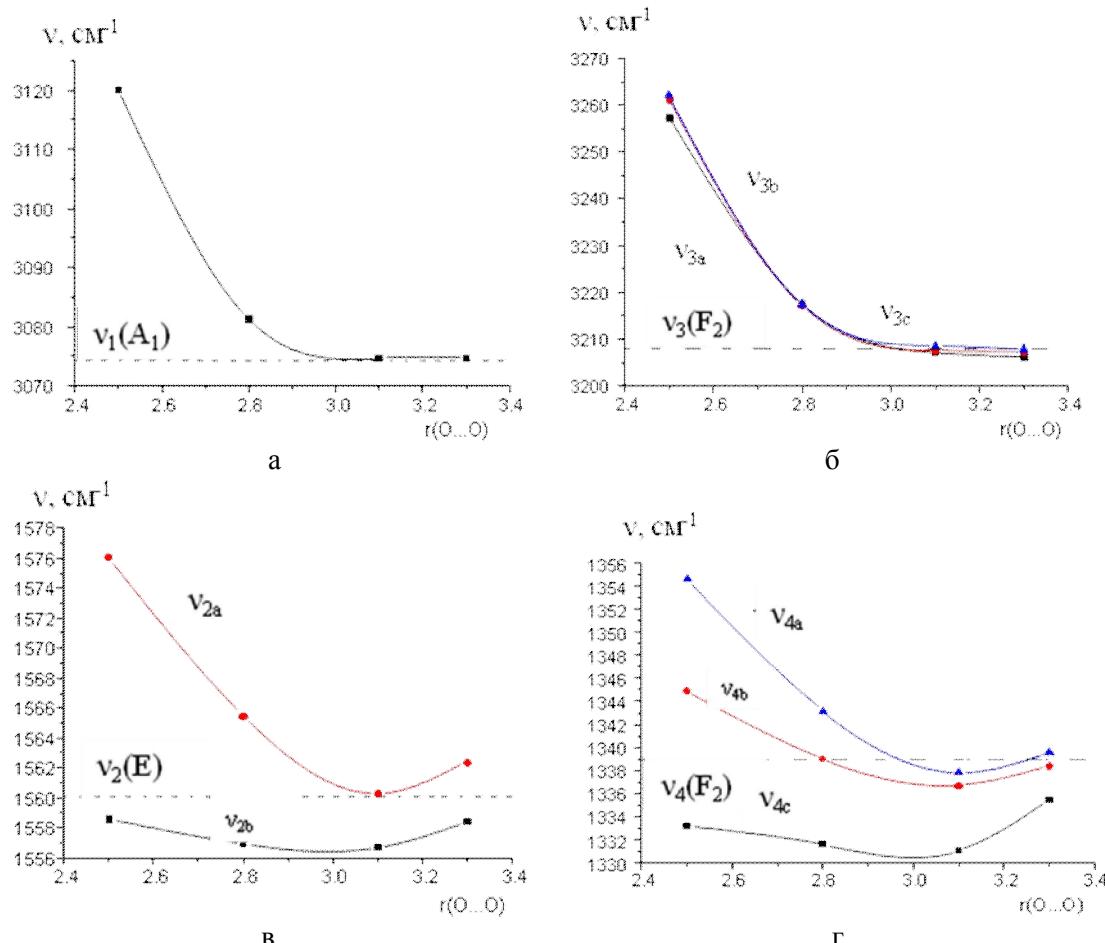


Рис. 2. Изменение частот валентных колебаний $v_1(A_1)$ (а), $v_3(F_2)$ (б) и частот деформационных колебаний $v_2(E)$ (в) и $v_4(F_2)$ (г) молекулы CH_4 в кратрате при изменении размера гидратной оболочки $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$

Fig. 2. Changing the frequencies of stretching vibrations $v_1(A_1)$, $v_3(F_2)$ and the frequencies of deformation vibrations $v_2(E)$ and $v_4(F_2)$ of the CH_4 molecule in a clathrate at changing the hydration shell of $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$

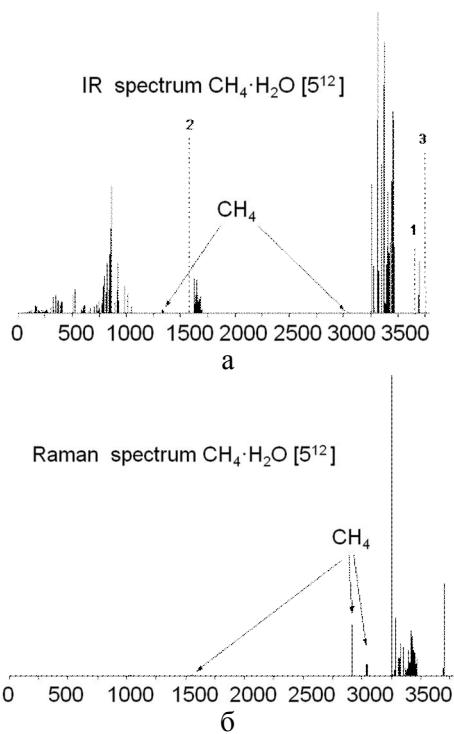


Рис. 3. Рассчитанные ИК (а) и КР (б) спектры клатрата $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[5^{12}]$. Вертикальными пунктирными линиями на рис. 3 (а) отмечены положения частот колебаний $v_1(\text{A}_1)$ – 1, $v_2(\text{A}_1)$ – 2 и $v_3(\text{B}_2)$ – 3 свободной молекулы воды

Fig. 3 Calculated IR (a) and Raman (b) spectra of the $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ clathrate. The vertical dashed lines in Fig. 3 (a) indicates the position of $v_1(\text{A}_1)$ - 1, $v_2(\text{A}_1)$ -2 and $v_3(\text{B}_2)$ -3 vibration frequencies of free water molecules

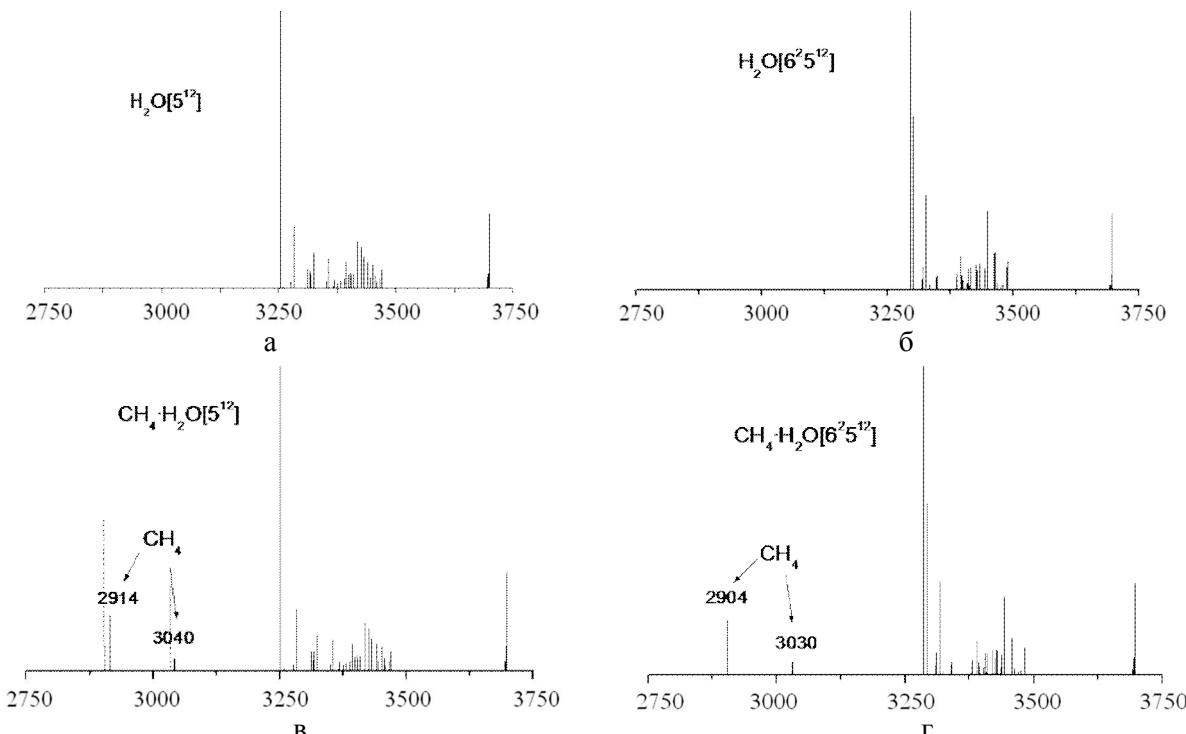


Рис. 4. Рассчитанные спектры КР четырех кластеров $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ (а), $\text{H}_2\text{O}[6^{25}1^2]$ (б), $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ (в), $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[6^{25}1^2]$ (г) в области 2750–3750 см⁻¹. Вертикальными пунктирными линиями на рис. 4 (для $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[5^{12}]$) отмечены положения частот валентных колебаний $v_1(\text{A}_1)$ и $v_3(\text{F}_2)$ свободной молекулы метана

Fig. 4. The calculated Raman spectra of the $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$, $\text{H}_2\text{O}[6^{25}1^2]$, $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[5^{12}]$, $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[6^{25}1^2]$ clusters in the spectral region of 2750–3750 cm⁻¹. The vertical dashed lines in Fig. 4 (for $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[5^{12}]$) indicates the position of stretching vibration frequencies $v_1(\text{A}_1)$ and $v_3(\text{F}_2)$ of the free methane molecule

изменение размера каркаса в пределах $r(\text{O} \cdots \text{O})$ от 2.5 до 3.0 Å понижает частоты валентных колебаний не более, чем на 12 см⁻¹, а деформационные частоты остаются постоянными в пределах 2 см⁻¹.

На практике подобные изменения частот CH_4 можно зарегистрировать только в СКР, поскольку для свободной молекулы в ИКС интенсивности частот колебаний $v_1(\text{A}_1)$ и $v_2(\text{E})$ равны нулю, а интенсивности частот трижды вырожденных колебаний $v_3(\text{F}_2)$ и $v_4(\text{F}_2)$ молекулы метана низки, и для инкапсулированной молекулы метана эта картина мало меняется.

На рис. 3 показаны ИК и КР спектры клатрата $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[5^{12}]$, которые наглядно демонстрируют преимущества спектров КР для обнаружения инкапсулированных молекул метана в структуру гидратных оболочек. Как видно из рис. 3, интенсивность частот валентных колебаний метана в СКР достаточно высока для регистрации данных колебательных полос. Более того, частоты колебаний молекулы CH_4 полностью отделяются от частот внутримолекулярных колебаний гидратного каркаса и проявляются в областях ≈ 1500 см⁻¹ и 2900 – 3050 см⁻¹. Причем, тщательное исследование диапазона 2900 – 3050 см⁻¹ и анализ сдвигов частот $v_1(\text{A}_1)$ и $v_3(\text{F}_2)$ молекулы метана в кратратах могут быть использованы при установлении строения гидратного каркаса, в который заключен метан (рис. 4).

Видно, что группа деформационных частот колебаний молекул воды в клатрате сдвигается в область более высоких частот по сравнению с $\nu_2(A_1)$, а группа валентных частот – в область низких частот (рис. 3).

Видно, что значения частот валентных колебаний инкапсулированного метана сдвигаются в область более высоких частот по сравнению с частотами свободной молекулы CH_4 (рис. 4).

ВЫВОДЫ

Выполненный расчет и анализ теоретических колебательных спектров кластеров $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$, $\text{H}_2\text{O}[6^{25}^{12}]$, $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[5^{12}]$, $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[6^{25}^{12}]$ показал, что модели малого и большого каркасов могут быть использованы для интерпретации экспериментальных колебательных спектров льда Ih и метангидратов.

Использованный в расчетах метод LC-wPBE//6-311+G(d,p) с масштабирующим множителем (0.937) для частот валентных колебаний воды, найденным по частотам колебаний свободной молекулы H_2O , дает количественную оценку частот всех внутримолекулярных колебаний воды в структуре льда Ih и метангидратов. Вероятно, данное заключение может быть справедливо и для других типов льда.

Выполнен расчет и анализ различий ИК спектров малого $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ и большого $\text{H}_2\text{O}[6^{25}^{12}]$ каркасов при их оптимальной геометрии. Показано, что сдвиг частот валентных колебаний О-Н связанный воды в длинноволновую область, по сравнению с колебаниями свободной воды, обусловлен образованием межмолекулярных водородных связей О...Н, приводящих к удлинению внутримолекулярных связей О-Н, уменьшению силовых постоянных $f_{\text{O-H}}$ и частот валентных колебаний, а сдвиг частот деформационных колебаний в коротковолновую область, обусловлен ростом деформационных силовых постоянных, который происходит из-за взаимодействия с соседними молекулами воды, препятствующего изменению структуры водного каркаса. Отмечено, что с уменьшением размеров каркасов $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ и $\text{H}_2\text{O}[6^{25}^{12}]$ указанные тенденции усиливаются.

Внедрение CH_4 в центр каркасов $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ и $\text{H}_2\text{O}[6^{25}^{12}]$ не приводит к изменению их частот колебаний. Лишь в «сжатых» каркасах ($r(\text{O}^{\cdots\cdots}\text{O})=2.5\text{\AA}$) частоты внутримолекулярных колебаний воды изменяются не более чем на 5 cm^{-1} .

В отличие от частот валентных колебаний молекул каркаса, частоты валентных колебаний молекулы гостя CH_4 увеличиваются с уменьшением размеров оболочки. В малом каркасе $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$

уменьшение длины связи С-Н существенно больше, чем в большом каркасе $\text{H}_2\text{O}[6^{25}^{12}]$. Это может быть объяснено влиянием отталкивателяного взаимодействия между гостем и оболочкой-хозяином. Таким образом, сжатие каркаса приводит к увеличению силовой постоянной полносимметричного колебания и, соответственно, частоты $\nu_1(\text{C}-\text{H})$ молекулы CH_4 . Поэтому изменение $r(\text{C}-\text{H})$ можно считать геометрическим отражением взаимодействия между молекулой метана и гидратной оболочкой, приводящим к изменениям в колебательном спектре метановых гидратов.

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

ЛИТЕРАТУРА

- Richardson H.H., Wooldridge P.J., Devlin J.P. // *J. Chem. Phys.* 1985. V. 83. P. 4387-4394.
- Qin J., Kuhs W.F. // *AIChE*. 2013. V. 59. P. 2155–2167.
- Murshed M.M., Kuhs W.F. // *J. Phys. Chem. B.* 2009. V. 113. P. 5172–5180.
- Sum A.K., Burruss R.C., Sloan E.D. // *J. Phys. Chem. B.* 1997. V. 101. P. 7371–7377.
- Tulk C.A., Ripmeester J.A., Klug D.D. // *The application of Raman spectroscopy to the study of gas hydrates*. In: Holder GDBPR, ed. *Gas Hydrates: Challenges for the Future*. V. 912. New York Academy of Sciences. 2000. P. 859–872.
- Ohno H., Kida M., Sakurai T., Iizuka Y., Hondoh T., Narita H., Nagao J. // *Chem Phys Chem*. 2010. V. 11. P. 3070–3073.
- Schicks J.M., Erzinger J., Ziemann M.A. // *Spectrochim. Acta. Part A*. 2005. V. 61. P. 2399–2403.
- Lu W.J., Chou L.M., Burruss R.C., Song Y.C. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2007. V. 71. P. 3969–3978.
- Martos-Villa R., Francisco-Marquez M., Mata M.P., Sainz-Diaz C. I. // *J. Mol. Graph. Model.* 2013. V. 44. P. 253–265.
- Pal S., Kundu T.K. // *J. Chem. Sci.* 2013. V. 125. P. 379–385.
- Hiratsuka M., Ohmura R., Sum A.K., Yasuoka K. // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 137. P. 144306-6.
- Hiratsuka M., Ohmura R., Sum A.K., Yasuoka K. // *J. Chem. Phys.* 2012. V. 136. P. 044508-6.
- Tse J.S. // *J. Supramol. Chem.* 2002. V. 2. P. 429–433.
- Гиричева Н.И., Ищенко А.А., Юсупов В.И., Баграташвили В.Н., Гиричев Г.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 9. С. 3-9; Giricheva N.I., Ishchenko A.A., Yusupov V.I., Bagrashvili V.N., Girichev G.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 9. P. 3-9 (in Russian).
- Li J-C., Ross D.C. // *Physics and Chemistry of Ice*. Sapporo. 1992. P. 27 – 34.
- Itoh H., Kawamura K., Hondoh T., Mae S. // *J. Chem. Phys.* 1996. V. 105(6). P. 2408 – 2413.
- Субботин О.С., Белослудов В.Р. // Журн.. Структ. Хим. 2002. Т. 43. № 4. С. 593 – 599; Subbotin O.S., Belosludov V.R. // Zhurn. Strukt. Khimii. 2002. V. 43. N 4. P. 593-599 (in Russian).
- Frisch M. J., Trucks G. W., Schlegel H. B., Scuseria G. E., Robb M. A., Cheeseman J. R., Scalmani G., Barone V.,

- Mennucci B., Petersson G. A., Nakatsuji Caricato H., M., Li X., Hratchian H. P., Izmaylov A. F., Bloino J., Zheng G., Sonnenberg J. L., Hada M., Ehara M., Toyota K., Fukuda R., Hasegawa J., Ishida M., Nakajima T., Honda Y., Kitao O., Nakai H., Vreven T., J. Montgomery A., Jr., Peralta J. E., Ogliaro F., Bearpark M., J. Heyd J., Brothers E., Kudin K. N., Staroverov V. N., Kobayashi R., Normand J., Raghavachari K., Rendell A., Burant J. C., Iyengar S. S., Tomasi J., Cossi M., Rega N., Millam J. M., Klene M., Knox J. E., Cross J. B., Bakken V., Adamo C., Jaramillo J., Gomperts R., Stratmann R. E., Yazev O., Austin A. J., Cammi R., Pomelli C., Ochterski J. W., Martin R. L., Morokuma K., Zakrzewski V. G., Voth G. A., Salvador P., Dannenberg J. J., Dapprich S., Daniels A. D., Farkas O., Foresman J. B., Ortiz J. V., Cioslowski J., and Fox D. J., Gaussian 09, Revision A.01, Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2009.
19. Vydrov O.A., Scuseria G.E. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 234109-9.
 20. Vydrov O.A., Heyd J., Kruckau A., Scuseria G. E. // J. Chem. Phys. 2006. V. 125. P. 074106-9.
 21. Vydrov O.A., Scuseria G.E., Perdew J.P. // J. Chem. Phys. 2007. V. 126. P. 154109-9.
 22. Iikura H., Tsuneda T., Yanai T., Hirao K. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 3540-3544.
 23. Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650-654.
 24. www.Chemcraftprog.com
 25. NIST Chemistry Web Book: Shimanouchi. 1972.

Кафедра физики

В.Г. Соломоник, А.Н. Смирнов, О.А. Васильев, Е.В. Старостин, И.С. Наваркин

НЕЭМПИРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ ТРИГАЛОГЕНИДОВ ЦЕРИЯ, ПРАЗЕОДИМА И ИТТЕРБИЯ

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

Многоисходным методом конфигурационного взаимодействия MRCISD+Q с учетом релятивистских эффектов исследованы молекулы LnX_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Yb}; \text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$). Показано существование у рассмотренных молекул множества низколежащих электронных состояний. Отмечено очень сильное влияние спин-орбитального взаимодействия на вычисляемые характеристики молекул.

Ключевые слова: молекулы тригалогенидов лантаноидов, низколежащие электронные состояния, многоисходное конфигурационное взаимодействие, спин-орбитальное взаимодействие

К строению молекул тригалогенидов лантаноидов существует устойчивый практический интерес ввиду важности парообразного состояния этих соединений для химической промышленности и технологии. Экспериментальные сведения о строении и свойствах молекул LnX_3 , как правило, неполны и не всегда точны. Предыдущие теоретические исследования были проведены с применением весьма упрощенных моделей [1,2]. В настоящей работе электронное строение молекул LnX_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Yb}; \text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) впервые изучено на высоком теоретическом уровне.

Использована программа Molpro [3] и многоисходный метод конфигурационного взаимодействия MRCISD+Q. Исходной служила волновая функция, полученная методом SA-CASSCF – самосогласованного поля в полном активном пространстве с усреднением матрицы плотности по низшим электронным состояниям, получаемым при размещении n электронов ($n = 1, 2$ и 13 для Ce, Pr и Yb, соотв.) на семи активных орбиталях, каковыми являлись $4f$ -орбитали атома лантаноида. Использованы релятивистские псевдопотенциалы атомных остовов [4,5] и базисные наборы четырехэкспонентного качества [4-8]. При построении взаимодействующих конфигураций были учтены возбуждения $5s$ -, $5p$ - и $4f$ -электронов атомов Ln и электронов валентных sp оболочек атомов галогенов.

Электронная структура молекул LnX_3 может быть описана упрощенной формулой $\text{Ln}^{3+}(\text{X}^-)_3$. В поле лигандов симметрии D_{3h} основное состояние $^2\text{F}^o$ ионов Ce^{3+} ($4f^1$) и Yb^{3+} ($4f^{13}$) порождает 5 электронных состояний: $^2\text{A}_1'$, $^2\text{A}_2'$, $^2\text{A}_2''$, $^2\text{E}'$, $^2\text{E}''$, а основное состояние ^3H иона Pr^{3+} ($4f^2$) – 7 состояний: $^3\text{A}_2'$, $2 \times ^3\text{E}'$, $2 \times ^3\text{E}''$, $^3\text{A}_1''$, $^3\text{A}_2''$. Рассчитанные нами величины энергии адиабатического электронного возбуждения молекул в эти состояния (табл. 1) заметно отличаются от оценки этих величин, сделанной в работе [1].

Таблица 1
Относительные энергии, см⁻¹, низших электронных состояний молекул LnX_3

Table 1. Relative energies, cm⁻¹, of low-lying electronic states of LnX_3

LnX_3	$^2\text{A}_2''$	$^2\text{E}'$	$^2\text{E}''$	$^2\text{A}_1'$	$^2\text{A}_2'$
CeF_3	0	244	314	2189	2317
CeCl_3	0	169	454	1521	1584
CeBr_3	0	151	463	1381	1455
CeI_3	0	140	478	1250	1315
YbF_3	2232	1968	1627	0	202
YbCl_3	1495	1333	998	0	45
YbBr_3	1354	1212	883	0	15
YbI_3	1222	1099	778	4	0
	$^3\text{A}_2'$	$^3\text{E}''$	$^3\text{E}'$	$^3\text{A}_1''$	$^3\text{A}_2''$
PrF_3	0	24	229	935	1029
PrCl_3	0	47	249	678	703
PrBr_3	0	51	249	633	636
PrI_3	0	53	240	575	566
				$^3\text{E}'$	$^3\text{E}''$
				2010	2079
				1278	1526
				1147	1417
				1009	1303

Для учета спин-орбитального (SO) взаимодействия была выполнена диагонализация матричного представления оператора $\mathbf{H}_{\text{el}} + \mathbf{H}_{\text{SO}}$ в базисе чистых Λ -S состояний, полученных методом MRCI. Надежность получаемых таким образом результатов подтверждается хорошим согласием с экспериментом [9] рассчитанной величины спин-орбитального расщепления основного терма ионов Ln^{3+} (см⁻¹): Ce^{3+} 2192 (опыт 2253); Pr^{3+} 2100, 4311 (2152, 4389); Yb^{3+} 10897 (10214).

Результаты расчетов (табл. 2, рисунок) свидетельствуют о наличии у рассмотренных молекул низколежащих электронных состояний. Относительная энергия первого возбужденного состояния очень мала: 180-300 см⁻¹ в молекулах CeX_3 , около 80 см⁻¹ в PrX_3 , 660-1300 см⁻¹ в YbX_3 . Расчеты выявили сильное влияние спин-орбитального взаимодействия на относительную энергию электронных состояний молекул LnX_3 и на форму сечений адиабатических поверхностей потенци-

Таблица 2
Относительные энергии, см⁻¹, низших спин-связанных электронных состояний молекул LnX₃
Table 2. Relative energies, cm⁻¹, of low-lying spin-coupled electronic states of LnX₃

LnX ₃	E _{5/2}	E _{3/2}	E _{1/2}	E _{5/2}	E _{3/2}	E _{1/2}	E _{1/2}
CeF ₃	0	184	1439	2091	2247	2976	4239
CeCl ₃	0	277	1196	2081	2265	2720	3583
CeBr ₃	0	284	1120	2084	2263	2694	3437
CeI ₃	0	293	1034	2088	2266	2674	3310
YbF ₃	12748	12381	11030	2040	1786	1298	0
YbCl ₃	12143	11834	10925	1416	1224	833	0
YbBr ₃	12035	11741	10915	1296	1119	747	0
YbI ₃	11928	11649	10907	1177	1014	661	0

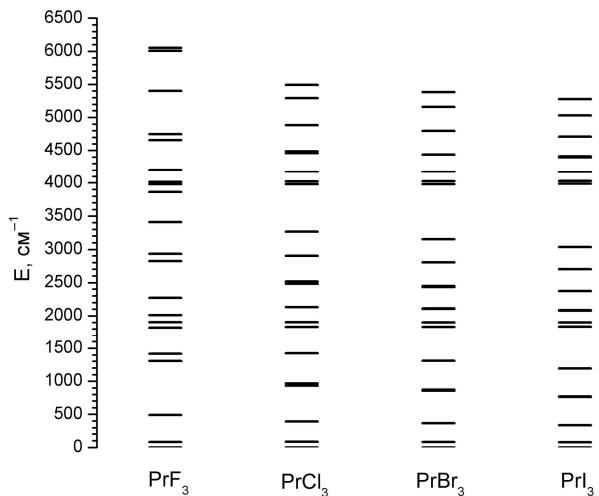


Рис. Относительные энергии низколежащих спин-связанных электронных состояний молекул PrX₃
Fig. Relative energies of low-lying spin-coupled electronic states of PrX₃

альной энергии основного и возбужденных состояний вдоль неполносимметричных колебательных координат. Эти результаты свидетельствуют о необходимости учета спин-орбитального и электронно-колебательного (вibronного) взаимодействий при вычислении свойств (молекулярных спектров, термодинамических функций, эффективных геометрических параметров и др.) молекул LnX₃ с открытой электронной оболочкой.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-01051). Часть работы выполнена при поддержке Минобрнауки России.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tsuchiya T., Taketsugu T., Nakano H., Hirao K. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1999. V. 461–462. P. 203-222.
2. Kovács A., Konings R.J.M. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2004. V. 33. N 1. P. 377-404.
3. MOLPRO, version 2010.1, a package of ab initio programs // Werner H.J., Knowles P.J., Lindh R. et al., <http://www.molpro.net>.
4. Cao X., Dolg M. // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. N 16. P. 7348-7355.
5. Peterson K.A., Figgen D., Goll E., Stoll H., Dolg M. // J. Chem. Phys. 2003. V. 119. N 21. P. 11113-11123.
6. Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1989. V. 90. N 2. P. 1007-1023.
7. Kendall R.A., Dunning T.H., Harrison R.J. // J. Chem. Phys. 1992. V. 96. N 9. P. 6796-6806.
8. Woon D.E., Dunning T.H. // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. N 2. P. 1358-1371.
9. Kramida, A., Ralchenko, Yu., Reader, J., NIST ASD Team. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.2), <http://physics.nist.gov/asd>. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD.

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра физики

Е.М. Кувшинова, А.В. Родионов, В.Е. Майзлиш, С.А. Сырбу, О.А. Голубчиков

СИНТЕЗ И КООРДИНАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРА-4-ТРЕТ-БУТИЛФТАЛОЦИАНИНА И ЕГО НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: kuvshinova@isuct.ru

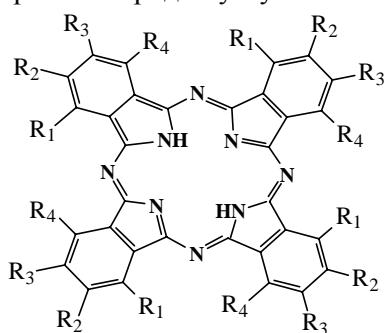
Синтезированы тетра(4-трем-бутил)фталоцианин (I) и его нитрозамещенные: тетра(3-нитро-5-трем-бутил)фталоцианин (II) и тетра(4-трем-бутил-5-нитро)фталоцианин (III). Исследована кинетика реакций комплексообразования фталоцианинов I-III с ацетатами меди, кобальта и марганца в смешанном растворителе пиридин-уксусная кислота (9:1). Установлено влияние структуры фталоцианинов I-III на кинетические параметры реакций образования металлокомплексов.

Ключевые слова: синтез, фталоцианины, комплексообразование, кинетика, металлокомплексы, ацетаты 3d-металлов

Установление зависимости свойств соединений от их структуры – важнейшая задача органической химии. Благодатными объектами такого изучения являются соединения фталоцианинового ряда. Широчайшая химическая вариабельность структуры фталоцианина дает возможность получать новые соединения этого класса, что позволяет исследовать их в аспекте «структура-свойство», а также расширить области их практического применения.

Фталоцианины и их различные производные в связи с уникальностью их физико-химических свойств, тесно связанных с особенностями строения их молекул, уже много десятилетий привлекают внимание ученых и практиков [1-12].

С целью изучения влияния структурных особенностей фталоцианиновых молекул (H_2Pc) на их физико-химические свойства, синтезированы тетра(4-трем-бутил)фталоцианин (I) и его нитрозамещенные: тетра(3-нитро-5-трем-бутил)фталоцианин (II) и тетра(4-трем-бутил-5-нитро)фталоцианин (III) и исследована кинетика их координации ацетатами меди, кобальта и марганца в бинарном растворителе пиридин-уксусная кислота (9:1).



I: тетра(4-трем-бутил)фталоцианин, $R_1 = R_3 = R_4 = H$; $R_2 = t\text{-Bu}$; II: тетра(3-нитро-5-трем-бутил-)фталоцианин, $R_4 = R_2 = H$; $R_1 = \text{NO}_2$; $R_3 = t\text{-Bu}$; III: тетра(4-трем-бутил-5-нитро)фталоцианин, $R_1 = R_4 = H$; $R_2 = t\text{-Bu}$; $R_3 = \text{NO}_2$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетра(4-трем-бутил)фталоцианин (I) и тетра(3-нитро-5-трем-бутил)фталоцианин (II) синтезировали из соответствующих фталонитрилов по методикам, сходным с описанными в работах [13, 14].

Получение тетра(4-трем-бутил-5-нитро)-фталоцианина осуществляли темплатным синтезом из 4-трем-бутил-5-нитрофталонитрила, который в свою очередь получен по методике [15]. Тщательно растерптую смесь 0.200 г (0.87 ммоль) 4-трем-бутил-5-нитрофталонитрила и 0.056 г (0.25 ммоль) тетрагидрата ацетата магния помещали в кварцевую пробирку, нагревали до температуры 180–190 °C и выдерживали при этой температуре в течение полутора часов. Полученный в результате реакции плав $\text{MgPc}(4\text{-t-Bu})_4(5\text{-NO}_2)_4$ тщательно растирали и затем проводили деметаллизацию обработкой 10 %-ым раствором соляной кислоты, затем осадок промывали водой до нейтральной среды и сушили. Очистку продуктов осуществляли жидкостной хроматографией на Al_2O_3 (элюент – хлороформ). Растворитель отгоняли под вакуумом, целевой продукт сушили при температуре 80 °C.

Выход: 56 мг (27%). Найдено, %: C 62.17; H 5.54; N 17.63; O 14.66. $\text{C}_{48}\text{H}_{46}\text{O}_8\text{N}_{12}$. Вычислено, %: C 62.87; H 4.84; N 18.3; O 13.96.

Очистку всех фталоцианинов проводили методом колоночной хроматографии на Al_2O_3 третьей степени активности, в качестве элюента использовали хлороформ.

Пиридин марки «ч» выдерживали над гидроксидом калия и дважды перегоняли с дефлегматором [16]. Уксусную кислоту марки «х.ч.» обезвоживали дробным вымораживанием и перегоняли с дефлегматором. Содержание воды в растворителях контролировали титрованием по методу Фишера [17]. Оно составляло не более 0.03%.

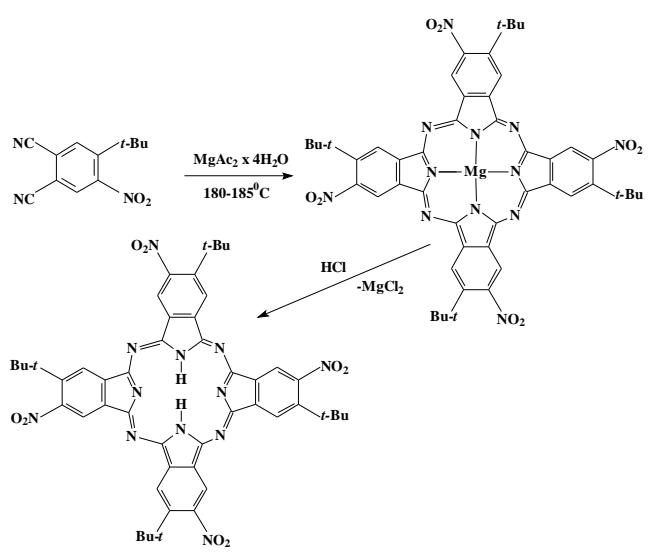
Ацетаты меди марки «ч.д.а.», кобальта «х.ч.», марганца «х.ч.» перекристаллизовывали из водной уксусной кислоты и обезвоживали: CuAc₂ нагреванием до постоянного веса при температуре 370–390 К, CoAc₂ и MnAc₂ – кипячением с уксусным ангидрилом в течение 3 ч.

Кинетику реакции комплексообразования фталоцианинов I – III с ацетатами меди, кобальта и марганца в смешанном растворителе пиридин–уксусная кислота (9:1) исследовали спектрофотометрическим методом на приборе SHIMADZU UV-1800 в термостатированных кюветах с пробками на шлифах при температурах 288–338 К. Колебание температуры не превышало ± 0.1 К.

Кинетические параметры реакций образования кобальтового и марганцевого комплексов фталоцианинов I – III представлены в табл. 1, 2 и на рис. 3. Реакции H₂Pc (I – III) с ацетатом меди завершаются за время сливания растворов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Тетра(4-*трет*-бутил-5-нитро)фталоцианин синтезировали нитрильным методом по реакции взаимодействия 4-*трет*-бутил-5-нитрофталонитрила с ацетатом магния (схема 1). При обработке полученного плава соляной кислотой комплекс диссоциирует, что подтверждается данными элементного анализа, электронной и ИК-спектроскопии.



ЭСП комплекса с магнием в хлороформе из однополосного ($\lambda_{\max}=681$ нм) переходит в типичный двухполосный спектр ($\lambda_{\max}=664, 700$ нм) непротонированного III.

В ИК спектре соединения обнаружены полосы поглощения в области 1800–734 см⁻¹, характерные для фталоцианинов. Кроме того, имеются

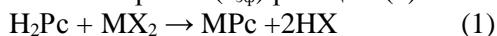
полосы поглощения, отвечающие за колебания связей *трет*-бутильных групп при 2966 и 2924 см⁻¹ и нитрогрупп при 1534 и 1363 см⁻¹, а наряду с указанными полосами поглощения наблюдается также интенсивная полоса в области 1007 см⁻¹, а в области 3290–3310 см⁻¹ отмечаются полосы, отвечающие валентным колебаниям NH-связей внутрипищикалических атомов азота макрокольца.

Кинетика координации фталоцианинов I–III ацетатами меди, кобальта, марганца изучена в бинарном растворителе пиридин–уксусная кислота (9:1). Смешанный растворитель пиридин–уксусная кислота (9:1) использовали для ограничения скорости образования металлофталоцианинов. Тем не менее, скорость реакции I–III с ацетатом меди оказалась столь велика, что при 288 К она завершается за несколько сек.

Спектральные изменения при комплексообразовании фталоцианинов I–III с ацетатами меди, кобальта, марганца в бинарном растворителе пиридин–уксусная кислота (9:1) протекают с сохранением четких изобистических точек. Типичный пример приведен на рис. 1. В ходе реакции характерные для свободных фталоцианинов двухполосные ЭСП переходят в однополосные конечных продуктов реакции (рис. 2).

Следует отметить, что полосы поглощения кобальтового и медного комплексов смешены гипсохромно по отношению к ЭСП I–III, тогда как спектр марганцевого производного смешен батохромно. Это соответствует состоянию окисления Со и Су в составе комплексов, равному +2, а Mn – +3 [18].

Образование металлокомплексов фталоцианинов I–III во всех случаях имеет первый кинетический порядок по фталоцианину. Это доказывают прямолинейные зависимости в координатах $c^0(\text{H}_2\text{Pc})/c(\text{H}_2\text{Pc}) - \tau$ [$c^0(\text{H}_2\text{Pc})$ и $c(\text{H}_2\text{Pc})$ – начальная и текущая концентрация фталоцианина, соответственно, τ – время], а также постоянство констант скорости, рассчитанных исходя из уравнения первого порядка. Опыты проводили в условиях 100-кратного избытка соли по отношению к фталоцианину, что позволило рассчитать эффективные константы скорости ($k_{3\phi}$) реакции (1):



по уравнению (2):

$$k_{3\phi} = 1/\tau \ln [\text{A}_0 - \text{A}_{\infty}] / [\text{A} - \text{A}_{\infty}] \quad (2)$$

Здесь A_0 , A , A_{∞} – оптические плотности раствора в начальный момент, в момент времени τ и по окончании реакции соответственно.

Энергию активации реакций образования MPc рассчитывали, исходя из уравнения Аррениуса (3):

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \quad (3)$$

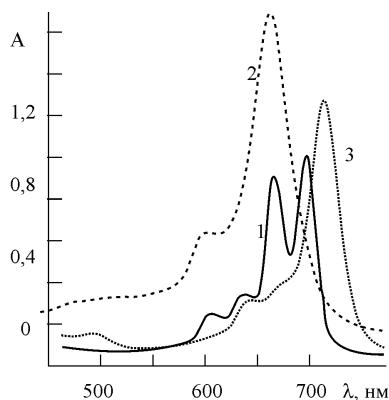


Рис. 1. Электронные спектры поглощения фталоцианина II (1), его кобальтового (2) и марганцевого (3) комплексов в смешанном растворителе пиридин-уксусная кислота (9:1)
Fig. 1. Absorption spectra of phthalocyanine II (1), its cobalt (2) and manganese (3) complexes in a mixed solvent of pyridine and acetic acid (9:1)

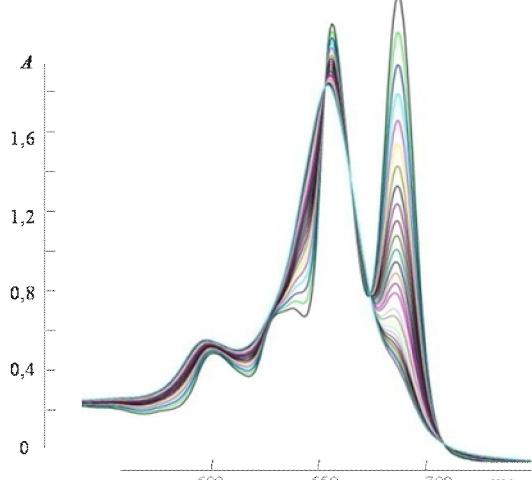


Рис. 2. Изменение ЭСП в ходе образования CoPc(II) в смешанном растворителе пиридин-уксусная кислота (9:1)
Fig. 2. Change in absorption spectrum at the formation of CoPc (I) in a mixed solvent of pyridine and acetic acid (9:1)

Предэкспоненциальный множитель (A) рассчитывали по уравнению (4):

$$\ln A = \ln k_{1+n} + E/RT \quad (4)$$

Для определения порядка реакции по соли металла исследовали зависимость скоростей образования MnPc(II) от концентрации $MnAc_2$ и CoPc(II) от концентрации $CoAc_2$ при 308 К в бинарном растворителе пиридин-уксусная кислота (9:1). Из рис. (3) следует, что логарифмические зависимости $k_{\text{эфф}}$ от концентрации $CoAc_2$ и $MnAc_2$ имеют прямолинейный характер. С тангенсом угла наклона, равным 1. Т.е., порядок реакции по соли равен 1. Константы скорости второго порядка рассчитали по уравнению (5).

$$k_2 = k_{\text{эфф}}/c_{MnAc_2} \quad (5)$$

Данные (табл. 1, 2), полученные при исследовании кинетики образования комплексов (I-III) с ацетатами кобальта и марганца, показывают, что скорости реакций возрастают в ряду: I<III<II.

Из литературы [4] известно, что реакционная способность тетрапиррольных соединений определяется состоянием N-H-связей реакционного центра, которое зависит от электронного влияния заместителей. Как правило, электронодонорные заместители увеличивают прочность связей N-H, а электроноакцепторные уменьшают их прочность. Отрицательные индукционный и эффект сопряжения нитрогруппы, находящихся в бензольных кольцах, уменьшают электронную плотность на N-H-связях и увеличивают их поляризацию. В результате скорость реакции увеличивается, а энергия активации снижается. Особенно ярко это проявляется у фталоцианина II, нитрогруппы которого наиболее приближены к реакционному центру.

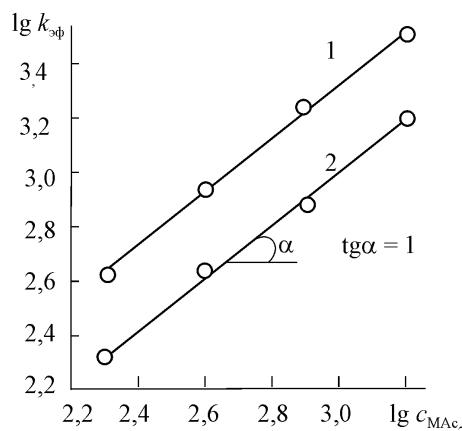


Рис. 3. Зависимость $\lg k_{\text{эфф}}$ от $\lg c_{MnAc_2}$ при образовании CoPc(II) (1) и MnPc(II) (2) в смешанном растворителе пиридин-уксусная кислота (9:1) при 308 К
Fig. 3. The dependence of $\lg k_{\text{obs}} = f(\lg C_{MnAc_2})$ at the formation of CoPc (II) (1) and MnPc (II) (2) in a mixed solvent of pyridine and acetic acid (9:1) at 308 K

Таблица 1

Эффективные константы скорости реакции координации фталоцианинов I – III ацетатами кобальта и марганца в смешанном растворителе пиридин-уксусная кислота (9:1). $c_{MnAc_2} = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л
Table 1. Observed rate constants of phthalocyanines I - III coordination with acetates of cobalt and manganese in a mixed solvent of pyridine and acetic acid (9:1).

$$C_{MnAc_2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$$

H_2Pc	Аналитическая длина волны, нм	T, K	$k_{\text{эфф}} \cdot 10^3, \text{ с}^{-1}$	$E, \text{ кДж/моль}$
$CoAc_2$				
I	701	298	0.72 ± 0.04	
		308	1.48 ± 0.09	62 ± 2
		318	3.25 ± 0.13	
II	697	288	1.44 ± 0.08	
		298	2.81 ± 0.19	50 ± 1
		308	5.5 ± 0.3	
III	701	308	0.17 ± 0.04	
		318	3.54 ± 0.13	54 ± 1
		328	5.2 ± 0.2	

MnAc ₂				
		308	0.55±0.03	
I	666	318	1.4±0.074	75±1
		328	3.35±0.17	
II	665	288	0.66±0.03	
		298	1.21±0.05	51±2
		308	2.42±0.01	
III	670	298	0.45±0.02	
		308	1.17±0.06	64±2
		318	2.31±0.13	

Таблица 2

Кинетические параметры реакции координации фталоцианинов I – III ацетатами кобальта и марганца в смешанном растворителе пиридин-уксусная кислота (9:1)

Table 2. Kinetic parameters of the coordination of phthalocyanines I – III with acetates of cobalt and manganese in a mixed solvent of pyridine and acetic acid (9:1)

H ₂ Pc	CoAc ₂		MnAc ₂		
	k ₂ ³⁰⁸ , л/(моль·с)	E, кДж/моль	k ₂ ³⁰⁸ , л/(моль·с)	E, кДж/моль	A, с ⁻¹
I	0.296±0,018	62±2	9.8·10 ⁹	0.114±0,006	75±2
II	1.12±0,05	50±2	3.4·10 ⁸	0.48±0,02	51±3
III	0.34±0,02	53±2	3.3·10 ⁸	0.222±0,014	64±2
					1.6·10 ¹⁰

В зависимости от природы катиона соли скорость реакций образования металлофталоцианинов растет в ряду: Mn⁺² < Co⁺² < Cu⁺². Как уже отмечалось, реакция образования комплексов меди протекает несравненно быстрее, чем комплексов кобальта и тем более марганца. Очевидным объяснением этому является проявление эффекта Яна-Теллера, благодаря которому сольватокомплексы меди(II) имеют квадратно-пирамидальную конфигурацию координационной сферы с двумя связями, существенно растянутыми и ослабленными связями M–Solv (в данном случае M–Py). Уменьшение скорости комплексообразования при переходе от ацетата кобальта к ацетату марганца также соответствует уменьшению стабильности сольватокомплексов этих металлов [19].

Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства образования РФ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Phthalocyanines. Properties and Applications.: Ed. C.C. Leznoff. A.B.P.Lever. VCH. Cambrige. 1989. V. 1. P. 341-392.
2. Вёрле Д., Шнурпфайль Г., Макаров С.Г., Казарин А., Суворова О.Н. // Макрогетероциклы. 2012. Т. 5. № 3. С. 191-202;
Werle, D., Shnurpfayl G., Makarov S.G., Kazarin A., Suvorova O.N. // Macrocycles. 2012. V. 5. N. 3. P. 191-202 (in Russian).
3. Миронов А.Ф. Фотодинамическая терапия рака В кн. Успехи химии порфиринов. Под ред. Голубчикова О.А. СПб.: НИИ химии СПбГУ. 1997. Т. 1. С. 357-374;
Mironov A.F. Photodynamic therapy for cancer. In.: Progress of porphyrins chemistry. Ed. Golubchikova O.A. SPb.: NI Khimii SPbGU. 1997 . V. 1. P. 357-374 (in Russian).
4. Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука. 1978. 280 с.;
Berezin B.D. In: Coordination compounds of porphyrins and phthalocyanine. M.: Nauka. 1978. 280 p. (in Russian).
5. Быкова В.В., Усольцева Н.В., Ананьева Г.А., Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е. // Изв. РАН. Серия физическая. 1998. Т. 62. № 8. С. 1647;
Bykova V.V., Usoltseva N.V., Ananieva G.A., Shaposhnikov G.P., Maizlish V.E. // Izv. RAN. Ser. Fizich. 1998. V. 62. N 8. P. 1647 (in Russian).
6. Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е. В кн.: Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. / Под ред. О.И. Коифмана М.: Красанд. 2012. 480 с.;
Shaposhnikov G.P., Kylinich V.P., Maizlish V.E. In.: Modified phthalocyanines and their structural analogues. Ed. Koifman O.I. M.: Krasand. 2012. 480 p. (in Russian).
7. Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е., Кулинич В.П., Воробьев Ю.Г., Ислайкин М.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 22;
Shaposhnikov G.P., Maizlish V.E., Kylinich V.P., Vorobyov Yu.G., Islyaiykin M.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 22 (in Russian).
8. Stuchinskaya T., Kundo N., Gogina L., Schubert U., Lorenz A., Maizlish V. // J. Mol. Catal. A: Chemical. 1999. V. 140. N 3. P. 235-240.
9. Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Снегирева Ф.П., Мочалова Н.Л., Смирнов Р.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. Вып. 5. С. 42;
Maizlish V.E., Shaposhnikov G.P., Snegireva F.P., Mochalova N.L., Smirnov R.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 1988. V. 31. N 5. P. 42 (in Russian).
10. Смирнова А.И., Майзлиш В.Е., Усольцева Н.В., Быкова В.В., Ананьева Г.А., Кудрик Е.В., Широков А.В., Шапошников Г.П. // Изв. АН. Серия химич. 2000. № 1. С. 129;
Smirnova A.I., Maizlish V.E., Usoltseva N.V., Bykova V.V., Ananeva G.A., Kudric E.V., Shirokov A.V., Shaposhnikov G.P. // Izv. RAN. Ser. Khim. 2000. N 1. P. 129 (in Russian).
11. Майзлиш В.Е., Балакирев А.Е., Шишкина О.В., Шапошников Г.П. // ЖОХ. 2001. Т. 71. № 2. С. 274;
Maizlish V.E., Balakirev A.E., Shishkina O.V., Shaposhnikov G.P. // Zhurn. Obshcheiy Khim. 2001. V. 71. N 2. P. 274 (in Russian).
12. Базанов М.И., Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Петров А.В., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П., Гжейдзяк А. // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 8. С. 912-916;
Bazanov M.I., Shishkina O.V., Maizlish V.E., Petrov A.V., Shaposhnikov G.P., Smirnov R.P., Gzheydzjak A. // Electrokhimiya. 1998. V. 34. N 8. P. 912-916 (in Russian).
13. Петров О.А., Осипова Г.В., Семейкин А.С., Березин Б.Д. // Журн. корд. химии. 2005. Т. 31. Вып. 12. С. 941-945;
Petrov O.A., Osipova G.V., Semeikin A.C., Berezin B.D. // Zhurn. Coord. Khim. 2005. V. 31. N 12. P. 941-945 (in Russian).
14. Петров О.А., Глазунов А.В. // ЖФХ. 2006. Т. 80. Вып. 9. С. 1597-1602;
Petrov O.A., Glazunov A.V. // Zhurn. Fizich. Khim. 2006. V. 80. N 9. P. 1597-1602 (in Russian).

15. Майзлиш В.Е., Абрамов И.Г., Шалина А.В., Родионов А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 11-17;
Maizlish V.E., Abramov I.G., Shalina A.V., Rodionov A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2013. V. 56. N 2. P. 11-17 (in Russian).
16. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. С. 541; Gordon A., Ford P. Guide of chemist. M.: Mir. 1976. P. 541 (in Russian).
17. Денеш И. Титрование в неводных средах. М.: Мир. 1971. С. 130;
Denesh I. Titration in non-water environments. M.: Mir. 1971. P. 130 (in Russian).
18. Бундина Н.И., Гальперн М.Г., Деркачев В.М., Копраненков В.Н. Электронные спектры поглощения фталоцианина и родственных соединений. Черкассы. 1989. 96 с.; Bundina N.I., Galpern M.G., Derkachev V.M., Kopranenkov V.N. Electronic absorption spectra of phthalocyanine and related compounds. Cherkasy. 1989. 96 p. (in Russian).
19. Березин, Б.Д., Голубчиков О.А. Координационная химия сольватокомплексов солей переходных металлов. М.: Наука. 1992. 234 с.; Berezin B.D., Golubchikov O.A. Coordination chemistry of solvated complexes of transition metal salts. M.: Nauka. 1992. 234 p. (in Russian).

УДК 546,659, 289.24

З.М. Мухтарова

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ $S_{M}Te-S_{M5}Ge_3$

(Институт катализа и неорганической химии им. акад. М.Ф. Нагиева НАН Азербайджана)
e-mail: iradam@rambler.ru

Методами дифференциального термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов, измерения микротвердости сплавов исследована диаграмма состояния системы SmTe-Sm₅Ge₃. В системе определен состав эвтектики, который соответствует 52 мол. % SmTe при температуре 1600 К.

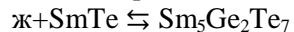
Ключевые слова: фазовая диаграмма, эвтектика, термограмма, квазибинарное сечение, неквазибинарное сечение, микротвердость

Халькогениды редкоземельных элементов представляют собой обширную группу, среди них имеются полупроводники, люминофоры, ферро- и антиферромагнетики, диэлектрики и сверхпроводники [1,2].

При исследовании строения и свойств сплавов редкоземельных металлов (РЗМ) с германием, обнаружен ряд промежуточных фаз [3]. Многие из этих фаз обладают интересными свойствами. Благодаря ценным физическим свойствам германиды РЗМ могут оказаться перспективными для разработки на их основе материалов новой техники.

Одним из путей выявления новых полупроводниковых материалов является изучение диаграммы состояния систем, компоненты которых обладают полупроводниковыми свойствами. Для тройной системы Ge-Te-Sm (Ge-GeTe-SmTe-Sm) изучены разрезы: Ge_{0,80}Te_{0,20}-Sm_{0,80}Te_{0,20}, GeTe-Sm, Ge_{0,84}Te_{0,16}-Sm₅Ge₂Te₇, являющиеся неквазибинарными сечениями тройной системы, и квазибинарные SmTe-GeTe, GeTe-Sm₅Ge₃ [4-6].

По сечению SmTe-GeTe при соотношении компонентов 5:2 образуется перитектическое соединение Sm₅Ge₂Te₇ по реакции



Теллуриды и германиды лантаноидов являются одними из перспективных полупроводниковых соединений обладающих ферромагнетизмом и сверхпроводимостью. Однако узость интервала рабочих температур, плавления и механической прочности ограничивают возможности их практического применения [7].

Целью настоящей работы является исследование фазовых равновесий в системе SmTe-Sm₅Ge₃ с построением фазовой диаграммы, определением областей гомогенности и новых полупроводниковых фаз.

Из литературы известно, что SmTe плавится конгруэнтно при 2123 К, кристаллическая структура соединения SmTe типа NaCl, параметры решетки $a=6,593 \text{ \AA}$. Соединение Sm₅Ge₃ плавится конгруэнтно при 1973 К. Параметры решетки $a=0,8653$, $c=0,6471 \text{ \AA}$.

Синтез сплавов системы SmTe-Sm₅Ge₃ проводился из элементов в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре 2000 К. Гомогенизирующий отжиг проводился в течение 700 ч.

При проведении исследования системы SmTe-Sm₅Ge₃ использовали германий марки В-4, теллур марки В-4, самарий СМ-1.

Отожженные сплавы системы SmTe-Sm₅Ge₃ изучались методами физико-химического анализа.

В связи с высокой температурой плавления исходных компонентов, термический анализ осуществляли в высокотемпературном анализаторе (установки марки ВДТА-8).

Разрез исследовался методами дифференциально-термического (ДТА), рентгенофазового (РФА), микроструктурного (МСА) анализов и измерением микротвердости.

Термограммы записывали на низкочастотном терморегистраторе НТР-75. Дифрактограммы снимали на установке ДРОН-3 с CuK_α-излучением и Ni-фильтром. Микротвердость образцов системы измеряли на микротвердомере ПМТ-3, микроструктуру сплавов изучали на микроскопе МИМ-7. На основании проведенного физико-химического анализа построена диаграмма состояния сечения SmTe-Sm₅Ge₃ (рис. 1).

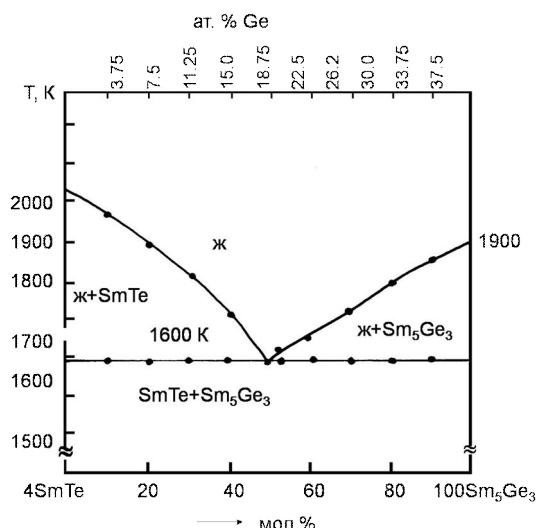


Рис. 1. Диаграмма состояния разреза SmTe–Sm₅Ge₃
Fig. 1. State diagram of SmTe–Sm₅Ge₃ section

Как видно из диаграммы, ликвидус разреза состоит из двух ветвей. Первичной кристаллизации фаз, часть ликвидуса в интервале концентрации 52 мол % соответствует первичному выделению теллурида самария SmTe, а в интервале концентраций 48 мол % кристаллизуется Sm₅Ge₃. Кристаллизация сплавов заканчивается при температуре двойной эвтектики (1600 К). Ниже линии солидуса совместно кристаллизуются две фазы SmTe и Sm₅Ge₃.

Кристаллизация заканчивается при температуре эвтектики 1600 К. В системе SmTe–Sm₅Ge₃ координаты эвтектики соответствуют: 52 мол % SmTe и температуре 1600 К (таблица).

Таблица
Состав, результаты ВДТА, ДТА и измерения микротвердости сплавов разреза SmTe–Sm₅Ge₃

Table. Composition, results of BDTA, DTA and measurement of microhardness of alloys of SmTe–Sm₅Ge₃ section

№	Состав, мол%		Термические эффекты нагревания, Т	Микротвердость, кГ/мм ²	
	SmTe	Sm ₅ Ge ₃		SmTe	Sm ₅ Ge ₃
1	100	–	1650, 1950	170	
2	90	10	1650, 1900	170	345
3	80	20	1650, 1800	170	345
4	70	30	1650, 1700	170	345
5	60	40	1600, 1610	275	
6	52	48	1600	275	
7	50	50	1600, 1650	275	345
8	40	60	1600, 1710	275	345
9	30	70	1600, 1780	не прон.	345
10	20	80	1600, 1800	не прон.	345
11	10	90	1600, 1800	не прон.	345
12	–	100		–	–

На основании исходных компонентов SmTe и Sm₅Ge₃ твердые растворы практически не обнаружены.

Микроструктурный анализ отожженных сплавов показал, что все сплавы системы двухфазные. Измерение микротвердости сплавов системы SmTe-Sm₅Ge₃ определило, что полученные значения микротвердости: 170 и 345 соответственно фазам SmTe и Sm₅Ge₃ соответственно.

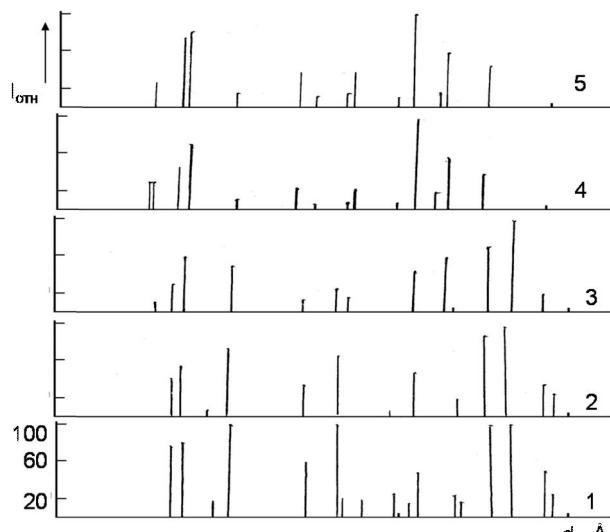


Рис. 2. Штрихдиаграммы сплавов системы SmTe–Sm₅Ge₃. 1 – SmTe, 2 – 80 мол% SmTe, 3 – 50 мол% SmTe, 4 – 20 мол% SmTe, 5 – Sm₅Ge₃
Fig. 2. Bardiagram of alloys of SmTe–Sm₅Ge₃. 1 – SmTe, 2 – 80 mol% of SmTe, 3 – 50 mol% of SmTe, 4 – 20 mol% of SmTe, 5 – Sm₅Ge₃

Проведенный рентгенофазовый анализ подтверждает результаты термического, микроструктурного анализов и измерения микротвердости. Сопоставление штрихдиаграмм сплавов показало, что они содержат лишь линии исходных компонентов (рис. 2).

Таким образом, система SmTe-Sm₅Ge₃ является квазибинарным сечением тройной системы Ge-Te-Sm, определен состав эвтектики, который соответствует 52 мол % SmTe при температуре 1600 К.

Полученные в работе результаты дополняют банк данных по тройной системе и могут быть использованы для правильного выбора технологических условий получения соответствующих тройных фаз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. М.: Наука, 1975. 258 с.;
Yarembash E.I., Eliseev A.A. Chalcogenides of rare earth elements. M.: Nauka. 1975. 258 p. (in Russian).
2. Справочник. Диаграмма состояния двойных металлических систем. / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1997. С. 800-801;
3. Еременко В.Н., Мелешевич К.А., Буянов Ю.И. / Докл. АН УССР. Сер. А. 1983. № 3. С. 84.;
Yeremenko V.N., Meleshevich K.A., Buyanov Yu.I. / Dokl. AN USSR. Ser. A. 1983. N 3. P. 84 (in Russian).
4. Мухтарова З.М. // Азерб. хим. журнал. 2010. № 4. С. 144-146;
Mukhtarova Z.M. // Azerb. Khim. Zhurn. 2010. N 4. P. 144-146 (in Russian).
5. Мухтарова З.М., Аждарова Д.С., Бахтиярлы И.Б. // Вестник Азерб. техн. ун-та. 2012. № 2. С.184-186;
Mukhtarova Z.M., Azhdarova D.S., Bakhtiyarly I.B. // Vestnik Azerb. Tekhnich. Universiteta. 2012. N 2. P.184-186 (in Russian).
6. Мухтарова З.М., Аждарова Д.С., Бахтиярлы И.Б., Кули-заде Э.С. // Сб. трудов "Х Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу". Самара. 2013. Т. 2. С. 24-28;
Mukhtarova Z.M., Azhdarova D.S., Bakhtiyarly I.B., Kuli-zade E.S. // Proceedings of X Int. Kurnakov's meeting on physical-chemical analysis. Samara. 2013. V. 2. P. 24-28 (in Russian).
7. Еременко В.Н., Обущенко И.М. // Порошковая металлургия. 1980. № 7 (211). С. 53-61;
Eremenko V.N., Obushchenko I.M. // Poroshkovaya metallurgiya. 1980. N 7 (211). P. 53-61 (in Russian).

УДК 547.7 (655.644.245)

И.М. Борисов*, З.Ш. Газизова*, Г.Р. Шаяхметова, И.С. Файзрахманов*****

КИНЕТИКА ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ НЕФТЯНЫХ СУЛЬФИДОВ В ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДЕНОВОЙ КИСЛОТЫ И ОКСИДА МОЛИБДЕНА (VI)

(*Башкирский государственный педагогический университет им. М. Акмуллы,

**Институт «ТатНИПИнефть»,

***Башкирский государственный университет)

e-mail: zarina1955@rambler.ru

Изучена кинетика и предложена схема реакции перекисного окисления нефтяных сульфидов до сульфоксидов в присутствии каталитической системы «молибденовая кислота + оксид молибдена (VI)».

Ключевые слова: нефтяные сульфиды, окисление, пероксид водорода, молибденовая кислота, оксид молибдена (VI), кинетика

В работах [1-3] мы показали, что кинетические закономерности перекисного окисления нефтяных сульфидов до сульфоксидов зависят от реакционной способности и механизма каталитического действия соединений шестивалентного молибдена. Настоящая работа является продолжением данной серии исследований и посвящена изучению кинетических закономерностей окисле-

ния нефтяных сульфидов под действием пероксида водорода и смесей двух катализаторов «молибденовая кислота + оксид молибдена (VI)».

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сульфиды прямого дизельной фракции арланской нефти с температурой кипения от 180 °C до 360 °C в виде производных тиоцикло-

пентанов, тиоциклогексанов, диалкил- и фенилалкилсульфидов [4] окисляли в реакторе с механическим перемешивающим устройством по методике, описанной в работе [5], отбирая периодически пробы для анализа на сульфоксиды. Смеси катализаторов, составленные из молибденовой кислоты и оксида молибдена (VI), перед опытом выдерживали 30 мин в растворе пероксида водорода.

Анализ сульфоксидной серы в оксиде дизельного топлива проводили методом неводного потенциометрического титрования раствором хлорной кислоты в диоксане [6].

Содержание сульфоксидной серы S (мас. %) вычисляли по формуле:

$$S = \frac{V \cdot N \cdot 32 \cdot 100}{P \cdot 1000} = \frac{3.2 \cdot V \cdot N}{P},$$

где V – объем 0,05моль/дм³ (0,05н) раствора хлорной кислоты в диоксане, пошедший на титрование, см³; N – молярность раствора хлорной кислоты в диоксане; P – навеска пробы, г; 32 – атомная масса серы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При использовании индивидуальных катализаторов MoO₃ и H₂MoO₄ в реакции перекисного окисления нефтяных сульфидов наблюдаются различные кинетические закономерности процесса, хотя окислителем в обеих системах выступает пероксомолибденовая кислота [1-3]. При использовании смешанной каталитической системы H₂MoO₄+MoO₃ наблюдается сопряженный характер реакции перекисного окисления нефтяных сульфидов (R₂S), о чем свидетельствует вид кинетических кривых накопления нефтяных сульфоксидов (R₂SO). В опыте с индивидуальным MoO₃ скорость накопления R₂SO на начальных стадиях растет с глубиной процесса, а в опытах с H₂MoO₄, наоборот, скорость накопления R₂SO падает (рисунок). Кинетические кривые накопления сульфоксидов в опытах со смешанной каталитической системой можно рассматривать как комбинацию кинетических кривых, полученных в опытах с индивидуальными катализаторами.

Экспериментальные результаты данной серии опытов можно объяснить на основе следующей схемы окисления нефтяных сульфидов под действием окислительной системы «H₂O₂ + H₂MoO₄+MoO₃».

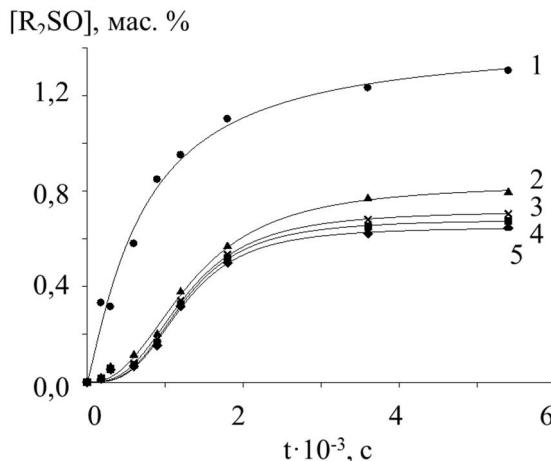
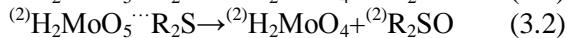
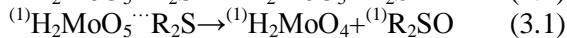
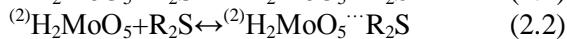
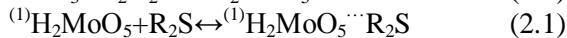


Рис. Кинетические кривые накопления сульфоксидов при окислении сульфидов смешанной каталитической системой H₂MoO₄ + MoO₃. [R₂S]₀ = 1,5 мас. %. [H₂O₂]₀ = 5,9 мас. %. T=60°C. Доля H₂MoO₄, %: 1 – 100, 2 – 60, 3 – 50, 4 – 40, 5 – 0

Fig. Kinetic curves of sulfoxide accumulation at the sulphides oxidation with H₂MoO₄ + MoO₃ catalytic system. [R₂S]₀ = 1.5 mass. %. [H₂O₂]₀ = 5.9 mass %. T=60°C. H₂MoO₄ fraction, %: 1 – 100, 2 – 60, 3 – 50, 4 – 40, 5 – 0

В данной схеме сульфоксид накапливается по двум маршрутам, так как окислитель – пероксомолибденовая кислота образуется из двух исходных катализаторов по реакциям (1.1) и (1.2). Суммарная концентрация пероксомолибденовой кислоты:

$$[\text{H}_2\text{MoO}_5] = [{}^{(1)}\text{H}_2\text{MoO}_5] + [{}^{(2)}\text{H}_2\text{MoO}_5] = \alpha [\text{H}_2\text{MoO}_5] + (1 - \alpha) \cdot [\text{H}_2\text{MoO}_5] \quad (1)$$

где α – мольная доля пероксомолибденовой кислоты, образующейся из H₂MoO₄.

Общая скорость расходования сульфидов по двум маршрутам равна

$$V = V_1 + V_2 \quad (2)$$

Основываясь на принципе независимости элементарных стадий, можно получить уравнения для расчета V₁ и V₂.

Ранее в работе [1] показано, что процесс перекисного окисления сульфидов в присутствии молибденовой кислоты лимитируется стадией (3.1) распада комплекса

$$V_1 = \alpha \cdot k_{3.1} [{}^{(1)}\text{H}_2\text{MoO}_5 \cdots \text{R}_2\text{S}] \quad (3)$$

Для расчета концентрации комплекса воспользуемся условием квазистационарности

$$\begin{aligned} \frac{d[{}^{(1)}\text{H}_2\text{MoO}_5 \cdots \text{R}_2\text{S}]}{dt} &= \\ &= k_{2.1} [{}^{(1)}\text{H}_2\text{MoO}_5] \cdot [\text{R}_2\text{S}] - k_{-2.1} [{}^{(1)}\text{H}_2\text{MoO}_5 \cdots \text{R}_2\text{S}] - \\ &- k_{3.1} [{}^{(1)}\text{H}_2\text{MoO}_5 \cdots \text{R}_2\text{S}] = 0 \\ [{}^{(1)}\text{H}_2\text{MoO}_5 \cdots \text{R}_2\text{S}] &= \frac{k_{2.1} [{}^{(1)}\text{H}_2\text{MoO}_5] \cdot [\text{R}_2\text{S}]}{k_{3.1} + k_{-2.1}} \end{aligned} \quad (4)$$

С учетом (4) уравнение (3) преобразуется к виду:

$$V_1 = -\frac{d[R_2S]}{dt} = \frac{\alpha \cdot k_{3,1} \cdot k_{2,1}}{k_{3,1} + k_{-2,1}} \cdot [(^{(1)}H_2MoO_5) \cdot [R_2S]] = (5)$$

$$= \alpha \cdot (^{(1)}k_{\phi}) \cdot [R_2S],$$

$$\text{где } (^{(1)}k_{\phi}) = \frac{k_{3,1} \cdot k_{2,1}}{k_{3,1} + k_{-2,1}} \cdot [(^{(1)}H_2MoO_5)] \quad (6)$$

После разделения переменных в уравнении (5)

$$-\frac{d[R_2S]}{[R_2S]} = \alpha \cdot (^{(1)}k_{\phi}) dt$$

Интегрирование в пределах от $[R_2S]_0$ до $[R_2S]_t$ и от 0 до t дает уравнение кинетической кривой расходования сульфидов.

$$\ln \frac{[R_2S]_0}{[R_2S]_t} = \alpha \cdot (^{(1)}k_{\phi}) t \quad (7)$$

Максимально возможная концентрация сульфоксида, образующаяся по данному маршруту, составляет определенную долю от исходной концентрации сульфида $\beta [R_2S]_0 = [^{(1)}R_2SO]_{\infty}$ или $[R_2S]_0 = [^{(1)}R_2SO]_{\infty}/\beta$, а текущая концентрация сульфидов связана с текущей концентрацией сульфоксидов следующим соотношением $\beta [R_2S] = [^{(1)}R_2SO]_{\infty} - [^{(1)}R_2SO]_t$ или $[R_2S] = ([^{(1)}R_2SO]_{\infty} - [^{(1)}R_2SO]_t)/\beta$, где β – выход сульфоксидов на израсходованный сульфид.

После подстановки этих соотношений в уравнение (7) получаем уравнение кинетической кривой накопления сульфоксидов:

$$\ln \frac{[^{(1)}R_2SO]_{\infty}}{[^{(1)}R_2SO]_{\infty} - [^{(1)}R_2SO]_t} = \alpha \cdot (^{(1)}k_{\phi}) \cdot t \quad (8)$$

или

$$\ln ([^{(1)}R_2SO]_{\infty} - [^{(1)}R_2SO]_t) = \ln [^{(1)}R_2SO]_{\infty} - \alpha \cdot (^{(1)}k_{\phi}) \cdot t \quad (9)$$

Расходование сульфидов по второму маршруту, видимо, также лимитируется распадом комплекса и происходит со скоростью

$$V_2 = (1 - \alpha) \cdot k_{3,2} \cdot [^{(2)}H_2MoO_5 \cdots R_2S] \quad (10)$$

Учитывая квазистационарность концентрации комплекса

$$\begin{aligned} & \frac{d[^{(2)}H_2MoO_5 \cdots R_2S]}{dt} = \\ & = k_{2,2} [^{(2)}H_2MoO_5] \cdot [R_2S] - k_{-2,2} [^{(2)}H_2MoO_5 \cdots R_2S] - \\ & - k_{3,2} [^{(2)}H_2MoO_5 \cdots R_2S] = 0 \\ & [^{(2)}H_2MoO_5 \cdots R_2S] = \frac{k_{2,2} [^{(2)}H_2MoO_5] \cdot [R_2S]}{k_{3,2} + k_{-2,2}} \end{aligned} \quad (11)$$

уравнение (10) приобретает вид

$$V_2 = \frac{(1 - \alpha) \cdot k_{3,2} \cdot k_{2,2}}{k_{3,2} + k_{-2,2}} \cdot [^{(2)}H_2MoO_5] \cdot [R_2S] \quad (12)$$

Уравнения (5) и (12) схожи, но они принципиально отличаются. В уравнение (5) входит равновесная и практически постоянная концен-

трация $[^{(1)}H_2MoO_5]$, так как она образуется и расходуется в равновесных стадиях (1.1) и (2.1) [1].

Концентрация пероксомолибденовой кислоты в уравнении (12) будет возрастать во времени, так как $[^{(2)}H_2MoO_5]$ образуется в необратимой стадии (1.2).

Скорость накопления $[^{(2)}H_2MoO_5]$ равна

$$\frac{d[^{(2)}H_2MoO_5]}{dt} = k_{1,2} [MoO_3] \cdot [H_2O_2] \quad (13)$$

Оксид молибдена (VI) используется в опытах в твердом виде, вследствие чего его химический потенциал остается постоянным. Поэтому можно принять $[MoO_3] = \text{const}$. Учитывая избыток пероксида водорода в опытах, можно принять на неглубоких стадиях $[H_2O_2] = \text{const}$. Тогда в уравнении (13) переменными величинами являются время и концентрация пероксокислоты.

В этом случае из уравнения

$$\frac{d[^{(2)}H_2MoO_5]}{dt} = k_{1,2} [MoO_3] \cdot [H_2O_2] dt$$

после интегрирования следует

$$[^{(2)}H_2MoO_5] = k_{1,2} [MoO_3] \cdot [H_2O_2] \cdot t \quad (14)$$

После замены $[^{(2)}H_2MoO_5]$ в уравнении (12) с учетом уравнения (14) получим

$$\begin{aligned} -\frac{d[R_2S]}{dt} &= \frac{(1 - \alpha) \cdot k_{3,2} \cdot k_{2,2} \cdot k_{1,2}}{k_{3,2} + k_{-2,2}} \times \\ &\times [R_2S] \cdot [MoO_3] \cdot [H_2O_2] \cdot t \end{aligned} \quad (15)$$

или

$$\begin{aligned} -d[R_2S] &= \frac{(1 - \alpha) \cdot k_{3,2} \cdot k_{2,2} \cdot k_{1,2}}{k_{3,2} + k_{-2,2}} \cdot [R_2S] \times \\ &\times [MoO_3] \cdot [H_2O_2] \cdot t \cdot dt = (1 - \alpha) \cdot (^{(2)}k_{\phi}) \cdot t \cdot dt \end{aligned} \quad (16)$$

где

$$(^{(2)}k_{\phi}) = \frac{k_{3,2} \cdot k_{2,2} \cdot k_{1,2}}{k_{3,2} + k_{-2,2}} \cdot [R_2S] \cdot [MoO_3] \cdot [H_2O_2] \quad (17)$$

Интегрирование от $[R_2S]_0$ до $[R_2S]_t$ и от 0 до t , при $\sqrt{t} \ll 1/k_{\phi}$, дает

$$-\Delta[R_2S] = \frac{1 - \alpha}{2} (^{(2)}k_{\phi}) \cdot t^2, \quad (18)$$

где

$$\begin{aligned} -\Delta[R_2S] &= -([R_2S]_t - [R_2S]_0) = \Delta[^{(2)}R_2SO] = \\ &= [^{(2)}R_2SO]_t - [^{(2)}R_2SO]_0 = [^{(2)}R_2SO]_t, \end{aligned}$$

т.к. $[^{(2)}R_2SO]_0 = 0$,

$$\text{тогда } [^{(2)}R_2SO]_t = \frac{1 - \alpha}{2} (^{(2)}k_{\phi}) \cdot t^2 \quad (19)$$

Действительно, начальные участки кинетических кривых накопления сульфоксидов в опытах с MoO_3 (рисунок) линеаризуются с коэффициентом корреляции $0,993 \div 0,995$ в координатах уравнения (19), откуда по тангенсу угла наклона были вычислены значения эффективных констант $(^{(2)}k_{\phi})$ (таблица).

Таблица

Значения эффективных констант скорости накопления и выходы сульфоксидов при использовании $\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{MoO}_4$. $[\text{R}_2\text{S}]_0 = 1,5$ мас. %, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5,9$ мас. %, $T = 60^\circ\text{C}$

Table. Effective rate constants of accumulation rate and sulfoxide yields at application of $\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{MoO}_4$. $[\text{R}_2\text{S}]_0 = 1.5$ mass %, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 5.9$ mass %, $T = 60^\circ\text{C}$

Мольные доли $\text{MoO}_3/\text{H}_2\text{MoO}_4$, %	$(^2)\text{k}_{\text{эф}} \cdot 10^7$, c^{-2}	$(^1)\text{k}_{\text{эф}} \cdot 10^3$, c^{-1}	$\text{R}_2\text{SO}]_\infty / [\text{R}_2\text{S}]_0$, %
100/0	$2,1 \pm 0,3$	$1,00 \pm 0,25$	43
60/40	$2,2 \pm 0,3$	$1,00 \pm 0,25$	45
50/50	$2,3 \pm 0,3$	$1,01 \pm 0,25$	47
40/60	$2,6 \pm 0,4$	$1,01 \pm 0,27$	53
0/100		$0,86 \pm 0,18$	92

Кинетические кривые накопления сульфоксидов в развивающемся окислении сульфидов (рисунок) линейны в координатах уравнения (9) с коэффициентом корреляции $0,982 \div 0,987$. По тангенсу угла наклона этих трансформаций вычислены значения эффективных констант скоростей $(^1)\text{k}_{\text{эф}}$ (таблица). Постоянство $(^1)\text{k}_{\text{эф}}$ при варьировании состава смеси катализаторов (табл.1, уравнение (6)) указывает на то, что в развивающемся окислении во всех опытах устанавливается одинаковая равновесная концентрация пероксомолибденовой кислоты, которая представляет собой сумму $[(^1\text{H}_2\text{MoO}_5)]$ и $[(^2\text{H}_2\text{MoO}_5)]$ (уравнение (1)). Эта сумма во всех опытах была одинаковой, так как начальные концентрации H_2MoO_4 и MoO_3 брали в таком соотношении, чтобы суммарное количество вещества (в молях) в пересчете на металлический Mo было всегда одинаково.

Добавки H_2MoO_4 к MoO_3 увеличивают выход целевого продукта, однако выход R_2SO остается относительно невысоким (таблица). Очевидно, при использовании в качестве катализатора MoO_3 или смеси $\text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{MoO}_4$ высока доля побочных реакций и поэтому наблюдается низкий выход целевого продукта при постоянстве эффективных констант скорости (таблица).

Кафедра химии БГПУ,
кафедра неорганической химии БашГУ,
отдел ИПИНГВ

ВЫВОДЫ

Кинетические закономерности накопления сульфоксидов при окислении нефтяных сульфидов под действием окислительной системы « $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{MoO}_4 + \text{MoO}_3$ » зависят от кинетики накопления окислителя – пероксомолибденовой кислоты.

Работа выполнена в рамках базовой части Государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Борисов И.М., Файзрахманов И.С., Шаяхметова Г.Р., Талипов Р.Ф., Ягафаров Н.З. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 102-104; Borisov I.M, Faizrakhmanov I.S, Shayakhmetova G.R, Talipov R.F, Yagafarov N.C // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 2. P. 102-104 (in Russian).
2. Файзрахманов И.С., Борисов И.М., Шаяхметова Г.Р., Талипов Р.Ф., Ягафаров Н.З. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып.3. С. 77-79; Faizrakhmanov I.S., Borisov I.M., Shayakhmetova G.R., Talipov R.F., Yagafarov N.C. // // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. V. 3. P. 77-79 (in Russian).
3. Файзрахманов И.С., Борисов И.М., Шаяхметова Г.Р., Хайрудинов И.Р. // ЖПХ. 2010. Т.83. Вып.11. С. 1850 – 1854; Faizrakhmanov I.S., Borisov I.M., Shayakhmetova G.R., Hayrudinov I.R. // ZhPH. 2010. T. 83. N 11. P. 1850 – 1854 (in Russian).
4. Гальперн Г.Д. // Успехи химии. 1976. Т. 45. №8. С. 1395 – 1396; Halpern G.D. // Russ. Chem. Rev. 1976. V. 45. N 8. P. 1395 – 1396 (in Russian).
5. Шарипов А.Х., Масагутов Р.М., Файзрахманов И.С., Сулейманова З.А. // Нефтехимия 1989. Т. 29. №4. С. 551-555; Sharipov A.H., Masagutov R.M., Faizrakhmanov I.S., Suleimanova Z.A. // Petrochemicals. 1989. V. 29. N 4. P. 551-555 (in Russian).
6. Wimer D.C. // Anal. Chem. 1958. V. 30. N 12. P. 2060-2061.

М.Д. Плотникова, Н.А. Медведева, А.Б. Шеин

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ИНГИБИТОРОВ «ФЛЭК» В НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ

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

В работе изложены результаты исследования электрокинетических характеристик ингибирующих композиций марки «ФЛЭК». Проведена оценка влияния размера частиц ингибиторов и их заряда на защитное действие на стали 3 в нейтральных сероводородсодержащих средах. Определен ζ -потенциал стальной поверхности в исследуемых растворах.

Ключевые слова: коррозия, ингибитор, мицелла, электрокинетический потенциал

Ингибиторная защита является одним из наиболее эффективных методов сокращения коррозионных потерь металлоизделий в агрессивных средах. При этом защитный эффект ингибиторов, безусловно, во многом определяется их адсорбционными характеристиками, которые обусловлены формированием коллоидно-мицеллярных структур. Ингибиторы марки «ФЛЭК» являются водно-диспергируемыми композициями и также могут образовывать коллоидно-мицеллярные структуры (частицы) в нейтральных водных растворах. Ранее [1-4] гравиметрическим, поляризационным и импедансным методами исследовано защитное действие композиций в кислых и нейтральных сероводородсодержащих средах.

Цель настоящей работы – определить электрокинетические характеристики ингибиторов «ФЛЭК» и оценить влияние размера частиц ингибиторов и их заряда на защитное действие в нейтральных сероводородсодержащих средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводились на образцах, изготовленных из малоуглеродистой стали Ст3 состава, % (масс.): Fe – 98,36; C – 0,2; Mn – 0,5; Si – 0,15; P – 0,04; S – 0,05; Cr – 0,3; Ni – 0,2; Cu – 0,2 в водном растворе 3% NaCl и в тех же условиях в присутствии H₂S. Сероводород получали непосредственно в рабочем растворе путем введения соответствующих количеств Na₂S и HCl. Растворы готовили из реактивов марки «х.ч.» на дистиллированной воде.

В качестве ингибиторов использовались промышленные композиции отечественного производства ФЛЭК ИК-201А и ФЛЭК ИК-201Б, представляющие различные комбинации имидазолинов [2]. Концентрация ингибиторов варьировалась в пределах 0,025–0,5 г/л.

Определение размеров частиц ингибиторов «ФЛЭК», образующихся при комнатной тем-

пературе в исследуемых нейтральных растворах, осуществляли с помощью анализатора частиц субмикронного размера DelsaNano NC (Beckman). Для объяснения адсорбционных характеристик ингибиторов определяли как размеры, так и значения электрокинетического потенциала (ζ -потенциал) формирующихся частиц. Также определяли ζ -потенциал стальной поверхности в данных растворах. Для регистрации электрокинетических характеристик использовали проточную ячейку, для определения диаметра частиц – стандартную кварцевую ячейку.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Непосредственно перед измерениями и в течение всего цикла эксперимента проводили мониторинг размеров частиц ингибиторов марки «ФЛЭК» в реальном времени. На рис. 1 представлена информация о поведении частиц в рабочем растворе для ФЛЭК-ИК 201 А (концентрация ингибитора 0,025 г/л). Эффективные концентрации ингибиторов, обеспечивающие оптимальное защитное действие, определены ранее [2]. Для ингибитора марки ФЛЭК ИК-201Б наблюдалась аналогичная картина.



Рис. 1. Мониторинг размеров мицеллярных частиц в растворе 3% NaCl + 600 мг/л H₂S в присутствии ингибиторов 0,025 г/л ФЛЭК-ИК-201А

Fig. 1. Monitoring of micelle particles size in 3% NaCl + 600 mg/l of H₂S in the presence of 0.025 gram/liter of FLEK-IK-201A (inhibitor)

Полученные результаты (рис. 1) свидетельствуют о стабильности образованных частиц в коррозионной среде во времени, однако эта стабильность непродолжительна и составляет порядка 2-3 ч, после чего происходит дальнейшая агрегация частиц, которая приводит к седиментационной неустойчивости системы (оседанию частиц), что требует дополнительного периодического перемешивания, или введения в систему стабилизаторов.

В результате проведенных измерений были получены кумулятивные графики объемного распределения, характеризующие относительный объем частиц каждого размера в пробе. На рис. 2 показаны вышеуказанные зависимости для ингибиторов ФЛЭК-ИК-201А (рис. 2а) и ФЛЭК-ИК-201Б (рис. 2б).

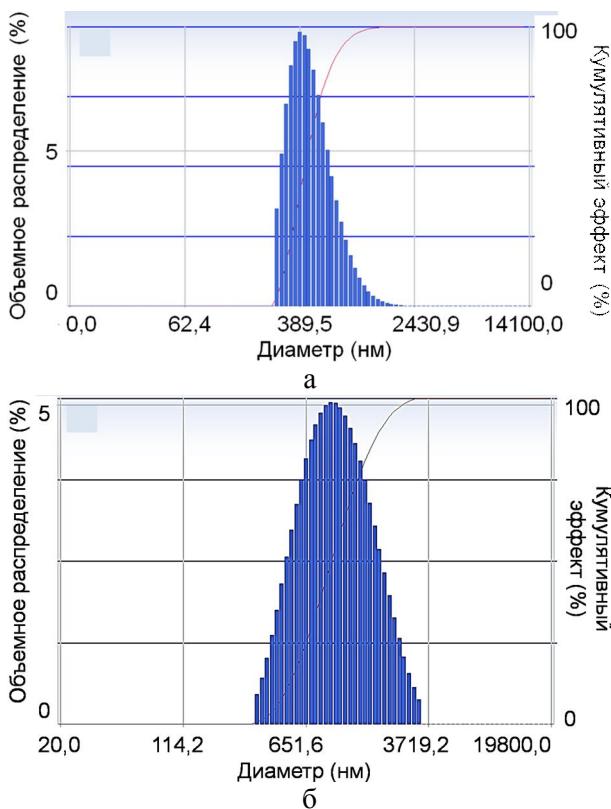


Рис. 2. График объемного распределения частиц в растворе 3% NaCl + 600 мг/л H₂S в присутствии ингибиторов: а - 0,1 г/л ФЛЭК-ИК-201А; б - 0,1 г/л ФЛЭК-ИК-201Б

Fig. 2. The volume distribution of particles in 3% NaCl + 600 mg/l of H₂S in the presence of 0.025 gram/liter of FLEK-IK-201A (a) and FLEK-IK-201B (б)

Экспериментальные гистограммы показывают относительный объем частиц каждого размера в системе. Необходимо отметить, что исследуемые комбинации ингибированных рабочих растворов представляют собой монодисперсные системы [5]. Об этом свидетельствуют полученные гистограммы (рис. 2) и значения полидис-

персности, которые составляют порядка 0,78÷0,93 в зависимости от состава комбинации. Анализ гистограмм позволил получить зависимость измеренных размеров частиц (диаметра) от концентрации ингибитора (рис. 3), которая имеет сложный вид.

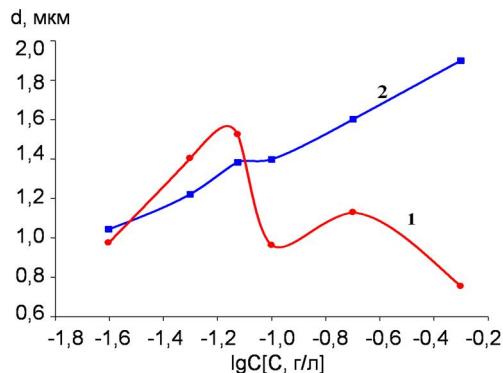


Рис. 3. Зависимость диаметра частиц от концентрации ингибитора ФЛЭК-ИК-201 А (1) и ФЛЭК-ИК-201Б (2) в растворе 3 % NaCl с добавкой 600 мг/л H₂S

Fig. 3. The dependence of particles diameter on the concentration of inhibitor of FLEK-IK-201A (1) and FLEK-IK-201B (2) in 3% NaCl + 600 mg/l of H₂S

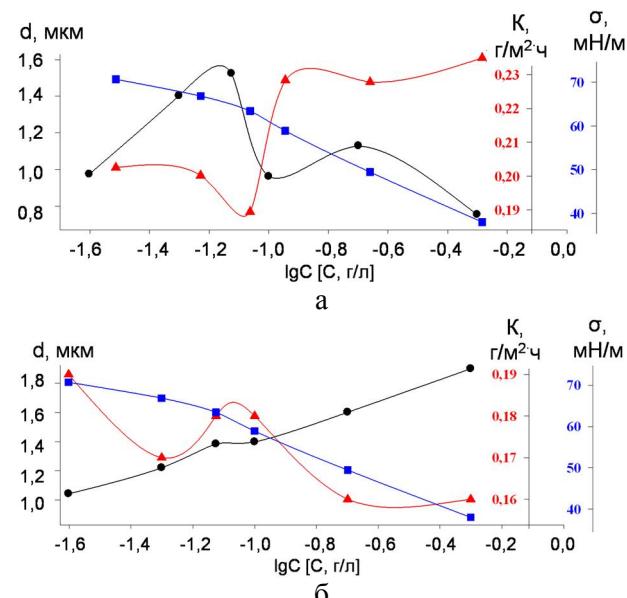


Рис. 4. Зависимость физико-химических характеристик от концентрации ингибитора ФЛЭК-ИК-201 А (а) и ФЛЭК-ИК-201Б (б) в 3% NaCl + 600 мг/л H₂S: • – размер частиц дисперсной фазы; ▲ – скорость коррозии; ■ – поверхностное натяжение

Fig. 4. The dependence of physical and chemical characteristics on the concentration of inhibitor of FLEK-IK-201A (a) and FLEK-IK-201B (б) in 3% NaCl + 600 mg/l of H₂S: • – size of disperse phase particles; ▲ – corrosion rate; ■ – surface tension

Такое поведение может быть вызвано изменением формы и структуры формируемых мицелл при достижении критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Для подтверждения высказанных предположений было проведено сравнение таких параметров как диаметр частиц,

поверхностное натяжение и скорость коррозии в зависимости от концентрации ингибиторов марки «ФЛЭК» в нейтральной сероводородсодержащей среде (рис. 4).

Видно, что наиболее резкое изменение значений физико-химических параметров происходит в области, близкой к критической концентрации мицеллообразования.

На основании полученных закономерностей можно отметить, что эффективность ингибитора возрастает с увеличением размеров частиц. Зависимость диаметра частиц от концентрации для ФЛЭК-ИК-201А имеет немонотонный характер, обусловленный переходом от одного вида мицелл к другому. Смена формы мицеллярных структур описана и в других работах [6-8].

Также этот факт подтверждают и результаты сталагмометрических измерений поверхностного натяжения σ (рис. 4). Перегиб на кривых $\sigma=f(C)$ обусловлен достижением критической концентрации мицеллообразования (ККМ), которая, в свою очередь, характеризует адсорбционные свойства ингибитора [5]. В случае растворов ФЛЭК-ИК-201А и ФЛЭК-ИК-201 Б в 3 % NaCl с добавкой 600 мг/л H₂S величины ККМ составляют приблизительно 0,15 г/л и 0,2 г/л соответственно. Таким образом, выбранный диапазон концентраций является оптимальным в данных условиях, так как при достижении ККМ происходит снижение адсорбционной способности ингибитора вследствие образования мицелл и дальнейшего их структурного усложнения.

Состав ингибиторов марки «ФЛЭК» и проведенные исследования свидетельствуют о сложном строении мицеллярных структур.

Для более детального исследования адсорбции ингибиторов в присутствии сероводорода были проведены измерения электрохимического потенциала поверхности Ст3 в растворе хлорида натрия и определение ξ -потенциала частиц дисперсной фазы, формирующихся при введении ингибитора в раствор.

В растворе NaCl в присутствии 600 мг/л H₂S наблюдалось незначительное помутнение. ξ -потенциал частиц, формирующихся в данном растворе, составляет порядка $-15 \pm 0,7$ мВ. При введении ингибиторов происходит увеличение ξ -потенциала частиц. Так для ингибитора ФЛЭК-ИК 201 А при увеличении его содержания в растворе электрохимический потенциал составляет примерно -7 ± 1 мВ, а в области ККМ около $-1 \pm 0,1$ мВ. При введении ингибитора ФЛЭК-ИК 201 Б происходит перезарядка поверхности частиц, а именно, среднее значение ζ -потенциала составляет 7 ± 2 мВ, а в области ККМ $15 \pm 1,7$ мВ.

Различие зарядов поверхности частиц ингибиторов оказывает влияние на их адсорбционную способность, а в целом на защитное действие композиций. Ранее в работе [2] было отмечено, что ингибитор ФЛЭК-ИК 201 Б в большей степени тормозит коррозию стали Ст3 в водном растворе 3% NaCl+600 мг/л H₂S, нежели ФЛЭК-ИК 201 А (защитное действие Z составляет 86 и 78 % соответственно при $c_{\text{инг}}=0,1$ г/л). Этот факт объясняют результаты измерений ξ -потенциала стальной поверхности в различных условиях (таблица).

Таблица 1
Электрохимический потенциал стальной поверхности в модельных растворах

Table. ζ -potential of steel surface in model solutions

Состав модельного раствора	ζ , мВ
3 % раствор NaCl	$26,3 \pm 3,5$
3 % раствор NaCl + 600 мг/л H ₂ S	$-97,2 \pm 7,3$
3 % раствор NaCl + 600 мг/л H ₂ S (образец в растворе находился 24 ч)	$-162,6 \pm 5,0$

Видно, что введение сероводорода в коррозионную среду оказывает существенное влияние на электрохимический потенциал поверхности стали, а именно, сдвигает значения заряда в отрицательную область (таблица). Изменение потенциала вызвано формированием на поверхности стали сульфидных пленок. Это подтверждает большее смещение ζ -потенциала стали при продолжительном (24 ч) нахождении в коррозионной среде (3 % раствор NaCl+600 мг/л H₂S) по сравнению с измерениями, проведенными в свежеприготовленном растворе.

Отрицательно заряженная поверхность стали в присутствии сероводорода способствует лучшей адсорбции положительно заряженных частиц ингибитора ФЛЭК-ИК 201 Б (смеси имидазолинов и ониевых соединений), что, в свою очередь, приводит к его более высокому защитному действию, нежели в случае ингибитора ФЛЭК-ИК 201 А (смесь имидазолинов). Можно также предположить, что за счет сил электростатического притяжения, возникающих между противоположно заряженными поверхностями (сталь, покрытая рыхлой сульфидной пленкой [9] и частицы ингибитора) происходит уплотнение образующейся сульфидной пленки.

В целом, необходимо отметить, что, несмотря на хорошую ингибирующую способность, растворы ингибиторов «ФЛЭК» в нейтральных сероводородсодержащих средах седиментационно и агрегативно неустойчивы. Этот факт подтверждает значения коэффициента полидисперсности, которые со временем увеличиваются до 2÷4, что

свидетельствует о большей неоднородности размеров частиц в объеме пробы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плотникова М.Д., Борзаев Х.Х., Копицын Д.С., Викторов А.С., Шеин А.Б. // Башкирск. хим. журнал. 2012. Т. 19. № 4. С. 182-187;
Plotnikova M.D., Borzaev Kh.Kh., Kopitsyn D.S., Viktorov A.S., Shein A.B. // Bashkirskii Khimicheskii Zhurnal. 2012. V. 19. N 4. P. 182-187 (in Russian).
2. Плотникова М.Д., Шеин А.Б. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 3. С. 35-40;
Plotnikova M.D., Shein A.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2013. V. 56. N 3. P. 35-40 (in Russian).
3. Плотникова М.Д., Шеин А.Б. // Коррозия: материалы, защита. 2013. № 6. С. 33-39;
Plotnikova M.D., Shein A.B. // Korroziya: materialy i zashchita. 2013. N 6. P. 33-39 (in Russian).
4. Плотникова М.Д., Пантелейева М.И., Шеин А.Б. // Вестник Тамбовского ун-та. Серия: Естественные и технические науки. 2013. Т.18. № 5. С. 2309-2313;
Plotnikova M.D., Panteleeva M.I., Shein A.B. // Vestnik Tambovskogo Universiteta. Estestv. i Tekhn. Nauki. 2013. V. 18. N 5. P. 2309-2313 (in Russian).
5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Альянс. 2009. 463 с.;
Frolov Yu.G. Course of colloidal chemistry. Surface phenomena and dispersive systems. M.: Allians. 2009. 463 p. (in Russian).
6. Abd El-Nabey B.A., Khamis E., Shaban M.A.E., Thompson G.E., Dawson J.L. // Surface and Coat. Technol. 1986. V. 28. N 1. P. 18-25.
7. Дамаскин В.В., Петрий О.А., Батраков В.В. Адсорбция органических соединений на электродах. М.: Наука. 1968. 334 с.;
Damaskin V.V., Petriy O.A., Batrakov V.V. Adsorption of organic compounds. M.: Nauka. 1968. 334 p. (in Russian).
8. Кузнецов Ю.И., Фролова Л.В. // Коррозия: материалы, защита. 2004. № 8. С. 11-14;
Kuznetsov Yu.I., Frolova L.V. // Korroziya: materialy i zashchita. 2004. N 8. P. 11-14 (in Russian).
9. Гетманский М.Д., Панов М.К., Рождественский Ю.Г. // Коррозия и защита в нефтегазовой промышленности. 1982. № 1. С. 5-10;
Getmanskiy M.D., Panov M.K., Rozhdestvenskiy Yu.G. // Korroziya i zaschita v neftegazovoi promyshlennosti. 1982. N 1. P. 5-10 (in Russian).

Кафедра физической химии

УДК 539.17:539.126:631.48

А.А. Залуцкий

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ ДИФФУЗИИ МЁССБАУЭРОВСКИХ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА В ПЛЕНКАХ ВОДЫ, АДСОРБИРОВАННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ НАНОГЛИН

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: zalutskii@mail.ru

По разработанной методике с помощью мёссбауэровской спектроскопии приводятся параметры диффузионного движения и данные по географии обменных комплексов железа на алюмосиликатной поверхности глин. Проанализированные физические причины температурного поведения динамических мёссбауэровских параметров позволили определить характер движения атомов, базирующийся на различных моделях диффузионного движения. Для атомов железа, адсорбированных в межспакетном пространстве минерала, типична скачкообразная поступательная диффузия, что позволило определить размеры флуктуационной полости ($r \approx 0.16$ нм), необходимой для диффузии атомов. Установлен анизотропный характер диффузии для межслоевых и поверхностных атомов железа, обусловленный структурной анизотропией глинистой подложки и строением самих комплексов железа. Поверхностная диффузия димеров железа происходит в ограниченной области ($L \approx 0.25$ нм) и носит вращательный характер.

Ключевые слова: мёссбауровская спектроскопия, диффузия, наноглины

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы стало понятно, что необычные свойства наночастиц свойственны не только искусственно синтезированным материалам, но и

природным минеральным объектам. Природные наносистемы представляют интерес, как пример особого способа организации твердого тела, так и как готовые материалы для наноиндустрии.

Диффузионные молекулярные процессы количественно описываются классическими уравнениями Фика [1], которые в пористых системах (пористое стекло [2] или песчаные грунты [3]) имеют с математической точки зрения те же закономерности, что и в «свободной» среде. Однако, в глинистых породах на диффузионные процессы по сравнению с приведенными выше объектами сильно влияет целый спектр как внешних, так и внутренних факторов. Как следствие коэффициент молекулярной диффузии D_M обычно записывается с широким набором различных по своему физическому содержанию и влиянию поправочных параметров и согласно [4] имеет вид:

$$D_M = D_M^0 \chi \eta_M n_0, \quad (1)$$

где D_M^0 – коэффициент диффузии мигрирующего вещества в свободном растворе; χ – параметр, характеризующий извилистость путей фильтрации в пористой среде; η_M – тормозящий параметр, обусловленный влиянием двойного электрического слоя [5] и увеличением вязкости связанной воды по причине структурирования жидкости в «пристенных» слоях пор [6]; n_0 – активная пористость для диффузии, существенно меняющаяся в зависимости от типа глин (монтмориллонит, каолинит и т.п. [7]). Особо отметим, что использование напрямую уравнения (1) оправдано только при решении частных инженерных задач по диффузионной миграции воды [8] и/или для «узкого» ряда практических оценок [4], при которых поправочные параметры имеют более или менее стабильное значение. При определенных условиях параметры в уравнении (1) могут даже компенсировать друг друга, в результате чего величины D_M даже для существенно разных дисперсных пород могут иметь близкие значения. Такое «усреднение», по-нашему мнению, носит весьма грубый характер, и поэтому в настоящей статье была реализована попытка непосредственного определения коэффициентов диффузии атомов железа в типичных представителях глин.

В настоящее время одним из эффективных методов исследования природных систем является мёссбауэрская спектроскопия (МС) с потенциальной возможностью получения одновременно информации локального характера в сочетании с информацией о кооперативных явлениях, часто недоступных для других физических методов. Однако, все ранее реализуемые подходы исследования природных систем методом МС [9] носили формально ограниченный характер и не решали задачу получения количественной информации, которая необходима для корректного сравнения с другими методами. Частичному исправлению указанной проблемы на примере анализа диффузионных процессов и посвящена настоящая статья.

Цель настоящей работы – исследование методом МС диффузионных движений ионов железа и транспортных процессов для «обменных» форм железа, локализованных на поверхности слоистого алюмосиликата (монтмориллонита).

МЕТОДИКА И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Модельная система представляла собой «обменное железо-минерал», где в качестве носителя выбран типичный представитель глинистых минералов монтмориллонит (2:1) [7]. «Обменные» формы минералов готовили по стандартной методике и кинетика временной трансформации форм железа для системы «обменное железо-минерал» по результатам метода МС подробно представлена в работе [10]. Для проведения мёссбауэровских температурных исследований (90–330 К) использовалась установка на базе анализатора NTA-1024 [910]. Математическая обработка экспериментальных спектров осуществлялась программным комплексом MSTools, созданным на Физическом факультете МГУ В.С. Русаковым [11].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Положительный результат по изучению диффузионных процессов при использовании метода МС может быть получен при выполнении следующих необходимых и достаточных условий. С одной стороны, скорость диффузии определяется необходимым энергетическим (или химическим) фактором, зависящим от химической природы катионов и анионов – ближайших соседей атомов железа. Здесь с методической точки зрения (детали в [10,12]) стоит только побеспокоиться о том, чтобы концентрация примеси (метки) в объекте была достаточной для успешного проведения мёссбауэрского эксперимента и одновременно низкой, чтобы считать, что примеси не взаимодействуют друг с другом. С другой стороны, достаточным условием является пространственный фактор, связанный с «удобной» геометрией пространства, которое не препятствовало бы реализации процессов диффузии, изначально разрешенной по энергии. Для выполнения обозначенных условий нами был разработан на базе метода МС специальный подход по установлению мест локализации обменного железа в глинах [10,12], результаты которого частично будут представлены и в настоящей статье. Отметим, что наиболее благоприятным для исследования транспортных свойств у монтмориллонита является межслоевое (межпакетное) пространство минерала, связанное с внутриагрегатной пористостью [4,7] данного типа глины.

В соответствии с поставленной целью отметим, что классическое диффузионное уширение мёссбауэровских резонансных линий согласно серии основополагающих теоретических работ [13] в нашем случае не всегда строго выполняется и имеет свои специфические особенности. Если для ионов двухвалентного железа реализуется стандартный вариант, то для ионов Fe^{3+} изменение полуширины может быть обусловлено релаксационным механизмом [14]. Для димеров и кластеров железа, адсорбированных в межслоевом пространстве монтмориллонита, постоянство полуширины мёссбауэровской линии во всем температурном интервале объясняется в рамках модели ограниченного диффузионного движения (МОДД) [15]. Особенностью МОДД является то, что она на качественном и количественном уровнях описывает стохастический характер движения атомов, который отличается от колебания узлов в кристаллической решетке. Замена носителя на другой минерал (каолинит) приводит к тому, что кластеры железа диагностируются асимметричным дублетом, температурное поведение мёссбауэровских параметров которого адекватно описывается анизотропным диффузионным механизмом движения атомов [16].

Для решения поставленной цели перейдем к конкретному рассмотрению перечисленных выше механизмов, используя при этом метод МС. При мёссбауэровском исследовании наноразмерной системы «раствор-минерал» установлено, что для ионов Fe^{3+} форма экспериментальных спектров носит типичный релаксационный характер [10]. Задача точного вычисления сверхтонкой структуры (СТС) мёссбауэровского спектра paramagnетика с учетом механизма спин-решеточной релаксации (CPP) существенно усложняется по сравнению со статическим случаем, и при определенных условиях успешно решается методом теории возмущения [14]. Тогда уширения ($\Delta\Gamma_i$) линии СТС мёссбауэровского спектра, соответствующие различным электронным уровням, согласно [17] можно представить в виде $\Delta\Gamma_i = \sum_k P_{ik}$, где па-

метры P_k описывают процессы спин-решеточной релаксации для иона Fe^{3+} . Вычисление коэффициентов P_k обычно проводят в двух моделях фононного спектра твердого тела: дебаевской и/или Эйнштейновской [14,17]. Пример такого математического анализа температурной зависимости релаксационного параметра (τ_s^{-1}), основанный на модели Дебая для фононного спектра твердого тела, наглядно иллюстрирует рис. 1. Детали математической обработки и дополнительно вторая модель Эйнштейна представлены в [10,18]. Таким

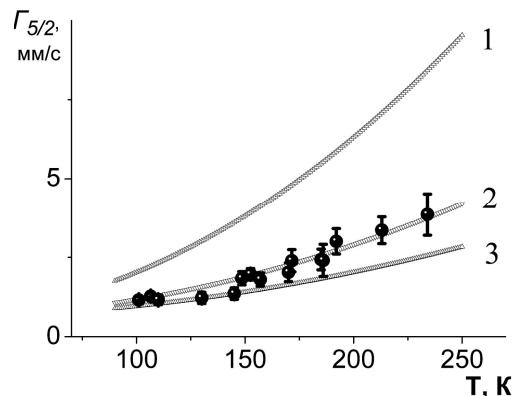


Рис. 1. Температурная зависимость ширины линии для крамерсова дублета $S_Z=\pm 5/2$ в дебаевской модели фононного спектра твёрдого тела (1 - $\theta_D = 200$ К; 2- $\theta_D = 315$ К; $\theta_D = 400$ К); θ_D – температура Дебая

Fig. 1. The temperature dependence of the linewidth for the Kramers doublet for $S_Z = \pm 5/2$ in the Debye model of the phonon spectrum of the solid body. (1 - $\theta_D = 200$ K; 2- $\theta_D = 315$ K; $\theta_D = 400$ K); θ_D – Debye temperature

Таблица 1

Значения коэффициентов диффузии (D) соединений двухвалентного железа в различных системах и энергий активации (E_a) диффузионного движения по результатам метода МС

Table 1. Values of the diffusion coefficients (D) and activation energy (E_a) of diffusion of bivalent iron compounds in different systems according to the results of the MS method

№	Диффундирующуюшая система (Вид физической модели)	D , $\text{см}^2/\text{с}$
		E_a , эВ
1	Ион Fe^{2+} в слое пленки воды монтмориллонита (Непрерывная)	$2,58(2) \cdot 10^{-7}$
		0,173(3)
2	Ион Fe^{2+} в слое пленки дейтерированной воды монтмориллонита (Непрерывная)	$4,63(2) \cdot 10^{-9}$
		0,100(3)
3	Ион Fe^{2+} в слое пленки воды монтмориллонита с органикой (этilenгликоль) (Непрерывная)	$0,93(2) \cdot 10^{-7}$
		0,180(3)
4	Ион Fe^{2+} в слое замороженной пленки воды монтмориллонита (Прыжковая)	$1,48(3) \cdot 10^{-9}$
5	Ион Fe^{2+} в безводном FeCl_3 (Прыжковая)	$5,06(2) \cdot 10^{-9}$
6	Ион Fe^{2+} в области фазового перехода кубического льда в гексагональный лед (Непрерывная)	$1,95(2) \cdot 10^{-9}$
		0,071(2)

образом, по причине установленного выше релаксационного механизма уширения мёссбауэровской линии ($\Delta\Gamma_i$) для положительного решения поставленной задачи автоматически возникает необходимость смены традиционного подхода. Поэтому для количественного определения коэффициентов диффузии (D) с помощью метода МС для данной формы железа необходимо дополнительно использовать наши результаты по исследованию электрохимических свойств глин [18].

Действительно, это возможно при использовании соотношения Эйнштейна ($D=k_B T \cdot \mu/q$) [1], которое связывает искомый коэффициент диффузии (D) при температуре T с подвижностью (μ) носителей заряда (q). В приведенной выше формуле k_B есть постоянная Больцмана. На основании такого подхода значение коэффициента диффузии ($D \approx 8,98 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$) для ионов Fe^{3+} существенно отличается от величины для ионов Fe^{2+} (табл. 1). Однако, полученное с помощью соотношения Эйнштейна значение для димеров железа ($D \approx 5 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$) удовлетворительно согласуется по порядку величины с данными, полученными «напрямую» методом МС (табл. 2).

Таблица 2
Значения коэффициентов диффузии (D) соединений трёхвалентного железа в различных системах и энергий активации (E_a) диффузионного движения по результатам метода МС

Table 2. Values of the diffusion coefficients (D) and activation energy (E_a) of diffusion of trivalent iron compounds in different systems according to the results of the MS method

№	Дифундирующая система (Вид физической модели)	$D, \text{ см}^2/\text{с}$
		$E_a, \text{ эВ}$
1	Аморфная гидроокись на поверхности каолинита (Непрерывная и анизотропная)	$4,47(2) \cdot 10^{-10}$
2	Гидрооксидные пленки на поверхности монтмориллонита (Непрерывная и анизотропная)	$7,06(2) \cdot 10^{-11}$
		0,061(3)
3	$\text{Fe} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ в FeCl_3 (Непрерывная и анизотропная)	$9,33(3) \cdot 10^{-8}$
4	Димеры железа в пленке воды монтмориллонита (Ограниченнная)	$1,68(3) \cdot 10^{-9}$
		0,195(2)
5	Димеры железа в пленке дегидрированной воды монтмориллонита (Ограниченнная)	$0,95(3) \cdot 10^{-9}$
		0,095(2)
6	Кластеры железа в пленке воды монтмориллонита (Ограниченнная)	$8,06(2) \cdot 10^{-11}$
		0,161(3)
7	Кластеры железа в пленке дегидрированной воды монтмориллонита (Ограниченнная)	$5,06(2) \cdot 10^{-11}$
		0,081(3)

Перейдем к рассмотрению комплексов трехвалентного железа, которые диагностируются в экспериментальном спектре двумя формами или фазами (A и B) [10]. Форма A обусловлена мелко-дисперсными агрегатами железоконцентрированной фазы (кластерами) со структурой, подобной рентгеноаморфной гидроокиси. Отнесение фазы B к димерам железа $[\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_2]^{4+}$ базируется на теоретической оценке квадрупольного расщепления для ядер атомов железа, входящих в состав этого комплекса. Такая структура находится в межслоевом пространстве минерала: ось Fe – Fe

занимает положение, параллельное базальным плоскостям глинистого минерала, а OH^- группы будут находиться в непосредственной связи с атомами кислорода силикатных слоев монтмориллонита. Отметим, что количественно температурный ход мёссбауэровских параметров, в частности полуширина (рис. 2), для обменных форм A и B трехвалентного железа в монтмориллоните достаточно корректно описывается в рамках МОДД. Данний подход объясняет парадоксальное на первый взгляд поведение комплексов железа в глинистых минералах: при увеличении температуры амплитуда спектра резко уменьшается (как в жидкости), а ширина спектра остается неизменной (как в твердых телах). Действительно, в твердых телах практическое постоянство ширины мёссбауэровской линии обусловлено ограниченным характером движения. В жидкостях интенсивное уменьшение амплитуды объяснимо резким увеличением скорости диффузии. В нашем случае внутренняя динамика обменного железа в минерале носит характер ограниченной диффузии: смещения димеров при изменении температуры требуют определенной перестройки поведения в ближайшем окружении и преодоления активационных барьеров, но движения в целом ограничены по амплитуде. Теория ограниченного диффузионного движения [15,19] позволяет объяснить, почему при наличии диффузии не происходит уширения мёссбауэровской линии (рис. 2). В этой области математический анализ выражения для вероятности эффекта находится в хорошем согласии с экспериментальными результатами, что приводит к соответствующим значениям D и E_a (табл. 1). С физической точки зрения поверхностная диффузия димеров железа происходит в ограниченной области ($L \approx 0.25 \text{ нм}$) и носит вращательный характер.

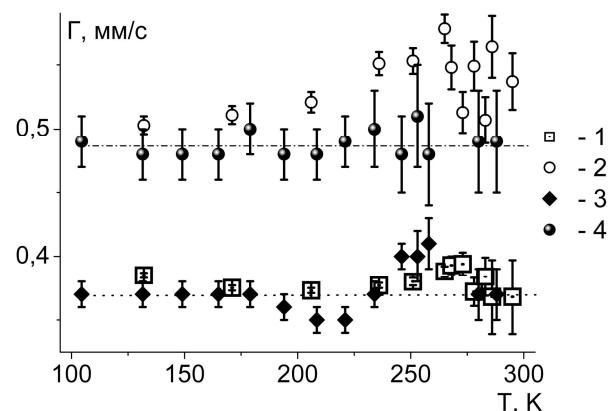


Рис. 2. Температурная зависимость полуширины линии для кластеров и димеров железа в пленках обычной (1,2) и дегидрированной (3,4) связанной воды в глине

Fig. 2. The temperature dependence of the line halfwidth for iron clusters in films of normal (1,2) and deuterated (3,4) bounded water in clay

Динамические свойства кластеров, образующихся в межслоевом пространстве слоистых силикатов, аналогичны свойствам гидроокислов, осажденных на каолините, что обусловлено сходством их строения и способа связи с поверхностью. Однако, наряду с вышесказанным, для системы «гидроксид – каолинит» обнаружена существенная асимметрия мёссбауэровского спектра ($R=S_{3/2}/S_{1/2}=1,25$). Здесь $S_{3/2}$ и $S_{1/2}$ интенсивности или площади линий поглощения при электрическом квадрупольном взаимодействии (ядерный переход $\pm 3/2 \rightarrow \pm 1/2$) для поликристаллического образца [10]. Причина экспериментально установленной асимметрии (R_g) дублетной линии для указанной системы может быть объяснена диффузионным механизмом [16]. Более тонкий анализ температурных зависимостей мёссбауэровских параметров показал, что анизотропия диффузии проявляется в различном уширении компонент квадрупольной СТС спектра (рис.3), подобно тому, как анизотропия фактора Дебая-Валлера приводит к асимметрии в интенсивностях этих компонент. Для получения значения коэффициента диффузии мы использовали два фактора анизотропии для интенсивности (R_g) и разности полуширин ($B = \Delta\Gamma$) мёссбауэровского дублета. Выражение для R_g аналогично обычной формуле для эффекта Гольданского-Карягина в поликристаллах с той лишь разницей, что в ней учитывается значение угла между осью, перпендикулярной к базальной плоскости минерала, и направлением главной оси градиента электрического поля (ГЭП). Второй фактор, выраженный через параметр χ ($\chi = 3\hbar k^2 D$, где \hbar – постоянная Планка, деленная на 2π , k – значение волнового вектора гамма-кванта), позволяет найти величину коэффициента диффузии D (табл. 2).

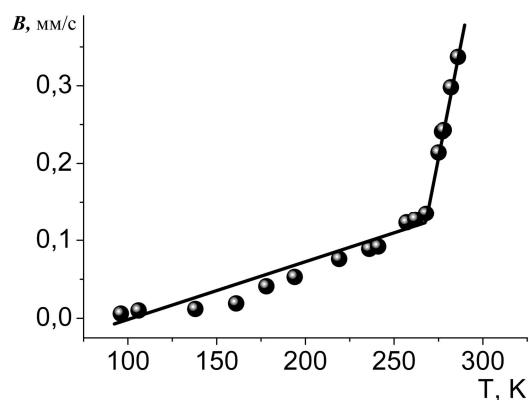


Рис. 3. Температурная зависимость разности полуширин линий мёссбауэровского дублета для кластеров железа на внешней глинистой поверхности

Fig. 3. The temperature dependence of the difference of the line halfwidths of the Mössbauer doublet for iron clusters on the external clay surface

Анализ методом МС ионов Fe^{2+} , восстановленных химическим методом [10] и/или с помощью действия на систему электрического тока [18], показал, что для них характерно наличие двух неэквивалентных положений, отличающихся величинами квадрупольного расщепления мёссбауэровского дублета ($\Delta_1 = 3,43(2)$ мм/с и $\Delta_2 = 3,10(7)$ мм/с) при одинаковом значении изомерного сдвига ($\delta = 1,630(5)$ мм/с). В результате полученных данных можно с уверенностью утверждать, что часть двухвалентного железа (фаза-1), для которого характерно значение мёссбауэровского параметра Δ_1 , находится в межслоевом пространстве монтмориллонита. Отметим, что при практически одинаковом значении энергии активации коэффициент диффузии для «межслоевого Fe^{2+} », полученного нашим способом по сравнению с химическим восстановлением, отличается примерно в два с половиной раза (табл. 1). Такой факт можно объяснить, что в процессе диффузии участвует не акваион $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$, а координационное соединение $Fe(H_2O)_5A^+$ (A означает анион). Такая аргументация согласуется с результатами исследований процессов диффузии ионов железа в замороженных органических растворах [13]. Для чистоты эксперимента воспользуемся нашим методом восстановления ионов Fe^{3+} [12, 18]), поскольку продукты реакции ($Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$) оказались с точки зрения метода МС идентичными, но химический метод неудобен по причине наличия в системе органической составляющей. Анализ фазы-1 для ионов Fe^{2+} показал, что характер уширения мёссбауэровской линии при изменении температуры (при наличии пленки «связанной» воды) можно интерпретировать двумя механизмами: при низкой температуре диффузией за счет «прыжкового» механизма, при высокой – «непрерывной» диффузией. Зависимость $\ln \Delta\Gamma_D/\Gamma_0$ в функции $1/T$ имела характерный перегиб при $T \approx 230$ К (рис. 4). Выше точки перегиба график удовлетворительно линеаризуется в аррениусовых координатах, что позволяет вычислить энергию активации движения и коэффициент диффузии (табл. 1).

Однако в нашем случае остается открытym вопросом по фазе-2 двухвалентного железа, для которого характерно меньшее значение мёссбауэровского параметра Δ_2 по сравнению с фазой-1, и роли глинистой поверхности для обеих фаз, если таковая имеется. Поведение адсорбированного Fe^{2+} принципиально изменяется при удалении пленки воды: катион приближается к поверхности и вступает с ней в прямое взаимодействие. Отсутствие экранирующего слоя молекул воды увеличивает влияние структурных ионов минерала, что проявляется в величинах мёссбауэровских па-

метров ($\delta(T)$, $\Delta(T)$) для Fe^{2+} . Дополнительно отметим, что значение ионного радиуса двухвалентного железа позволяет проникать ему в гексагональные лунки, образованные атомами кислорода тетраэдрического слоя минерала. Это объясняет, почему в монтмориллоните удаление воды вызывает усиление связи катиона с алюмосиликатной поверхностью, о чем говорит значение параметра $\Delta(T)$ и позволяет сделать однозначный вывод о географии ионов Fe^{2+} (фаза-2). В пользу локализации фазы-2 ионов Fe^{2+} в гексагональных лунках минерала говорят наши ранние данные по исследованию методом МС искусственно текстурированных глин [10,16].

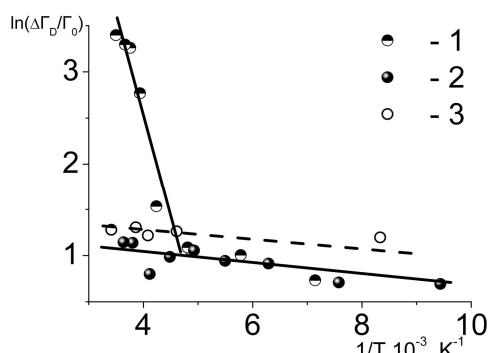


Рис. 4. Зависимость диффузионной составляющей полуширины мёссбауэрской линии $\ln\Delta\Gamma_D/\Gamma_0$ в функции $1/T$ для ионов двухвалентного железа в модельных и природных системах (1 – минерал с водой, 2 – FeCl_3 без воды, 3 – минерал без воды)

Fig. 4. The dependence of the diffusion component of the halfwidth of the Mössbauer line $\ln\Delta\Gamma_D/\Gamma_0$ as a function of $1/T$ for a bivalent iron ion in the model and natural systems. (1 - mineral with water, 2 - FeCl_3 without water, 3 - without mineral water)

В связи с отсутствием пленки «связанной» воды в минерале в поведении зависимости $\ln\Delta\Gamma_D/\Gamma_0$ в функции $1/T$ точка перегиба пропадает (рис. 4), и наблюдаемую линейную зависимость для иона Fe^{2+} (фаза-1) удобно интерпретировать диффузионным механизмом за счет перескоков. Предполагая, что прыжки описываются марковским процессом, оценку коэффициента диффузии (D) можно получить из уширения мёссбауэрской линии по формуле:

$$\Delta\Gamma_D \approx \frac{12\hbar}{a^2} \cdot D,$$

где a – есть расстояние между соседними положениями локализации иона Fe^{2+} , \hbar – постоянная Планка, деленная на 2π .

В пользу применяемой выше модели говорят температурный ход зависимости ($\ln\Delta\Gamma_D/\Gamma_0$) (рис. 4) и значение коэффициента диффузии для ионов Fe^{2+} в безводных хлоридах железа (табл. 1).

Вопрос об адекватном подходе для количественной оценки параметра a в приведенной выше формуле тесно связан с рассмотрением зна-

чений энергии активации диффузионного движения комплексов железа в исследованных системах. С другой стороны, по причине полного отсутствия в литературе подобной информации по изучаемым объектам в сложившейся ситуации автоматически возникает необходимость более детального рассмотрения указанного вопроса. Наиболее наглядно обстоит дело при анализе E_a для атомов Fe^{2+} , локализованных в слое пленки адсорбированной воды, если следя Френкелю [20] под энергией активации диффузии понимать работу образования дырки, в которую в следующий момент попадает мигрирующий мёссбауэрский атом. Оценка радиуса флуктуационной полости, необходимой для диффузии атомов Fe^{2+} , и в предположении полной затраты E_a на образование дырки составила ~ 0.16 нм. Однако, различие в величинах E_a для дейтерированных систем и, особенно, для димеров железа (табл. 2) обязывает иметь дополнительную информацию об энергии «связи» комплексов железа с глинистой поверхностью. Задача была решена при помощи методики искусственного текстурирования (МИТ) [10,16] и, например, энергия «связи» димеров $[\text{Fe}_2^{3+}(\text{OH})_2]^{4+}$ с алюмосиликатной поверхностью оказалось $U \approx 3.4 \cdot 10^{-2}$ эВ. Полученное значение объясняет разницу между величинами E_a для обычных и дейтерированных димеров (табл. 2), и одновременно косвенно подтверждает вращательный тип диффузии, установленный выше для этих комплексов железа. Однако, более детальное рассмотрение методики оценки методом МС энергетических параметров комплексов железа для системы «железо-глина» выходит за рамки настоящей статьи и будет предметом нашей следующей публикации.

ВЫВОДЫ

Физически обоснованные и представленные выше экспериментальные результаты, полученные методом МС, позволяют получить количественную информацию о поведении соединений железа различной конфигурации (ионы, димеры, кластеры) [21] на алюмосиликатной поверхности.

Сравнительный анализ коэффициентов диффузии для различных адсорбированных форм позволяет установить новые и подтвердить предсказанные ранее места локализации «обменного» железа в природных системах [12].

В заключении следует отметить, что представленные экспериментальные результаты говорят в пользу развивающегося нами научного направления – применение физико-химических методов исследования вещества для прямого сравнительного анализа почв Земли [22] и грунтов Марса [23].

ЛИТЕРАТУРА

1. Atomic Diffusion in Semiconductors. Ed. D. Shaw. Plenum Press. London and New York. 1973. 624 p.
2. Пак В.Н., Непомнящий А.Б., Буркат Т.М., Малькова С.В. // ЖПХ. 2002. Т. 75. Вып. 12. С. 1959-1962; Pak V.N., Nepomnyashchiy A.B., Burkhat T.M., Malkova S.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2002. V. 75. N 12. P. 1959-1962 (in Russian).
3. Klinkenberg J. // Bul. Amer. Geol. Society. 1951. V. 62. N 6. P. 559-564.
4. Салем Р.Р. Теория двойного слоя. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2003. 104 с.; Salem R.R. The Theory of Double Layer. M.: FIZMATLIT. 2003. 104 p.
5. Поверхностные силы в тонких пленках и дисперсных системах. М.: Наука. 1972. 328 с.; Surface forces in thin films and dispersed systems. M.: Nauka. 1972. 328 p.
6. Grim R.E. Clay Mineralogy. 2nd edition. McGraw-Hill Book Company. New York. 1968. 596 p.
7. Шестаков В.М. Динамика подземных вод. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1979. 368 с.; Shestakov V. M. Dynamics of groundwater. M: Publishing house of Moscow University. 1979. 368 p.
8. Поверхностные пленки воды в дисперсных структурах. Под ред. Е.Д. Щукина. М.: Изд-во Моск. ун-та. 1988. 279 с.; Surface films of water in disperse structures. Ed. E.D. Shchukin. M: Publishing house of Moscow University, 1988. 279 p.
9. Бабанин В.Ф., Трухин В.И., Карпачевский Л.О., Иванов А.В., Морозов В.В. Магнетизм почв. Ярославль: ЯГТУ. 1995. 223 с.; Babanin V.F., Trukhin V.I., Karpachevskiy L.O., Ivanov A.V., Morozov V.V. Magnetism of soils. Yaroslavl: YGTU. 1995. 223 p.
10. Залуцкий А.А., Степанов Е.Г. Физические методы исследования твёрдофазных реагентов и катализаторов. Ярославль: ЯГТУ, 2005. 312 с.; Zalutskiy A.A., Stepanov E.G. Physical methods of studies of solid reagents and catalysts. Yaroslavl: YGTU, 2005. 312 p. (in Russian).
11. Русаков В.С. Мёссбауэрская спектроскопия локально неоднородных систем. Алматы. ИЯФ НЯЦ РК . 2000. 431 с.; Rusakov V.S. Mossbauer spectroscopy of locally inhomogeneous systems. Almaty. 2000. 431p.
12. Залуцкий А.А., Кузьмин Р.Н., Пухов Д.Э. // Записки РМО. 2007. Ч. 136. Вып. 7. С. 214-232; Zalutskiy A.A., Kuzmin R.N., Pukhov D.E. // Zapiski RMO. 2007. Part 136. N 7. P. 214-232 (in Russian).
13. Vértes A., Korecz L., Burger K. Mössbauer Spectroscopy. Akadémiai Kiadó Budapest and Elsevier Scientific Amsterdam-Oxford-New York. 1979. 432 p.
14. Morup S. Paramagnetic and superparamagnetic relaxation phenomena studied by Mossbauer spectroscopy. Polyteknist Forlad, Lyngby, 1981. 260 p.
15. Suzdalev I.P., Afanasev A.M., Plachinda A.S. Goldanskii V.I. and Makarov E.F. // Soviet Physics. JETP. 1969. V. 28. N 5. P. 923-930.
16. Zalutskiy A.A. // J. Surf. Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2014. V. 8. N 3. P. 562–568.
17. Шайтан К.В. // Вест. МГУ. Сер. 3. Физика. Астрономия. 1982. Т. 23. № 1. С. 15-21; Shaytan K.V. // Vest. MGU. Ser. 3. Physics. Astronomy. 1982. V. 23. N 1. P. 15-21 (in Russian).
18. Zalutskii A.A., Kuzmin R.N. // Technical Physics Letters. 2011. V. 3. N 6. P. 526–529.
19. Zalutskii A.A., Ivanov A.V., Morozov V.V., Sed'mov N.A., Corresponding Member of the RAS Shoba S.A. // Doklady Earth Sciences. 2011. V. 441. Part 1. P. 1526–1528.

Кафедра физики

О.М. Шабанов, Р.Т. Качаев, Л.А. Казиева, С.И. Сулейманов

ВЫСОКОВОЛЬТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ В РАСПЛАВЛЕННЫХ И ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТАХ. 3. АКТИВАЦИЯ СУПЕРИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ И ИХ РАСПЛАВОВ

(Дагестанский государственный университет)

e-mail: shabanov-osman@rambler.ru; ramizz85@mail.ru; leilaleileila@mail.ru; s.sagim.i@ya.ru

Приведены экспериментальные результаты по зависимости электропроводности суперпроводящих галогенидных электролитов и их расплавов от напряженности электрического поля, а также по явлению их активации под действием микросекундных импульсов. Обнаружена аномально продолжительная релаксация некоторых электролитов в неравновесном состоянии с возросшей электропроводностью.

Ключевые слова: суперионники и их расплавы, эффект Вина, активация, продолжительная релаксация

ВВЕДЕНИЕ

Применение твердых электролитов (ТЭ) в электрохимических устройствах высокой плотности энергии ограничено, т.к. они лишь при 50-80 °C достигают достаточной проводимости $\sim 10^2 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, которая по величине ниже, чем проводимость жидких органических электролитов. В то же время батареи с твердыми электролитами имеют преимущества в изготовлении, стабильности и пре-восходстве в электрохимических свойствах и могут найти широкое применение в системах хранения энергии [1]. При атмосферном давлении AgJ может существовать в трех кристаллических модификациях. При температуре 147 °C соль претерпевает фазовый переход первого рода с образованием стабильной α -фазы со скачком проводимости на 3 порядка.

Галогениды меди (I) CuCl, CuBr и CuI при низких температурах кристаллизуются в практически непроводящей γ -решетке цинковой обманки. С повышением температуры они претерпевают характерные фазовые превращения $\gamma \rightarrow \beta \rightarrow \alpha$ при атмосферном давлении [2]. В α -фазах CuBr и CuI реализуется истинное суперионное состояние с очень высокой проводимостью порядка $\chi \approx 0.1\text{--}1.0 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$.

Большинство суперпроводящих при комнатной температуре электролитов получают, главным образом, на основе йодида серебра и галогенидов меди. Примерами таких соединений с подвижными ионами Ag^+ (Cu^+) являются RbAg_4J_5 , KAg_4J_5 , KCu_4J_5 и другие [3,4]. Среди них наибольшей электропроводностью обладает RbAg_4J_5 ($\sim 0.3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$, 27 °C). Для суперионников с аномально высокой проводимостью при сравнительно невысоких температурах авторы [5] предложили термин «перспективные суперионные проводники» (ПСИП-AdSICs, Advanced Superionic Con-

ductors). Среди «AdSICs» выделяют семейство «рубидия йодистого серебра» (Rubidium silver iodide) – группу соединений и твердых растворов, которые изоструктурны с модификацией $\alpha\text{-RbAg}_4\text{J}_5$ [3-6].

Нами установлены и ниже приводятся закономерности зависимости электропроводности твердых электролитов AgJ [7], CuCl, CuBr и CuI [8], RbAg₄J₅, KAg₄J₅ и KCu₄J₅ [9] в трех кристаллических модификациях и их расплавов от напряженности электрического поля (НЭП), их активации сильными электрическими кратковременными импульсами и их релаксации в неравновесном состоянии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Зависимость электропроводности твердых и расплавленных электролитов от напряженности электрического поля (НЭП) может быть исследовано лишь в импульсных полях и является аналогом эффекта Вина. Для исследования этой зависимости применительно к хорошо проводящим средам нами разработана и собрана экспериментальная установка. Для записи осцилограмм импульсных высоковольтных разрядов (ВИР) мы использовали цифровой запоминающий импульсный осциллограф АСК-7, который позволяет регулировать развертку импульсов, записывать осцилограммы тока и напряжения, сохранять их в памяти компьютера и получать значения амплитуд напряжения и тока в любой момент времени в продолжение прохождения через образец высоковольтного импульса (ВИ). Электрическая схема и методика исследования подробно описаны в [10]. При отсутствии электрического пробоя на осциллограммах напряжение и ток изменяются плавно, проходят через максимумы, имея продолжительность порядка 1 мкс [11].

В данном сообщении мы приводим результаты по эффекту Вина (по осцилограммам) и

по явлению активации электропроводности электролитов, измеряя ее мостом переменного тока P5083 до воздействия ВИР и после их завершения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Зависимость электропроводности кристаллического и расплавленного AgI от НЭП. Вначале мы воспроизвели имеющуюся в литературе [12] температурную зависимость обычной электропроводности кристаллической соли в интервале 20–200 °C на мосте P5083 при частоте 100 кГц. При температуре 147 °C наблюдался фазовый переход $\beta \rightarrow \alpha$, в результате которого электропроводность почти скачком возросла более чем на три порядка величины. При температуре 130 °C зависимость электропроводности от НЭП для β -фазы получить не удалось, т.к. при НЭП 0,2 МВ/м в кристалле наблюдался пробой. Для α -AgI и его расплава мы получили эту зависимость, она приведена на рис. 1. Электропроводность α -AgI и его расплава возрастает с увеличением НЭП и проявляет явную тенденцию к насыщению [7].

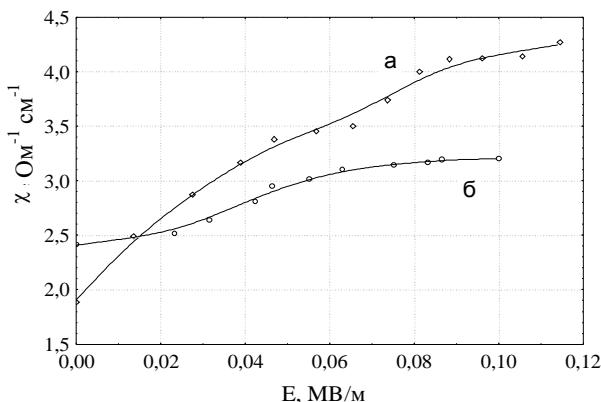


Рис. 1. Зависимость удельной электропроводности а) α -AgI при 363 °C и б) расплавленного AgI при 600 °C от НЭП
Fig. 1. The dependence of specific conductivity of a) α -AgI at 363 °C and б) molten AgI at 600 °C on electric field strength

Наибольшие высоковольтные значения электропроводности α -AgI при 363 °C и его расплава при 600 °C превышают исходные низковольтные значения на 120 и 30 %, соответственно. Следует отметить, в этих фазах еще не достигнуты предельные значения высоковольтной электропроводности.

Зависимость электропроводности твердых CuCl, CuBr и CuI и их расплавов от НЭП. Вначале мы исследовали температурную зависимость электропроводности кристаллических CuCl, CuBr и CuI от 250 °C до температур, превышающих температуры плавления солей на 50 °C и более. В соответствии с литературными данными [2,13], при плавлении всех трех солей наблюдается снижение электропроводности на 6% для CuCl,

28% для CuBr и 3% для CuI. Электропроводность расплавов проявляет слабое возрастание с ростом температуры. Мы исследовали зависимость от НЭП электропроводностей всех трех солей во всех стабильных кристаллических модификациях и их расплавов [8]. На рис. 2 в качестве примеров приведена эта зависимость для некоторых кристаллических фаз солей и их расплавов. Как видно из рис. 2 электропроводность этих твердых и расплавленных солей возрастает с ростом НЭП и достигает предельных высоковольтных значений, превышающих низковольтную электропроводность твердых проводников до 84% и их расплавов – до 100%.

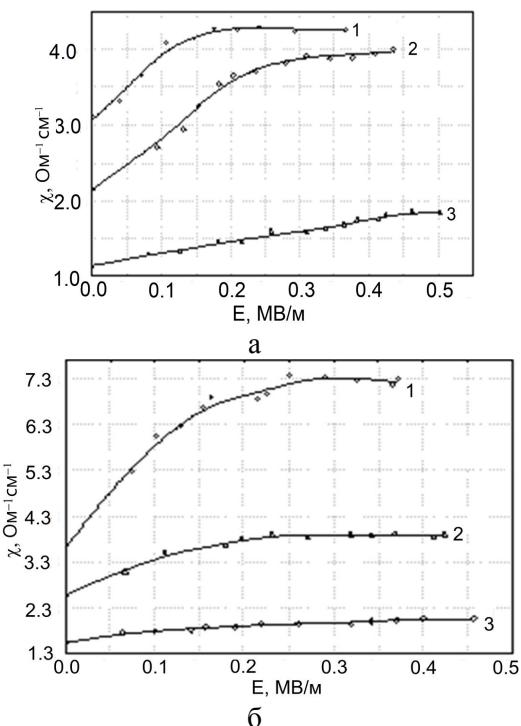


Рис. 2. Зависимость удельной электропроводности от НЭП для а) α - CuBr (470 °C, 1), β - CuBr (447 °C, 0,2) и α - CuI (530 °C, 0,3); б) расплавленных CuCl (465 °C, 1), CuBr (555 °C, 2) и CuI (630 °C, 3)
Fig. 2. The dependence of specific electrical conductivity on electric field strength for a) α - CuBr (470 °C, 1), β -CuBr (447 °C, 2) and α -CuI (530 °C, 3); б) molten CuCl (465 °C, 1), CuBr (555 °C, 2) and CuI (630 °C, 3)

В ряду CuCl→CuBr→CuI при повышении НЭП относительное возрастание проводимости расплавов уменьшается, а степень диссоциации возрастает; последняя определяется как отношение низковольтной электропроводности $\chi(0)$ к высоковольтной предельной χ^0 .

Зависимость электропроводности α -RbAg₄I₅, α -KAg₄I₅, α -KCu₄I₅ и их расплавов от НЭП. Нами воспроизведена температурная зависимость электропроводности RbAg₄I₅, KAg₄I₅, KCu₄I₅ от 30 °C до температур, превышающих температуры плав-

ления солей на 100 °C и более. Наблюдаемые температуры фазовых превращений и соответствующие изменения электропроводности практически полностью совпадают с известными литературными данными [3,13]. Плавление этих электролитов происходит из суперионных α -фаз. Исследована зависимость от НЭП электропроводности $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ при температурах 165, 210 °C и его расплава при 355 °C, $\alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$ при температурах 165, 212 °C и его расплава при 360 °C, $\alpha\text{-KCu}_4\text{I}_5$ при температуре 291 °C и его расплава при 448 и 518 °C. Обработкой осциллограмм, не содержащих признаков пробоя, установлена зависимость электропроводности от НЭП для кристаллов и их расплавов. Кривые этой зависимости для этого семейства «рубидия йодистого серебра» такие же, как и в случае суперионных галогенидов меди (рис. 2). Для наглядности некоторых особенностей поведения $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$, $\alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$, $\alpha\text{-KCu}_4\text{I}_5$ и их расплавов в таблице приведены значения $\chi(0)$, χ^0 , относительное изменение электропроводности $\Delta\chi/\chi(0)$, $\chi(0)/\chi^0$ и E^0 для них при некоторых температурах; величина $\chi(0)/\chi^0$ в теории растворов принимается за кажущуюся степень диссоциации.

Таблица

Предельная удельная электропроводность суперионных проводников $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$, $\alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$, $\alpha\text{-KCu}_4\text{I}_5$ и их расплавов

Table. The limiting specific electrical conductivity of superionic conductors of $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$, $\alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$, $\alpha\text{-KCu}_4\text{I}_5$ and their melts

Соль	t, °C	$\chi(0)$	χ^0	$\Delta\chi/\chi(0)$,	$\chi(0)/\chi^0$	E^0 ,
		$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	$\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$	%		
$\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$	165	0,54	0,73	35,2	0,74	1,0
$\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$	210	0,61	0,75	23,0	0,81	0,8
расплав	355	0,75	0,96	28,0	0,78	0,7
$\alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$	165	0,34	0,52	53,0	0,65	0,9
$\alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$	212	0,51	0,65	27,5	0,78	0,8
расплав	360	1,10	1,49	58,2	0,74	0,7
$\alpha\text{-KCu}_4\text{I}_5$	291	0,62	1,36	119,4	0,46	0,7
расплав	448	2,19	2,80	28,0	0,78	0,8
расплав	518	2,56	3,06	19,5	0,84	0,7

Из таблицы видно, что при более высокой температуре предельные значения электропроводности достигаются с меньшим относительным изменением $\Delta\chi/\chi(0)$. В ряду $\alpha\text{-KCu}_4\text{I}_5 \rightarrow \alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5 \rightarrow \alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ величина эффекта поля $\Delta\chi/\chi(0)$ уменьшается.

Высоковольтная активация и релаксация $\alpha\text{-AgI}$, $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$, $\alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$ в неравновесном состоянии. После завершения воздействия высоковольтными импульсами на электролиты их электропроводность, измеряемая мостом переменного тока, оказывается возросшей (активация, эффект

“памяти”). У рассматриваемых суперионных проводников $\alpha\text{-AgI}$, $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$, $\alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$ и их расплавов наблюдается также и продолжительная релаксация в неравновесном состоянии. Электропроводность суперионной α -фазы AgI после завершения микросекундного разряда оказывается возросшей на 30% со временем релаксации 30 мин. Его кривая релаксации в неравновесном состоянии происходит в выраженным колебательном режиме. Времена релаксации $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ и $\alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$ и их расплавов, активированных импульсами с амплитудами напряжения около 5 кВ, доходят до 10 мин. На рис. 3 в качестве примера приведены кривые релаксации электропроводности $\alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$ и его расплава в неравновесном состоянии.

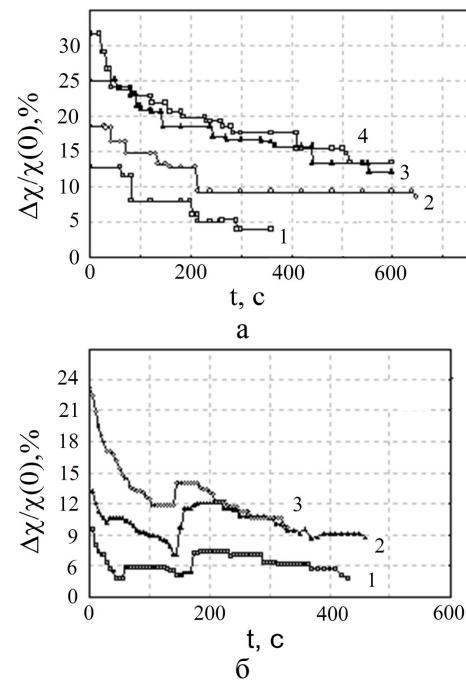


Рис. 3. Кривые релаксации электропроводности $\alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$, активированного ВИ с амплитудами 4.4 (1), 5.1 (2), 5.8 (3), 6.1 (4) кВ при температуре 100 °C и б) расплава KAg_4I_5 , активированного ВИ амплитудами 2.24 (1), 2.62 (2), 3.3 (3) кВ при 360 °C
Fig. 3. The conductivity relaxation curves of $\alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$ activated by the pulses with voltage amplitude of 4.4 (1), 5.1 (2), 5.8 (3), 6.1 (4) kV at 100 °C and б) of molten KAg_4I_5 activated by the pulses with voltage amplitude of 2.24 (1), 2.62 (2), 3.3 (3) kV at 360 °C

Степень активации $\Delta\chi/\chi(0)$ для $\alpha\text{-KAg}_4\text{I}_5$ доходит до 30% и для его расплава – до 20%. Для суперионников и их расплавов с ростом амплитуды напряжения импульса возрастают как степень активации, так и время релаксации. Последнее составляет величины порядка 10 мин. Суперионные галогениды меди и их расплавы не проявили явления активации в условиях наших параметров НЭП.

Установлено и общепринято, что проводимость суперионных проводников AgI , CuCl , CuBr , CuI обусловливается высокой подвижно-

стью «быстрых» ионов Ag^+ (Cu^+), которым доступно множество мест пребывания в элементарной ячейке и каналов миграции в анионной подрешетке. Задолго до плавления кристалла происходит "парциальное плавление" катионной подрешетки [13] при сохранении достаточно жесткого порядка в анионной подрешетке, образованной ионами Γ ; хлорид меди (1) плавится из β -фазы, минуя α -фазу. При плавлении солей анионный каркас в значительной степени разрушается с освобождением подвижных и элементарных ионов. Расплав AgI является сильно ассоциированной жидкостью, о чем свидетельствуют данные, полученные дифракционными [14] и спектроскопическими [15] методами. Протяженность кластеров можно оценить из ФПР $q_{++}(r)$ [16], которая стремится к единице при $r_{++} > 10 \text{ \AA}$, т.е. ионы Ag^+ коррелируют между собой в пределах кластера, образованного двумя тетраэдрами $[\text{AgI}_4]^{3-}$, связанными мостиками $\text{Ag}^+-\text{J}-\text{Ag}^+$ через вершины или ребра тетраэдров (для первого пика $q_{++}(r)$ $r_{++} \approx 4 \text{ \AA}$).

В базовой структуре $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ и изоструктурных с ним ПСИП ионы Γ образуют подрешетку кубического типа ($\beta\text{-Mn}$) с локализацией ионов $\text{Rb}^+(\text{K}^+)$ в октаэдрическом окружении, а подвижные ионы Ag^+ (Cu^+) распределены преимущественно по двум тетраэдрическим позициям и легко мигрируют между ними и, следовательно, по всей дефектной кристаллической решетке.

Анализ зависимостей электропроводности исследованных твердых электролитов от НЭП позволяет предположить, что возрастание их электропроводности в сильных полях обусловливаются ростом плотности быстрых ионов Ag^+ (Cu^+) в результате более полного «плавления» катионной подрешетки и появления новых каналов миграции. Достижение предельной высоковольтной электропроводности твердых электролитов может означать достижение предельной плотности каналов проводимости и плотности быстрых носителей тока.

Возрастание электропроводности расплавов с повышением НЭП может быть обусловлено распадом осколков анионного каркаса, распадом комплексных ионов, характерных равновесному расплаву, а также снятием релаксационного торможения мигрирующего иона. После завершения ВИР система стремится к исходному состоянию с восстановлением равновесного содержания и распределения комплексных ионов в расплавах и подвижных ионов и каналов проводимости в кристаллах [17].

Если эффект Вина пока имеет только фундаментальное значение, то активация и продолжительная релаксация суперионных проводников с возросшей электропроводимостью и продолжи-

тельной релаксацией имеют не только фундаментальную значимость. Они могут обусловить повышенный интерес для технологического применения этих электролитов, например, в производстве суперконденсаторов, батарей, топливных элементов, различных видов химических сенсоров и др. Для технологий их производства активированные суперионики становятся еще более привлекательными.

Работа выполнена при финансовой поддержке в рамках грантов:

«МО РФ» № Е02-5.0-1, 2003-2004 гг.; «Университеты России» № УР05.91.045, 2002 г.; РФФИ № 04-03-32416а 2004-2006 гг., № 09-08-00141-а, 2009–2011гг.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Masquelier C.** // Nature Materials. 2011. V. 10. N 9. P. 649 – 650.
2. **Hull S. and Keen D.A.** // J. Phys.: Condens. Matter. 1996. V. 8. N 34. P. 6191-6198.
3. **Hull S. Keen D.A., Sivia D.S., Berastegui P.** // J. Solid State Chem. 2002. V. 165. N 2. P. 363-371.
4. **Chang J.-H., Zurn A., Schnering H. G.** // Z. Anorg. Allgem. Chem. 2008. V. 634. N 12-13. P. 2156-2160.
5. **Despotuli A.L, Andreeva A.V, Rambaby B.** // Ionics. 2007. V. 11. P. 306-314.
6. **Funke K., Banhatti R.D., Wilmer D.** // J. Phys. Chem. A 2006. V. 110. N 9. P. 3010-3016.
7. **Шабанов О.М., Качаев Р.Т., Искакова А.А.** // Электрохимия. 2009. Т. 45. № 3. С. 378-382;
Шабанов О.М., Качаев Р.Т., Искакова А.А. // Elektrokhimiya. 2009. V. 45. N 3. P. 378-382 (in Russian).
8. **Шабанов О.М., Качаев Р.Т., Искакова А.А., Джамалова С.А.** // Электрохимия. 2010. Т. 46. № 12. С. 1484-1489;
Шабанов О.М., Качаев Р.Т., Искакова А.А., Dzhamalova S.A. // Elektrokhimiya. 2010. V. 46. N 12. P. 1481-1489 (in Russian).
9. **Шабанов О.М., Rachaev R.T., Kasieva L.A.** // Techn. Phys. 2002. V. 57. N 8. P. 1157-1161.
10. **Гаджиев С.М., Шабанов О.М., Магомедова А.О., Джамалова С.А.** // Электрохимия. 2003. V. 39. № 4. С. 425-430;
Gadzhiev S.M., Shabanov O.M., Magomedova A.O., Dzhamalova S.D. // Elektrokhimiya. 2003. V. 39. N 4. P. 425-430 (in Russian).
11. **Шабанов О.М. Гаджиев С.М.** // Расплавы. 1990. № 2. С. 49-56;
Shabanov O.M., Gadzhiev S.M. // Rasplavy. 1990. N 2. P. 49-56 (in Russian).
12. **Takahashi T., Takeda S., Harda S., Tamaki S.** // J. Phys. Soc. Jpn. 1988. V. 57. N 2. P. 562-564.
13. **Kobayashi M., Ono S., Tomoyose T.** // Ionics. 2004. V. 10. N 5-6. P. 415-420.
14. **Inui M., Takeda Sh., Shirakawa Y.** // J. Phys. Soc. Jpn. 1991. V. 60. N 9. P. 3025-3031.
15. **Delaney M.J., Ushioda S.** // Phys. Rev. B. 1977. V. 16. N 4. P. 1410-1415.
16. **Stafford A.J., Silbert M., Trullas J., Giros A.** // Phys.: Condens. Matter. 1990. V. 2. N 31. P. 6631.
17. **Шабанов О.М., Качаев Р.Т., Suleymanov S.I.** // Advanced Materials Research. 2013. V. Advanced Measurement and Test III 718-720. P. 146-150.

А.Л. Габов*, А.А. Хренова*, Н.А. Медведева*, Н.Е. Скрябина*, Д. Фрушар**, Е.Ф. Кузнецова*

ВЛИЯНИЕ СПОСОБОВ И УСЛОВИЙ ИНТЕНСИВНОЙ ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ НАВОДОРОЖИВАНИЕ МАГНИЯ

(*Пермский государственный национальный исследовательский университет,

**Институт Л. Нееля)

e-mail: andrus-prm@mail.ru

Изучено влияние различных видов интенсивной пластической деформации (ковки, равноканального углового прессования и прокатки) на сорбцию электролитического водорода магнием. Подобрана эквивалентная электрическая схема импеданса для изученных материалов. Показано, что лимитирующей стадией реакцией выделения водорода является стадия электрохимической десорбции. Формирование неравновесной структуры материала способствует увеличению его сорбционной емкости. Ковка магния приводит к структуре, склонной к высоким обратимым характеристикам сорбции/десорбции водорода.

Ключевые слова: магний, интенсивная пластическая деформация, электрохимическая сорбция водорода, водородная энергетика

ВВЕДЕНИЕ

Одна из основных трудностей в создании энергоустановок для автономного обеспечения теплом и электроэнергией, работающих на возобновляемых ресурсах, вызвана несогласованностью графиков подвода и потребления энергии. Одним из перспективных путей решения этой задачи является использование систем хранения, основанных на физической или химической сорбции водорода материалами [1].

Существует два основных направления улучшения кинетики сорбции-десорбции водорода гидридообразующими сорбентами: либо легирующие добавки, либо интенсивная пластическая деформация (ИПД) [2]. Данная обработка увеличивает внутренние напряжения в кристаллических структурах, которые релаксируют за счет роста гидридных образований.

Цель данной работы состояла в изучении влияния ИПД на каталитическую активность и сорбционную емкость магния по отношению к электролитическому водороду.

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Объектами исследования служили образцы магния до и после разных видов интенсивной пластической деформации (табл. 1): 1) прокатка с различным числом проходов (1, 10, 100) при 25 °C; 2) ковка, которую осуществляли в камере-«нако-

вальне» в инертной атмосфере при 80 °C; 3) равноканальное угловое прессование (РКУП) при 25 °C, 170 °C, 200 °C.

Обработку образцов E_25C, E_200C методом РКУП осуществляли в следующей последовательности: литую магниевую заготовку (с чистотой 99,9 %) в виде параллелепипеда вставляли в канал матрицы РКУП, нагретой до температуры деформации матрицы, и продавливали в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися под углом 105° [2]. Исследования показали [3], что в зависимости от температуры деформации формирование структуры при РКУП может происходить, либо с образованием границ деформационного происхождения за счет пересечения микрополос при низкой температуре, либо за счет рекристаллизации – при высоких температурах. Поэтому деформацию РКУП можно отнести к методу ИПД, если она осуществляется при низкой температуре, и к методу «мягкой» деформационной обработки, использующей частично динамическую кристаллизацию, если она осуществляется при температуре выше температуры рекристаллизации.

Образец E_170C непосредственно получали в матрице загрузкой спрессованных из порошков заготовок (из магниевого порошка с чистотой 99,9 %), которые деформировали для получения монолитного образца.

Таблица 1
Вид и условия интенсивной пластической деформации образцов магния и их микротекстура
Table 1. Kind and conditions of intensive plastic deformation of magnesium samples and their microstructure

Предыстория образца	Обозначение образца	Вид ИПД	Условия ИПД	R_a , нм
Литой	Mg	—	—	822 ± 18
Литой	E_25C	РКУП	T=25°C	890 ± 68
Прессованный порошок	E_170C	РКУП	T=170°C	940 ± 20
Литой	E_200C	РКУП	T=200°C	1010 ± 9
Прессованный порошок	F1	Ковка	T=80°C	1340 ± 83
Фольга	L1	Прокатка	1 проход	744 ± 15
Фольга	L10	Прокатка	10 проходов	1050 ± 43
Фольга	L100	Прокатка	100 проходов	986 ± 6

При осуществлении деформации ковкой, предварительно спрессованный порошок магния помещали в оправку в виде медного полого цилиндра. Оправку, заполненную таблетками, помещали в газовую камеру-«наковальню», камеру заполняли аргоном, создавая давление в 1 атм. При достижении заданной температуры производили ковку ударом молота по поршню камеры, в которой находился образец.

Последний из рассматриваемых методов ИПД – это метод прокатки. При прокатке лист металла вводили между валками и при прохождении осуществлялась деформация листа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические измерения осуществляли в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с использованием потенциостата Р-301 фирмы «Elins» при комнатной температуре. Рабочим раствором являлся раствор 1 М KOH, приготовленный на бидистиллированной воде. Электродом сравнения служил хлорид-серебряный электрод, вспомогательным – платиновый. Потенциалы электрода приведены относительно стандартного водородного электрода.

Для исследования сорбционной способности использовали метод электрохимической экстракции [4]. Предварительное наводороживание поверхности электродов осуществляли путем поляризации электрода катодным током $i=2$ mA/cm^2 в течение 1 ч. Затем проводили экстракцию поглощенного водорода при потенциале -200 мВ, что соответствует «двойнослоевой области» – области, в которой слабый фоновый ток обусловлен процессами заряжения двойного электрического слоя.

Измерения импеданса проводили с помощью частотного анализатора Solartron 1280C (Solartron Analytical). Диапазон частот при измерении импеданса составлял от 0,02 до 10^4 Гц.

Исследование шероховатости R_a поверхности электродов осуществляли на интерференционном профилометре NewView-7300 (Zygo).

Калориметрические измерения осуществляли на приборе STA 449 F1 Jupiter (NETZSCH) при нагреве образцов со скоростью 10 °C/мин.

Рентгенофазовые исследования проводили на дифрактометре D5000R K 760 (Siemens) в CoK α -излучении с монохроматором. Съемку производили в интервале углов по 2θ от 20 до 90°.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сравнение каталитической активности материалов по отношению к электролитическому водороду проводили на основе поляризационных кривых (рис. 1).

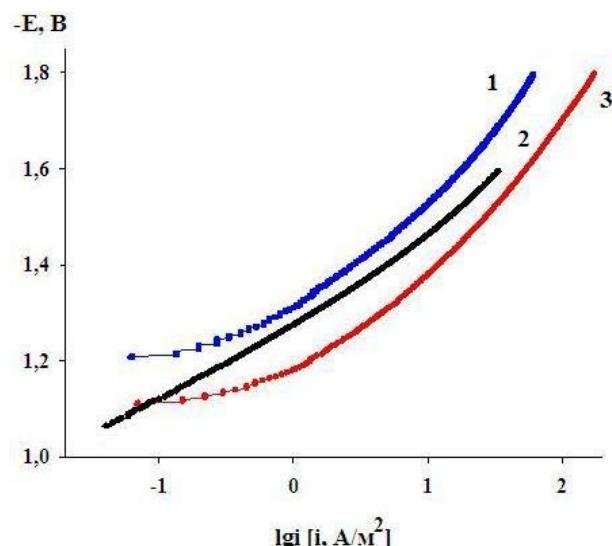


Рис. 1. Катодные кривые в 1 М KOH: 1 – E_25 C; 2 – L1; 3 – F1
Fig. Cathode curves for 1 M KOH: 1 – E_25 C; 2 – L1; 3 – F1

Катодные поляризационные кривые на качественном уровне схожи между собой, а именно наблюдается два тафелевских участка. Исключением являются образцы магния, подвергнутые прокатке, для них на катодных кривых выявлен один участок. Один участок имеет небольшую протяженность и наблюдается при малых плотностях тока, другой – регистрировали при больших плотностях тока и с большей протяженностью. Следует отметить, что наклоны первого линейного участка (b_{k1}) составляют $0,05 \div 0,07$ В, а второго (b_{k2}) – $0,11 \div 0,18$ В. Таким образом, можно предположить, что при малых плотностях тока скорость реакции выделения водорода (РВВ) лимитируется стадией электрохимической десорбции, а

при больших плотностях тока – стадией разряда т.е. происходит смена лимитирующей стадии РВВ при увеличении катодной поляризации.

Таблица 2
Параметры катодного процесса на образцах магния после ИПД и количество экстрагируемого водорода
Table 2. Parameters of cathode process for magnesium samples after intensive plastic deformation and amount of extracted hydrogen

Материал	i_k , А/м ² ($E = -1,3$ В)	η , В	C_{H_2} , моль/м ³
Mg	0,32	1,18	3,08
E_25C	1,00	1,04	2,13
E_170C	1,00	1,09	8,11
E_200C	0,08	1,18	0,33
F1	5,62	1,14	15,49
L1	1,71	1,07	2,52
L10	3,25	1,02	3,85
L100	6,87	0,92	4,92

Как видно из табл. 2, наибольшая скорость выделения водорода (i_k), характерна для образца магния после ИПД ковкой (F1), а также для образцов после десяти и стократной прокатки (L10 и L100). Обращает на себя внимание тот факт, что практически у всех деформированных прокаткой образцов снизилось перенапряжение (η) по сравнению с исходным магнием, тогда как для деформированных РКУП образцов величина η зависит от температуры деформации. Более того, следует отметить, что при комнатной температуре обработка ИПД приводит к близким результатам независимо от способа деформации.

На следующем этапе исследований была проведена оценка сорбционных свойств сплавов по отношению к водороду с помощью метода электрохимической экстракции. Как видно из табл. 2, максимальное количество экстрагируемого (обратимого) водорода (C_{H_2}) соответствует образцу после ковки. Высокие значения C_{H_2} для E_170C и F1 могут быть обусловлены тем фактом, что материалом, подвергающимся ИПД, являлся не литой магний, а его порошок. Данные образцы наследуют границы раздела между частицами порошка в своей структуре, возникшие в результате изготовления образцов. По этим областям и по развитому микрорельефу образцов может мигрировать водород. Данное предположение доказывает наибольшее значение микрошероховатости R_a у F1 (табл. 1). Оба фактора положительно сказываются на сорбционных свойствах образцов.

При сравнении данных табл. 2, следует еще один вывод, а именно, о влиянии температуры обработки. Можно заметить, что образцам после деформации РКУП, при температуре 25 °С, по результатам электрохимической экстракции соот-

ветствуют большие значения концентрации обратимого водорода C_{H_2} , чем образцам, обработанным при 200 °С. Это может быть вызвано образованием дефектов деформационного происхождения. Низкий показатель экстрагируемого водорода C_{H_2} характерный образцу, после деформации РКУП при температуре 200 °С, можно объяснить, по-видимому, началом процесса рекристаллизации, в результате которой деформированная структура заменяется на свободную от дефектов. Таким образом, при данной температуре снижается влияние деформации и, как следствие, показатель электрохимической экстракции.

Хорошо видна прямая корреляция увеличения количества прокаток с увеличением значений i_k с C_{H_2} и обратная корреляция со значениями η .

Для детального исследования поверхностных процессов, отражающих объемные свойства электрохимических систем, использовали метод импедансной спектроскопии.

Для обработки экспериментальных спектров импеданса была выбрана эквивалентная электрическая схема (ЭЭС) (рис. 2), которая применима для оценки катодного поведения материалов после ИПД [5].

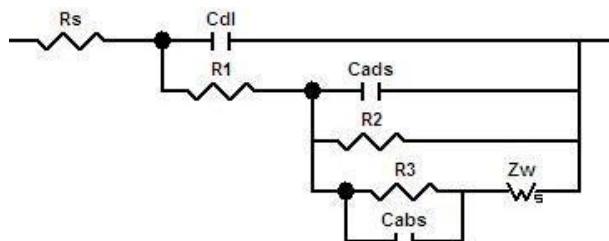


Рис. 2. ЭЭС реакций катодного выделения и абсорбции водорода
Fig. 2. Equivalent electric schemes of reactions of cathode evolution and adsorption of hydrogen

Таблица 3
Некоторые значения элементов ЭЭС образцов с наивысшими кинетическими характеристиками
Table 3. Some values of elements of equivalent electric scheme with the highest kinetic parameters

Материал	R_1 , Ом·м ²	C_{adz} , Ф/м ²	R_2 , Ом·м ²	C_{abc} , Ф/м ²
E_170C	$3,0 \cdot 10^{-5}$	0,59	$2,19 \cdot 10^{-2}$	6,38
F1	$3,44 \cdot 10^{-5}$	0,80	$2,08 \cdot 10^{-2}$	52,20
L100	$3,91 \cdot 10^{-5}$	0,39	$2,55 \cdot 10^{-2}$	0,62

Данная ЭЭС состоит из следующих элементов: R_s – сопротивление раствора, R_1 – сопротивление стадии разряда, R_2 – сопротивление, соответствующее стадии электрохимической десорбции, R_3 – сопротивление, характеризующее «водородопроницаемость» границы металла, C_{dl} – емкость двойного электрического слоя, C_{ads} – адсорбционная емкость, C_{abs} – абсорбционная емкость.

кость, Z_w – конечный импеданс диффузии. В табл. 3 приведены некоторые значения элементов ЭЭС образцов из каждого вида ИПД с наивысшими значениями плотности катодного тока и количества экстрагируемого водорода (табл. 2).

Обработка экспериментальных спектров импеданса согласно ЭЭС (рис. 2) позволила выявить следующие закономерности. Во-первых, значения сопротивления R_1 стадии разряда на два порядка меньше сопротивления R_2 стадии электрохимической десорбции, что позволяет сделать вывод о том, что лимитирующей стадией является стадия электрохимической десорбции [5] в области малой катодной поляризации ($E=-1,30\text{--}-1,21\text{ В}$). Во-вторых, сопоставляя значения R_1 , C_{ads} для разных образцов можно сделать заключение о степени дефектности поверхностного слоя. Как было отмечено выше, все образцы, кроме E_200C, обладают повышенной дефектностью по сравнению с исходным магнием, а значит большим количеством активных центров для «захвата» электролитического водорода. Таким образом, повышенная способность к поглощению водорода может являться следствием неравновесной структуры поверхности деформированных материалов.

Для доказательства высокой водородной емкости и способности к гидриообразованию образца F1 был проведен эксперимент по электролитическому насыщению металла водородом в следующем режиме: 2 ч, $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $I=50\text{ mA}$.

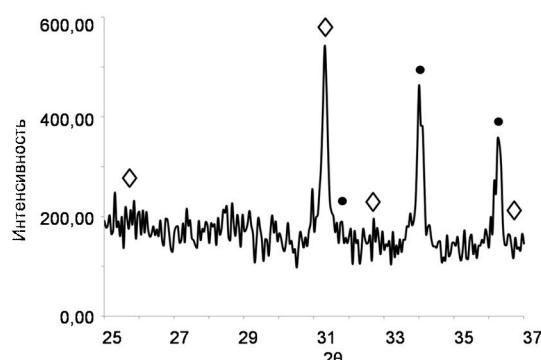


Рис. 3. Дифрактограмма электролитически гидрированного образца F1: ● – линии Mg, ◊ – линии орторомбического MgH_2

Fig. 3. X-ray pattern of electrolytic hydrated sample of F1:
● – Mg reflections, ◊ - reflections of orthorhombic MgH_2

Результаты РСА и ДСК подтвердили наличие гидрида в образце. Более того, показано что при электролитическом способе насыщения обра-

зуется нестабильный MgH_2 (рис. 3), с орторомбической структурой и параметрами элементарной ячейки $a = 4.5790\text{ \AA}$, $b = 5.4431\text{ \AA}$, $c = 4.9153\text{ \AA}$. Подтверждение образования неравновесного гидрида следует из данных ДСК, а именно температура разложения гидрида соответствует $430\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Полученные данные позволяют считать деформированные образцы более эффективными катодными материалами и, соответственно, перспективными сорбентами водорода.

ВЫВОДЫ

Методы ИПД приводят к повышению каталитической активности в РВВ. В результате ИПД снизилось перенапряжение выделения водорода, увеличились скорости катодного процесса и обратимое количество водорода.

Деформация ковкой является наиболее эффективным способом повышения каталитической активности магния для электролитического насыщения водородом по сравнению с иными способами ИПД, исследованными в этой работе.

Лимитирующей стадией РВВ, независимо от способа ИПД, является процесс электрохимической десорбции.

В результате электролитического наводороживания получен орторомбический гидрид магния.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Пермского края, проект № С-26/211.

ЛИТЕРАТУРА

- Брысенкова Н.В., Шалимов Ю.Н., Парфенюк В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 131-135;
Brysenkova N.V., Shalimov Yu.N., Parfenyuk V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 11. P. 131-135 (in Russian).
- Huot J., Skryabina N., Fruchart D. // Metals. 2012. N 2. P. 329-343.
- Zhao G.Q., Xu S.B., Luan Y.G., Guan Y.J., Lun N., Ren X.F. // Mater. Sci. Eng. 2006. V. 437. P. 281-292.
- Крапивный Н.Г. // Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 1174-1178;
Krapivnyi N.G. // Electrokhimiya. 1982. V. 18. P. 1174-1178 (in Russian).
- Васильев В.Ю., Чечеткин А.Ю. // Защита металлов. 1989. Т. XXV. № 4. С. 590-595;
Vasiliev V.Yu., Chechetkin A.Yu // Zashchita metallov. 1989. V. XXV. N 4. P. 590-595 (in Russian).

С.В. Филимонов, О.Н. Шорникова, А.П. Малахо, В.В. Авдеев

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ КОМПАКТИРОВАННОГО ПЕНОГРАФИТА НА ЕГО ТЕПЛОПРОВОДЯЩИЕ СВОЙСТВА

(Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова)
e-mail: filimonov.msu@gmail.com

Получены и охарактеризованы образцы компактированного пенографита на основе нитрата графита I ступени. Показано, что большое количество структурных дефектов в сочетании с низкими значениями критической плотности позволяют получать материалы со значениями теплопроводности пониженными до 0,4 Вт/(мК).

Ключевые слова: анодное окисление графита, компактированный пенографит, критическая плотность, теплопроводность, высокотемпературная теплоизоляция

ВВЕДЕНИЕ

Уникальная химическая и термическая стабильность (до 3000 °С в инертной атмосфере) углеродных материалов предполагает их использование в качестве теплоизолаторов в высокотемпературных агрегатах. В последнее время широкое распространение среди подобных структур получили углеродные пены. О способах их получения известно довольно давно. Основные из них сводятся к термической обработке ряда веществ: мезофазный пек, полимеры с порообразователем, с последующей карбонизацией, а в некоторых случаях и с графитацией [1]. Однако использование трудоемких экспериментальных методов получения углеродных пен ограничивает сферу их применения. Более простым является получение высокопористого пенографита (ПГ), который легко компактируется, тем самым позволяя получать изделия с широким интервалом теплопроводности от 2 до 300 Вт/м·К [2].

Согласно имеющимся литературным данным [3], основным параметром, влияющим на теплопроводность компактов пенографита, является их плотность. При прессовании пенографита происходит постепенное увеличение значения теплопроводности поперек оси прессования, в то время как значение теплопроводности в продольном направлении выходит на плато вследствие ориентационных эффектов. Кроме того, на значение теплопроводности также влияет глубина окисления графитовой матрицы (номер ступени исходного интеркалированного соединения) [4]. Установлено, что при переходе от четвертой ступени нитрата графита ко второй величина теплопроводности снижается в 2 раза и достигает значения 2 Вт/м·К.

Для более глубокого окисления и получения первой ступени нитрата графита необходимо вводить дополнительный источник окисления:

химический или электрохимический. В данной работе были получены образцы компактированного пенографита на основе нитрата графита I ступени и изучены их теплопроводящие свойства.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пенографитовые компакты были получены согласно следующей последовательности: среднечешуйчатый очищенный природный графит (содержание золы до 0,29%, фракционный состав 300-400 мкм, $L_c=115$ нм, $d_{002}=3,35$ Å) подвергали анодной поляризации в 90 % азотной кислоте с силой тока 10 мА (плотность тока 3,2 мА/см²) до достижения удельного количества электричества 500 Кл/г. Сразу после синтеза интеркалированное соединение графита обрабатывали водой в массовом соотношении графит:вода=1:10 с получением окисленного графита, затем промывали от избытка кислоты и сушили на воздухе при 60 °С в течение 4 ч. ПГ получали термическим ударом при температурах 600-1000 °С. Время температурной обработки не превышало 30 с. Насыпную плотность пенографита ($d_{ПГ}$, кг/м³) и выход твердого продукта (ВТП, %) определяли по формулам:

$$d_{ПГ} = \frac{m_{ПГ}}{V_{ПГ}}$$

$$ВТП = \frac{m_{ПГ}}{m_{ОГ}},$$

где $m_{ПГ}$ – масса пенографита, кг; $V_{ПГ}$ – объем пенографита, м³; $m_{ОГ}$ – масса окисленного графита, кг.

Прессование пенографита осуществляли в пресс-формах с точно известными геометрическими параметрами.

Механические свойства определяли с помощью универсальной испытательной машины Hounsfield H100KS с высокочувствительным тензорным датчиком. Величину критической плотно-

сти определяли как плотность, при которой возникает ненулевой модуль упругости пенографитового компакта.

Рентгенофазовый анализ образцов проводили на дифрактометре ARL X'TRA. Размер кристаллитов определяли по формуле Дебая-Шеррера:

$$L_c = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta},$$

где L_c – средний размер кристаллитов, $\lambda=1.54051$ Å – длина волны использованного CuKa излучения, β – ширина пика на половине высоты, θ – дифракционный угол, $k=0.9$.

Спектры комбинационного рассеяния получены на рамановском спектрометре Renishaw InVia с использованием лазера с длиной волн 514 нм (Ar, 20 мВт) с помощью ND (neutral density) фильтров мощностью в интервале 0,0005-100 %.

Определение коэффициента температуропроводности компактов ПГ при температуре 303 К проводили с помощью метода лазерной вспышки LFA 457 (NETZCH). При расчете использовалась математическая модель, учитывающая радиальные потери тепла. Коэффициент теплопроводности (λ , Вт/(мК)) рассчитывали с использованием значения удельной теплоемкости образцов и объемной плотности в соответствии с формулой:

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho \cdot 10^{-3},$$

где α – температуропроводность, мм²/с; C_p – удельная теплоемкость, Дж/(гК); ρ – объемная плотность образца, кг/м³.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературных данных известно, что необходимым условием для получения первой ступени нитрата графита является наличие дополнительного окислителя. Для этого используют как химический (KMnO₄), так и электрохимический подход – анодное окисление графита в растворе кислоты [5]. Последний является более предпочтительным ввиду меньшего загрязнения целевого материала.

Кривая заряжения графита в азотной кислоте (рис. 1а) имеет ступенчатый характер, при этом потенциал рабочего электрода возрастает до некоторого значения, отвечающего $Q=360$ Кл/г и далее практически не меняется. Плато соответствует равновесной смеси двух соседних ступеней, а наклон отвечает за однофазную область. Согласно двухкомпонентной модели Метро и Тили [6] в области плато зарядение графита нейтрализуется интеркаляцией анионов кислоты. После достижения определенной ступени происходит возрастание потенциала до значения, соответствующего следующей ступени ИСГ. Следует отметить, что ход

кривой заряжения графита в концентрированной азотной кислоте отличается от хода кривой в серной кислоте: первый наклонный участок наблюдается при значениях удельного количества электричества менее 120 Кл/г, и соответствует образованию II ступени нитрата графита. Для получения II ступени бисульфата графита в тех же условиях потребуется израсходовать от 150 до 200 Кл/г. Это различие обусловлено тем, что азотная кислота является окислителем и получение II ступени возможно и без действия тока. Второй наклонный участок зафиксирован в интервале Q 310-350 Кл/г.

Анодное окисление графита протекает при потенциалах, превышающих потенциал разложения воды и, по-видимому, сопровождается выделением пузырьков активного кислорода, удаление которого с рабочего электрода обуславливает наблюдаемые осцилляции на кривой заряжения при значениях $Q>400$ Кл/г. Выделяющийся кислород способствует прямому окислению графитовой матрицы и образованию поверхностных функциональных групп, количество которых заметно увеличивается с увеличением Q и, в дальнейшем, может привести к формированию фазы оксида графита. Согласно данным РФА (рис. 1б), продуктом анодного окисления является нитрат графита первой ступени с толщиной заполненного слоя 7,80 Å.

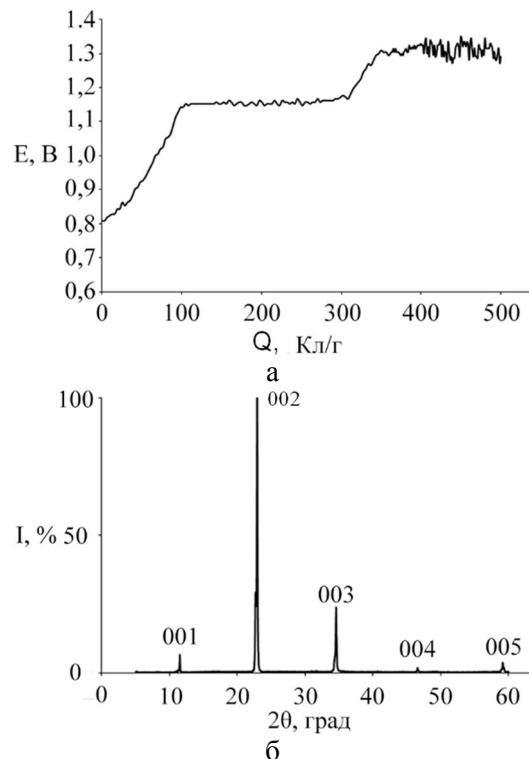


Рис.1. а – Кривая заряжения графита в течение процесса анодного окисления, б – рентгенограмма полученного материала (нитрат графита 1 ступени)

Fig. 1. a – Charging curve during anodic oxidation of graphite, б – XRD pattern of obtained material (1st step of graphite nitrate)

Как известно, пенографит можно получать термической обработкой как самих интеркалированных соединений графита, так и продукта их взаимодействия с водой. Второй вариант является более предпочтительным, поскольку в процессе термолиза снижается количество реакционноспособных газов. Согласно данным табл.1, заметное термическое расширение образцов окисленного графита наблюдается уже при температуре 600 °C и увеличивается с повышением температуры, что выражается в снижении насыпной плотности с 9,9 до 1,2 кг/м³. Поскольку в данном случае термическая обработка окисленного графита происходит только за счет внешнего подвода тепла, приводящего к резкому испарению вспенивающих агентов в межкристаллитных областях, повышение температуры термообработки способствует увеличению скорости испарения и разложения. Следовательно, возрастает величина диспергирующего давления, увеличивается степень термического расширения и образуется более легкий материал.

Таблица 1
Характеристики электрохимического и химического пенографитов

Table 1. Characteristics of chemical and electrochemical expanded graphites

Название (температура вспенивания)	d _{ПГ} , кг/м ³	ВТП, %	dr, кг/м ³
ПГ_2 (900 °C) [4]	2.0	-	-
ПГ_600 (600 °C)	9.9	85	45
ПГ_800 (800 °C)	2.8	73	17
ПГ_1000 (1000 °C)	1.2	59	10

Наряду с классическим терморасширением при вспенивании происходит выгорание материала, которое становится критическим при увеличении температуры до 1000 °C, о чем свидетельствует низкий выход по углероду (табл. 1). Фазовый состав полученных образцов пенографита представлен только фазой графита (рис. 2б), однако, при рассмотрении спектров комбинационного рассеяния можно наблюдать заметное увеличение D пика (1360 cm^{-1}) по сравнению с химическим пенографитом (рис. 2а), который отвечает за искажение гексагональной решетки графита вблизи границы кристалла, и наблюдается для углеродных материалов, содержащих различные дефектные структуры в графитовом слое [7]. На основании этого можно сделать вывод, что электрохимический пенографит имеет более дефектную структуру по сравнению с ПГ, полученным химическим путем.

Уникальной особенностью пенографита является способность прессоваться без связующего за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий между частицами с высокоразвитой поверхно-

стью, складчатой морфологией. Для описания свойств прессованного материала можно использовать объемную плотность, как одну из основных характеристик.

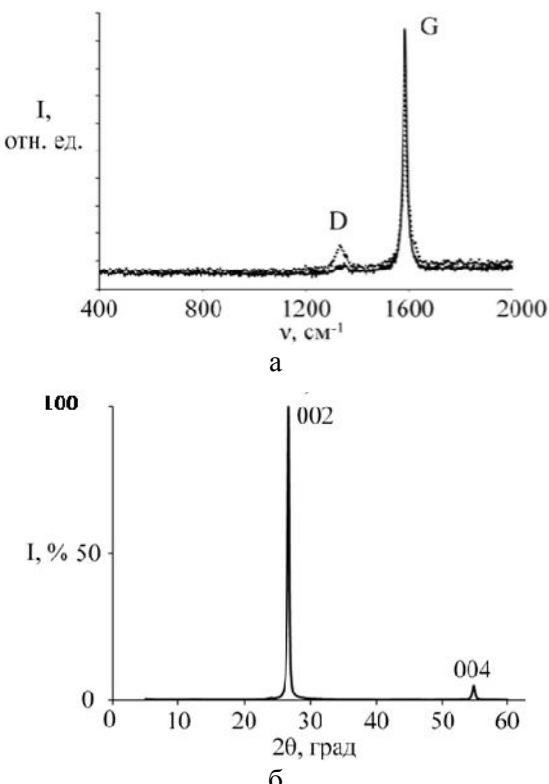


Рис. 2. а – Спектры комбинационного рассеяния химического пенографита (сплошная линия) и электрохимического пенографита (пунктирная линия), б – рентгенограмма электрохимического пенографита

Fig. 2. a – Raman spectra of chemical (solid line) and electrochemical (dotted line) expanded graphite, б – XRD pattern of electrochemical expanded graphite

Согласно классическим представлениям [8], по мере прессования пенографита, компакты переходят через две, так называемые, критические плотности. Первая из них (dc) отвечает появлению непрерывной проводящей сетки и, соответственно, появлению электропроводящих и теплопроводящих свойств, однако прочность такого компакта остается практически нулевой. При дальнейшем увеличении плотности частицы пенографита продолжают сближаться, число контактов между ними увеличивается. При достижении второго порогового значения плотности (dr) происходит механическое сцепление частиц, прочность материала начинает резко возрастать, модуль упругости Юнга приобретает значения, отличные от нуля.

Полученные в ходе работы значения критических плотностей находятся в хорошем согласии с литературными данными [8]. Также необходимо отметить явную корреляцию между dr и насыпной плотностью полученного пенографита.

В табл. 2 представлены значения температуропроводности, размеров кристаллитов и теплопроводности образцов ПГ при их критических плотностях и при плотности 60 кг/м³ в сравнении с данными для химически полученных образцов. Величина теплоемкости была выбрана равной 0,85 Дж/(гК) в соответствии с многочисленными литературными данными по теплоемкости графитов и пенографитовых материалов [2,3].

Таблица 2
Теплопроводящие свойства компактов пенографита
Table 2. Heat conducting properties of compacted expanded graphite

Название	Критическая плотность		Плотность 60 кг/м ³	
	α , мм ² /с	λ , Вт /(мК)	α , мм ² /с	λ , Вт /(мК)
ПГ_2 [4]	-	-	53,9	2,75
ПГ_600	22,1	0,85	21,4	1,09
ПГ_800	41,3	0,60	42,7	2,18
ПГ_1000	50,5	0,43	49,8	2,54

Увеличение теплопроводности электрохимического пенографита при переходе от ПГ_600 к ПГ_1000, по-видимому, объясняется уменьшением числа структурных дефектов за счет выгорания материала при повышении температуры вспенивания. Действительно, как известно из литературных данных, теплопроводящие свойства графита и графитовых материалов описываются преимущественно фононным механизмом распространения тепла. Согласно ему, потери тепла происходят за счет рассеяния на дефектах кристаллической решетки, а также за счет фонон-фононного взаимодействия. Последний фактор начинает преобладать только при высоких температурах измерения, чем объясняется понижение теплопроводности графита с повышением температуры [9]. При стандартных условиях преобладает первый фактор – большее количество структурных дефектов соответствует большему рассеянию на дефектах и соответственно меньшему значению теплопроводности.

Большое количество структурных дефектов в сочетании с низкими критическими плотностями в случае электрохимического пенографита позволяют получать компактированные материалы с довольно низкими значениями теплопроводности. Даже при температуре вспенивания 1000 °С теплопроводность электрохимических компактов остается ниже, чем для химического ПГ.

Таким образом, электрохимический подход к получению пенографита открывает широкие перспективы к понижению теплопроводности графитовых материалов (до 0,4 Вт/(мК)) и в перспективе позволит приблизиться по свойствам к углю

родным пенам, полученным классическим путем, при сохранении относительной простоты получения материала.

ВЫВОДЫ

Анодным окислением графита в 90% азотной кислоте синтезирован нитрат графита I ступени. Термической обработкой окисленного графита на его основе при 600-1000 °С получены образцы пенографита с насыпной плотностью до 1,2 кг/м³. Показано, что критическая плотность компактирования пенографита в механически-стабильный материал коррелирует с насыпной плотностью пенографита. Установлено, что независимо от температуры термической обработки теплопроводность электрохимических образцов ниже теплопроводности химических образцов пенографита. Показано, что повышение температуры вспенивания окисленного графита приводит к росту теплопроводности материалов с одинаковой плотностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России), в рамках мероприятия 1.3 (Соглашение о предоставлении субсидии с Минобрнауки России № 14.579.21.0028 от «05» июня 2014 г). Постановления Правительства России от 9 апреля 2010 г. N 218 “О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства”. Номер контракта № 02.G36.31.0006.

ЛИТЕРАТУРА

1. Inagaki M., Kang F., Toyoda M., Konno H. Advanced Materials Science and Engineering of Carbon. Elsevier Science. 2014. 440 p.
2. Bonnissel M., Luo L., Tondeur D. // Carbon. 2001. V. 39. P. 2151–2161.
3. Wang L.W., Metcalf S.J., Critoph R.E., Thorpe R., Tamainot-Telto Z. // Carbon. 2011. V. 49. P. 4812-4819.
4. Филимонов С.В., Сорокина Н.Е., Ященко Н.В., Малахово А.П., Авдеев В.В. // Неорг. Мат. 2013. Т. 49. Вып. 4. С. 352-358;
Filimonov S.V., Sorokina N.E., Yashchenko N.V., Malakhov A.P., Avdeev V.V. // Inorg. Mat. 2013. V. 49. N. 4. P. 340–346.
5. Сорокина Н.Е., Шорникова О.Н., Авдеев В.В. // Неорг. Мат. 2007. Т. 43. Вып. 8. С. 924-928;
Sorokina N.E., Shornikova O.N., Avdeev V.V. // Inorg. Mat. 2007. V. 23. N. 8. P. 822-826.
6. Metrot A., Tihli M. // Synth. Met. 1985. V. 12. P. 517–523.
7. Wang Y., Alsmeyer D.C., McCreery R.L. // Chem. Mater. 1990. V. 2. P. 557-563.
8. Celzard A., Schneider S., Mareche J.F. // Carbon. 2002. V. 40. P. 2185-2191.
9. Alofi A., Srivastava G.P. // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. P. 115421.

Кафедра химической технологии и новых материалов

О.А. Голубчиков, А.В. Ларионов, В.Е. Майзлиш, А.В. Балмасов

ФТАЛОЦИАНИНОВЫЕ МОДИФИКАТОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НИКЕЛИРОВАНИЯ

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

На примере тетрасульфокислоты фталоцианина, его кобальтового и никелевого комплексов, а также дисульфокислоты фталоцианина кобальта установлено, что водорастворимые фталоцианины, введенные в стандартный сернокислотный электролит никелирования при концентрациях от 10 до 50 мг/л, обеспечивают снижение шероховатости гальванического покрытия в 1,5 – 2,5 раза, причем, лиганд обладает эффектом блескообразователя.

Ключевые слова: электрохимическое никелирование, водорастворимые сульфофталоцианины

Процесс электрохимического никелирования является одним из наиболее распространенных в гальванотехнике [1]. Покрытия никелем и сплавами на его основе используются для повышения устойчивости деталей к коррозии и механическим воздействиям [2], блестящие покрытия применяют для декоративной отделки поверхности.

Для получения блестящих осадков никеля из сернокислых электролитов ранее использовали, в основном, соединения следующих классов: ненасыщенные спирты и гликоли, содержащие двойную и тройную связь, лактоны, сульфосоединения ароматического ряда, азотсодержащие гетероциклы, алкилзамещенные нитрилы и др. [1,3]. Есть основания полагать, что эффект блескообразования непосредственно связан с адсорбционной активностью того или иного соединения. При этом, несмотря на известную высокую адсорбционную активность фталоцианинов (Pc), в том числе водорастворимых [4], их способность влиять на качество гальванических осадков до сих пор не изучалась. В связи с этим в данной работе в качестве блескообразователей для растворов электрохимического никелирования исследованы тетра-4-сульфофталоцианин, его никелевый и кобальтовый комплексы и дисульфокислоту фталоцианината кобальта.

Тетра-4-сульфофталоцианин (H_2PcS_4) и его комплексы ($MPcS_4$) синтезированы по известным методикам [5] и очищали экстракцией примесей ацетоном в аппарате Сокслета в течение 3 ч. В работе также использовали техническую дисульфокислоту фталоцианината кобальта ($CoPcS_2$) производства ОАО «Заволжский химический завод им. М. В. Фрунзе», очищенную аналогичным способом. В качестве базового электролита использовали стандартный сернокислотный электролит (ГОСТ 9.305-84) состава: $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ – 200 г/л, H_3BO_3 – 30 г/л, $NaCl$ – 10 г/л. Никелиро-

вание проводили при 20 °C и плотности тока 1 А/дм². Толщину покрытия (l) варьировали в интервале от 3 до 12 мкм путем изменения продолжительности осаждения.

Рельеф поверхности никелевых покрытий исследовали методом атомно-силовой микроскопии на микроскопе Solver 47Pro фирмы NT-MDT. В качестве меры шероховатости поверхности использовали среднее арифметическое отклонение профиля R_a , которое измеряли с помощью профилометра модели 170622. Отражательную способность измеряли с помощью блескомера ФБ-2. Экспериментальные данные представлены в таблице.

Таблица
Зависимость шероховатости (R_a) и отражательной способности (ОС) никелевых покрытий от их толщины (l) и состава электролита

Table. The dependence of reflectance and roughness (R_a) of nickel deposits on its thickness and electrolyte composition

Фталоцианин, мг/л	l , мкм	R_a , нм	ОС, %	Фталоцианин, мг/л	l , мкм	R_a , нм	ОС, %
Стандартный электролит	3	280	39	Стандартный электролит + $NiPcS_4$, 50 мг/л	3	90	45
	6	330	28		6	110	38
	9	350	16		9	120	29
	12	380	5		12	120	18
Стандартный электролит + H_2PcS_4 , 10 мг/л	3	98	56	Стандартный электролит + $CoPcS_4$, 10 мг/л	3	100	40
	6	100	56		6	120	30
	9	110	57		9	120	16
	12	120	57		12	130	6
Стандартный электролит + H_2PcS_4 , 50 мг/л	3	80	62	Стандартный электролит + $CoPcS_2$, 50 мг/л	3	100	41
	6	100	64		6	110	31
	9	110	67		9	120	18
	12	110	68		12	120	8

Из данных таблицы следует, что введение в состав электролита крайне малых количеств фталоцианинового лиганда (10-50 мг/л) позволяет в 1,5-2,5 раза снизить уровень шероховатости покрытий, который незначительно увеличивается с

ростом толщины покрытия. В качестве примера на рис. 1 показано трехмерное изображение поверхности никелевых покрытий толщиной 6 мкм, полученных из стандартного электролита и электролита, содержащего добавку 10 мг/л H_2PcS_4 . На рис. 2 показано распределение кристаллитов никеля в зависимости от их размеров для покрытий, полученных из стандартного и модифицированного электролитов. Видно, во-первых, двухкратное уменьшение размеров кристаллитов, и во-вторых, увеличение однородности покрытия, полученного из электролита, содержащего H_2PcS_4 .

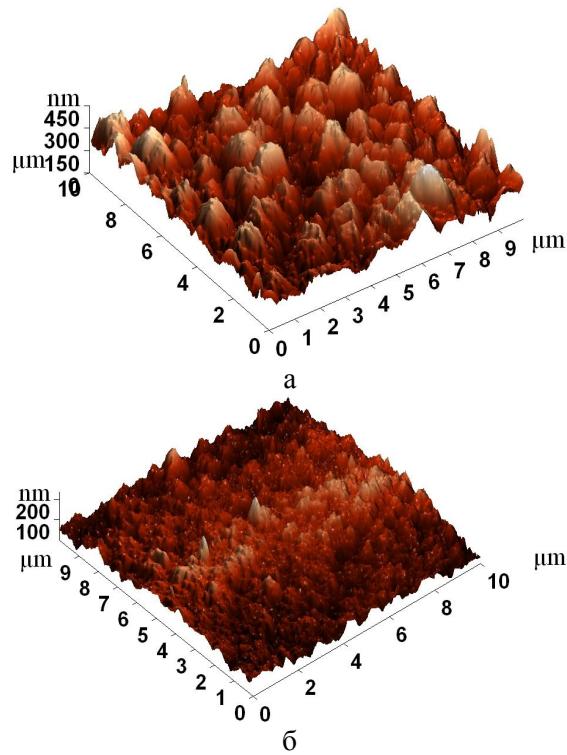


Рис. 1. Рельеф поверхности никелевых покрытий, полученных из стандартного электролита никелирования (а) и электролита с добавкой 10 мг/л H_2PcS_4 (б), толщина покрытия 6 мкм
Fig. 1. The surface relief of nickel coatings obtained from standard nickel-plating electrolyte (a) and electrolyte with the addition of 10 mg/l of H_2PcS_4 (b). The cover thickness is 6 μm

Все исследованные координационные соединения фталоцианинов также способствуют уменьшению высоты микронеровностей, однако несколько уступают в этом отношении фталоцианину.

H_2PcS_4 проявляет умеренный эффект блескообразователя, причем независимо от толщины гальванического покрытия. С увеличением концентрации H_2PcS_4 от 10 до 50 мг/л уровень блеска увеличивается на 6-10 %. Исследованные комплексы кобальта и никеля блескообразователями не являются.

Электролит, содержащий H_2PcS_4 , сохраняет стабильные характеристики, по крайней мере, в

течение месяца. Спектрофотометрические данные свидетельствуют о том, что, несмотря на весьма высокое содержание ионов никеля в электролите, реакция образования $NiPcS_4$ не идет.

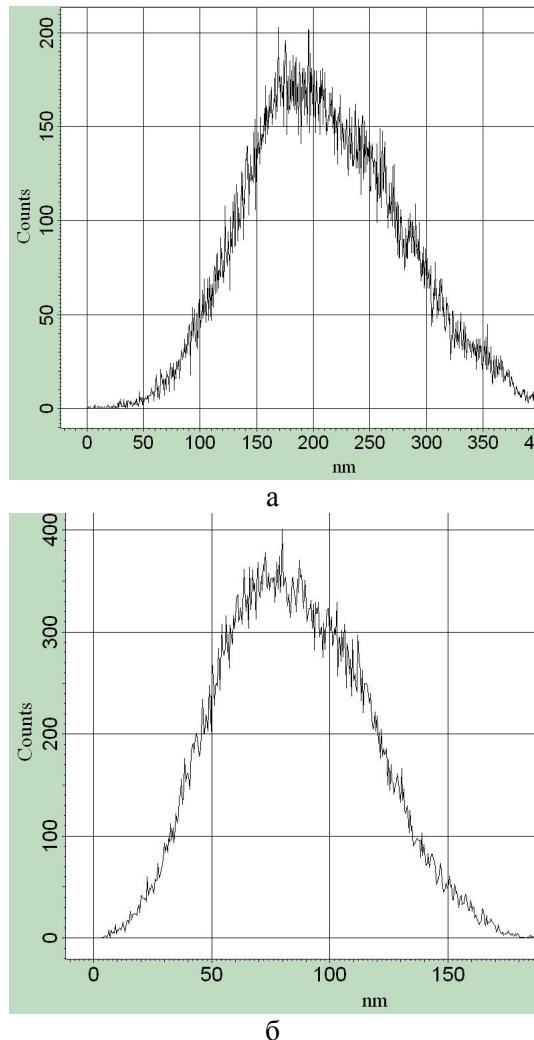


Рис. 2. Распределение по размерам кристаллитов на поверхности никелевых покрытий, полученных из стандартного электролита никелирования (а) и электролита с добавкой 10 мг/л H_2PcS_4 (б), толщина покрытия 6 мкм
Fig. 2. The distribution on sizes the crystallites on the nickel coating surface obtained from standard electrolyte of nickel-plating (a) and from electrolyte with the addition of 10 mg/l of H_2PcS_4 (b). The cover thickness is 6 μm

Таким образом, впервые показано, что тетрапиррольные лиганды при очень низких концентрациях обеспечивают блескообразующий эффект в процессе гальванического никелирования.

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда, соглашение № 14-23-00204 (синтез фталоцианинов) и в рамках выполнения госзаказа вузом (электрохимические исследования).

ЛИТЕРАТУРА

- Кудрявцев Н.Т. Электролитические покрытия металлами. М.: Химия. 1979. 352 с.;

- Kudryavtsev N.T.** Electrolytic covers with metals. M.: Khimiya. 1979. 352 p. (in Russian).
2. **Балмасов А.В., Шеканов Р.Ф., Донцов М.Г., Сонин А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 6. С.15 – 17;
 - Balmasov A.V., Shekhanov R. F., Dontsov M. G., Sonin A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. 48. N 6. P. 15 – 17 (in Russian).
 3. **Грилихес С.Я., Тихонов К.И.** Электролитические и химические покрытия. Теория и практика. Л.: Химия. 1990. 288 с.;
 - Grilikhes S.Ya., Tikhonov K.I. Electrolytic and chemical plating. Theory and practice. L: Khimiya. 1990. 288 p. (in Russian).
 4. **Борисенкова С.А., Гиренко Е.Г.** В кн. Успехи химии порфиринов. Т. 1. / Под ред. О. А. Голубчикова. СПбГУ. 1997. С. 212 – 222;
 - Borisenkova S.A., Girenko E.G. Advances in porphyrin chemistry. V. 1. Ed. Golubchikov. Sankt-Peterburg: NII Khimii SPbGU. 1997. 212 – 221 (in Russian).
 5. **Шапошников Г.П., Кулинич В.П., Майзлиш В.Е.** Модифицированные фталоцианины и их структурные аналоги. М.: Красанд. 2012. 480 с.;
 - Shaposhnikov G.P., Kulich V.P., Maiyzlish V.E. Modified phthalocyanines and its structure analogues. M.: Krasand. 2012. 480 p. (in Russian).

УДК 544.654.2

А.С. Солодов, М.С. Солодов, Е.С. Соболева, С.Г. Кошель

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРИСУТСТВИЯ ВОДЫ НА ПРОЦЕСС ХРОМИРОВАНИЯ ИЗ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: solodov2010@gmail.com, solodow.m@yandex.ru, es.soboleva@mail.ru, koshelsg@ystu.ru

Исследовано влияние содержания воды на электропроводность ионной жидкости на основе холин хлорида и хлорида хрома гексагидрата. Установлено влияние воды на характер поляризационных зависимостей процесса электроосаждения хрома. Исследованы свойства хромовых покрытий, полученных из ионной жидкости, содержащей трехвалентный хром.

Ключевые слова: хромирование, поляризационные исследования, электропроводность, ионная жидкость, вязкость

Ионные жидкости привлекли научный интерес лишь в последние десятилетия, и этот интерес продолжает расти огромными темпами. Примерно в 1995 г был введен термин "ионная жидкость" как расплавы органических солей с температурой плавления ниже 100 °C [1]. Кроме того было установлено, что достаточно легко происходит осаждение металла из ионных жидкостей, содержащих этот же металл в составе катиона. Это послужило тому, что широкий спектр металлов, сплавов металлов и полупроводников был электролитически осажден из ионных жидкостей [2].

Так как в настоящее время хромирование является одним из самых распространенных и востребованных процессов в гальваниотехнике, данный процесс привлекает большой интерес исследователей. Процесс осаждения хрома из ионной жидкости на основе холин хлорида впервые исследовал Эбботт [3-5]. Им была исследована ионная жидкость, состоящая из холин хлорида и

гексагидрата хлорида хрома (1:2 в мольном соотношении), из которой был получен бледно-голубой/серый аморфной осадок хрома [3]. При давлении LiCl в ионную жидкость им был получен нанокристаллический черный хром [4]. В более поздней работе [5] Эбботт описывает электроосаждение пленки твердого светлого хрома из той же ионной жидкости.

Цель работы заключалась в исследовании влияния содержания воды на свойства ионной жидкости состава 2ChCl:1CrCl₃, а также исследование свойств полученных при электроосаждении из ионной жидкости хромовых покрытий.

Исследования закономерностей электроосаждения хрома проводились в термостатированной трехэлектродной ячейке на потенциостате IPC-Pro. Рабочий и вспомогательный электроды были выполнены из платины. Площадь рабочего электрода составляла 0.1 см². Электродом сравнения являлся насыщенный хлоридсеребряный элек-

трод. Исследования электропроводности проводились с помощью кондуктометра типа ОК 102/1. Микротвердость покрытий измеряли микротвердомером ПМТ-3 согласно ГОСТ 9450-76 при нагрузке 100 г. Испытания на прочность сцепления покрытия с основой проводили методом нагрева согласно п. 5.9 ГОСТ 9.302-88. Количественный и качественный анализ хромового покрытия выполнен на спектрометре Оже PHI 660. Ионные жидкости готовили следующим образом: холин хлорид и хлорид хрома гексагидрат смешивали в мольном соотношении $2\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3$, после чего добавляли определенное количество воды, и при постоянном перемешивании при температуре 90-120 °C доводили до образования однородной массы.

На рис. 1 представлена температурная зависимость удельной электропроводности ионной жидкости $2\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3$ с разным содержанием H_2O . Из рисунка видно, что с увеличением содержания воды происходит возрастание удельной электропроводности ионной жидкости. При этом при переходе от безводной ионной жидкости $2\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3$ к 10% водному раствору наблюдается увеличение значения удельной электропроводности примерно в 5 раз. Кроме того следует отметить, что при разбавлении ионной жидкости водой происходит уменьшение ее вязкости, что, по-видимому, и приводит к увеличению диффузии и к большей диссоциации молекул холина хлорида на ионы, которые в основном и определяют электропроводность безводной ионной жидкости.

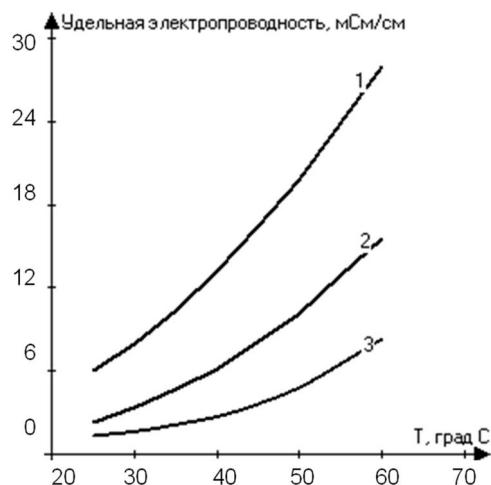


Рис. 1. Температурные зависимости удельной электропроводности ионной жидкости состава $2\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3$ с H_2O в количестве: 1 - 10%; 2 - 5%; 3 - 0%

Fig. 1. Temperature dependences of the conductivity of the ionic liquid of $2\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3$ composition with H_2O in an amount of: 1 - 10%; 2 - 5%; 3 - 0%

Также были проведены поляризационные исследования процесса электроосаждения хрома из ионной жидкости $2\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3$, разбавленной

водой. На рис. 2 представлены катодные поляризационные кривые, снятые при температуре 50 °C с разным массовым содержанием H_2O в ионной жидкости при скорости развертки потенциала 1 мВ/с в режиме IR-компенсации для учета омических потерь в электролите. Видно, что скорость катодного процесса возрастает и поляризация уменьшается, что связано с облегчением диффузионных процессов вызванным уменьшением вязкости ионной жидкости. При этом никаких существенных изменений в форме кривых не происходит, нет ни локальных минимумов, ни локальных максимумов. При этом стоит отметить, что как и в случае с электропроводностью, при разбавлении ионной жидкости 10% воды происходит увеличение скорости катодного процесса тоже примерно в 5 раз. Для описания строения двойного электрического слоя на поверхности электрода в ионной жидкости в присутствии воды применим эффект втягивания противоионов, описанного в статье [6]. В нашем случае, предположительно, на поверхности электрода адсорбируется вода за счет эффекта выталкивания из ионной жидкости. Второй слой образуют органические молекулы холина и втянутые ими противоионы $[\text{CrCl}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]^-$. При протекании тока наблюдается сначала разряд молекул воды с образованием водорода, обильное выделение которого наблюдается в первый момент. Образующийся водород является катализатором восстановления хрома на электроде. Кроме того на катоде и на аноде происходит разложение холина хлорида при потенциалах больше ±1 В.

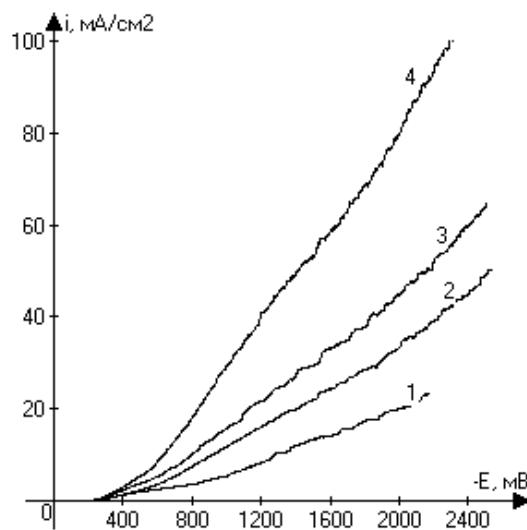


Рис. 2. Катодные поляризационные кривые, снятые на платине из ионной жидкости $2\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3$ при температуре 50 °C с разным массовым содержанием H_2O : 1 - 0%; 2 - 3%; 3 - 5%; 4 - 10%
Fig. 2. The cathode polarization curves obtained on platinum from the ionic liquid of $2\text{ChCl}:1\text{CrCl}_3$ at 50 °C with different mass content of H_2O : 1 - 0%; 2 - 3%; 3 - 5%; 4 - 10%

Для исследования свойств хромовых покрытий электроосаждение осуществляли на образцы из стали марки Ст3 с использованием платиновых анодов из ионной жидкости состава 2ChCl:1CrCl₃ (10 % масс. H₂O). Предварительная обработка образцов заключалась в механическом полировании, химическом обезжиривании и травлении в 4 М HCl. Процесс осаждения проводили при температуре 50 °C и при плотности тока в интервале 5-7 A/dm². Выход по току при этом составил 25%. Были проведены испытания на прочность сцепления покрытия с основой. Покрытия удовлетворяют требованиям ГОСТ 9.302-88. Микротвердость полученных покрытий находится в интервале от 600 до 800 HV. Также был определен качественный и количественный состав полученных хромовых покрытий с помощью спектрометра Оже. Содержания элементов в покрытиях лежат в узких интервалах, и имеют следующие значения ат. %: Cr – 78-80; C – 8-12; O – 10-12; Cl -1. Присутствие углерода в покрытии вызвано разложением холина хлорида при электролизе. На рис. 3 представлены возможные реакции разложения холина катиона на катоде[7].

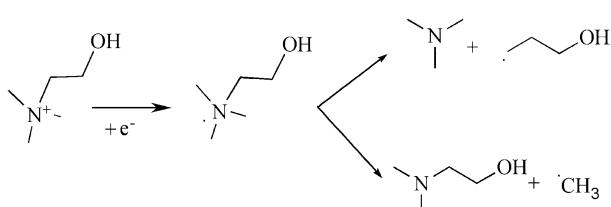


Рис. 3. Реакции разложения холина катиона на катоде
Fig. 3. Choline decomposition reactions on cathode

При этом стоит отметить, что в покрытии не наблюдается значимого содержания водорода, что свидетельствует об отсутствии наводораживания при электроосаждении хрома из ионной жидкости, содержащей воду, несмотря на значительную долю тока, идущего на разряд воды с выделением водорода.

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено влияние содержания воды на электропроводность ионной жидкости и на процесс электроосаждения хрома. Полученные результаты исследований говорят о благоприятном влиянии разбавления водой ионных жидкостей на основе холина хлорида. При этом данный электролит трехвалентного хромирования требует дальнейших исследований с целью повышения эксплуатационных характеристик для возможности его практического применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Castner E. W., Wishart J. F. // J. Chem.Phys. 2010. V. 132. N 12. P. 120901.
2. Endres F., MacFarlane D.R., Abbott A.P. Electrodeposition from Ionic Liquids. Wiley-VCH. 2008.
3. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L. // Chem. Eur. J. 2004. V. 10. P. 3769.
4. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Archer J., John C. // Trans. Inst. Met. Finish. 2004. V. 82. P. 14.
5. Abbott A.P., Ryder K.S., Konig U. // Trans. Inst. Met. Finish. 2008. V. 86. P. 196.
6. Солодов М.С., Солодов А.С., Карпов С.И. / Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 9. С. 30-34; Solodov M.S., Solodov A.S., Karpov S.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 9. P. 30-34 (in Russian).
7. Kroon M.C., Buijs W., Peters C.J. Witkamp G. // Green Chem. 2006. 8. 241–245.

Кафедра общей химической технологии и электрохимического производства

А.С. Солодов, М.С. Солодов, Е.С. Соболева, С.Г. Кошель

ИССЛЕДОВАНИЕ АНТИКОРРОЗИОННЫХ СВОЙСТВ ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ОСАЖДЕННЫХ ИЗ ИОННОЙ ЖИДКОСТИ

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: solodov2010@gmail.com, solodow.m@yandex.ru, es.soboleva@mail.ru, koshelsg@ystu.ru

Проведено поляризационное исследование антикоррозионных свойств хромовых покрытий, осажденных из ионной жидкости на основе холин хлорида и хлорида хрома гексагидрата. Определено влияние условий электроосаждения на коррозионные токи стали с хромовым покрытием. Установлено влияние дополнительной обработки хромовых покрытий на их антикоррозионные свойства.

Ключевые слова: хромирование, антикоррозионная защита, ток коррозии, ионная жидкость

В настоящее время актуальна проблема антикоррозионной защиты металлических конструкций, находящихся длительное время в эксплуатации, а также разработка более эффективных защитно-декоративных покрытий [1]. Кроме того известно, что гальваническое хромовое покрытие имеет широкое распространение, т.к. отличается высокой износстойкостью, твердостью, прочностью, химической и термической устойчивостью. Осажденный на поверхность блестящих медных и никелевых покрытий хром, несмотря на малую толщину слоя, значительно повышает их коррозионную стойкость и придает поверхности изделий красивый внешний вид [2]. В атмосферных условиях хром сохраняет цвет и блеск длительное время, благодаря образованию на его поверхности оксидной пленки, наличием которой объясняется высокая коррозионная стойкость хромовых покрытий [3].

В последнее время актуальным направлением исследований в гальванотехнике является разработка трехвалентных электролитов хромирования, позволяющих получать относительно тонкие хромовые покрытия. Основным направлением использования таких покрытий является защитно-декоративное. Нами был разработан электролит хромирования на основе ионной жидкости. Целью данной работы являлось исследование антикоррозионных свойств осажденных из ионной жидкости хромовых покрытий.

Для исследования антикоррозионных свойств хромовых покрытий электроосаждение осуществляли на образцы из стали марки Ст3 площадью 1 см² с использованием платиновых анодов из ионной жидкости состава 2ChCl:1CrCl₃ (10 % масс. H₂O). Предварительная обработка образцов заключалась в механическом полировании, химическом обезжиривании и травлении в 4 М HCl. Процесс осаждения проводили при темпера-

туре от 40 до 60 °C и при плотности тока от 4 до 14 А/дм². Толщина покрытий составляла 10 мкм.

Для того, чтобы улучшить коррозионную стойкость хромовых покрытий, полученных из ионной жидкости на основе холина, Эбботтом было предложено выполнять дополнительную стадию последующей обработки [4]. Обработка заключалась в анодной поляризации в растворе 0,1 М KNO₃ в течение 2 мин при потенциале 2 В. При этом происходит удаление из поверхностного слоя хлорид-ионов и пассивация железа в порах хромового покрытия.

Были проведены коррозионные исследования хромовых покрытий, полученных при разной температуре и плотности тока. Поляризационное исследование антикоррозионных свойств полученных хромовых покрытий проводили в трехэлектродной ячейке на потенциостате IPC-Pro в 3 % растворе NaCl. Вспомогательный электрод был выполнен из платины. Электродом сравнения являлся насыщенный хлоридсеребряный электрод.

Таблица
Результаты поляризационных исследований
Table. The results of polarization studies

	E _{кор} , мВ	i _{кор} , мА/см ²
Сталь Ст3	-500	0,3
Хром, 40°C	-447	0,25
Хром, 50°C	-375	0,12
Хром, 60°C	-468	0,2
Хром, 50°C, Обработка	-407	0,05

В таблице представлены значения потенциалов и токов коррозии хромовых покрытий, полученных при разной температуре, а также коррозионные данные образца после дополнительной обработки. Было установлено, что наилучшими антикоррозионными свойствами обладают покрытия, полученные при температуре 50 °C, при этом

также наблюдается наибольшее смещение потенциала в анодную область. Образцы, полученные при температуре 40 °C, менее блестящие, чем образцы, полученные при 50 и 60 °C, однако последние более пористые в связи с низким выходом по току, сильным выделением водорода в процессе электролиза и незначительным разложением холин катиона на катоде.

На рис. 1 представлены поляризационные исследования влияния температуры электролиза на коррозионную стойкость полученных хромовых покрытий. Установлено, что дополнительная обработка благоприятно влияет на коррозионную стойкость хромовых покрытий, полученных из ионной жидкости, при этом ток коррозии уменьшается примерно в 2 раза по сравнению с необработанным хромовым покрытием.

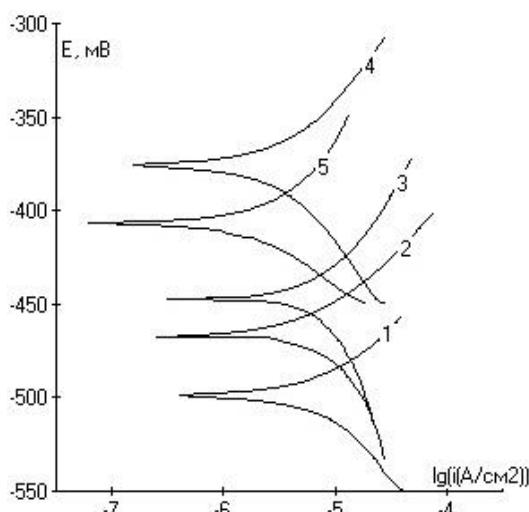


Рис. 1. Поляризационные кривые, снятые в 3% растворе NaCl при скорости развертки потенциала 1 мВ/с для стали с хромовыми покрытием, полученным из 2ChCl:1CrCl₃ (10 % масс. H₂O) при разных условиях: 1 - сталь Ст3; 2 - T=60 °C; 3 - T=40 °C; 4 - T=50 °C; 5 - T=50 °C и дополнительная обработка

Fig. 1. Polarization curves obtained in the 3% NaCl solution at the scan rate of 1 mV / s for the chromium-coated steel obtained from 2ChCl:1CrCl₃ (10% wt. H₂O) under various conditions: 1 - the St3 steel; 2 - T = 60 °C; 3 - T = 40 °C; 4 - T = 50 °C; 5 - T = 50 °C and additional processing

На рис. 2 представлены анодные кривые растворения хромовых покрытий и стали марки Ст3 в 3 % растворе NaCl от их потенциала коррозии при скорости развертки потенциала 10 мВ/с. Видно, что дополнительная обработка повышает поляризацию процесса растворения стали в порах хромового покрытия, затрудняя тем самым коррозионный процесс. Стоит также отметить, что положительный эффект связан большей частью с пассивацией железа в порах, чем с уменьшением содержания хлорид ионов в покрытии, так как известно, что пассивная пленка на хроме в хлорсодержащих средах разрушается и хром оказывается

нестоек в них. Таким образом, для повышения устойчивости хромовых покрытий в таких средах необходимо также дополнительное введение в состав покрытий легирующей добавки.

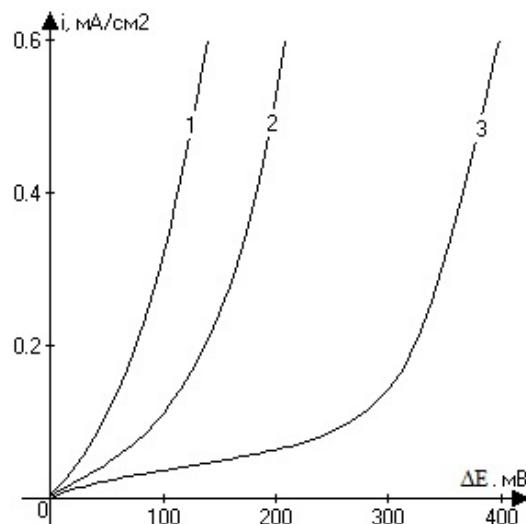


Рис. 2. Анодные кривые растворения, снятые в 3% растворе NaCl при скорости развертки 10 мВ/с для: 1 - сталь Ст3; 2 - хромовое покрытие; 3 - хромовое покрытие после дополнительной обработки

Fig. 2. Anodic dissolution curves obtained in the 3% NaCl solution at a scan rate of 10 mV/s: 1 - St3 steel; 2 - chromium-plated; 3 - chromium-plated after additional processing

Кроме того, было установлено влияние плотности тока в процессе электроосаждения хрома на его коррозионную стойкость. При высоких плотностях тока образуются пористые покрытия, обладающие плохими антикоррозионными свойствами. При этом при температуре 50-60 °C и при плотностях тока 5-8 A/dm² удается получать блестящие хромовые покрытия. Покрытия, полученные при T=50 °C и i=6 A/dm², в результате исследований показали самую лучшую коррозионную стойкость. Таким образом, данные условия электролиза можно считать оптимальными для получения тонких защитно-декоративных хромовых покрытий.

В результате проведенных исследований было установлено, что хромовые покрытия, полученные электроосаждением из ионной жидкости, после дополнительной обработке обладают хорошими антикоррозионными свойствами ($i_{kor}=1,8$ мА/см²). Полученные данные говорят о возможности получения защитно-декоративных покрытий, но при этом стоит отметить, что для практического применения необходима детальная технологическая проработка исследованной электролитной системы.

ЛИТЕРАТУРА

- Мжачих Е.И., Сухарева Л.В., Яковлев В.С., Вигдорович В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 2. С. 81- 84;

- Mzhachikh E.I., Sukhareva L.V., Yakovlev V.S., Vigdorovich V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 2. P.81-84 (in Russian).
2. Черкез М.Б., Богорад А.Я. Хромированиe. Л.: Машиностроение. 1978. 104 с.; Cherkez M.B., Bogorad A.Ya. Chromium-plating. L.: Mashinostroenie. 1978. 104 p. (in Russian).
3. Гальванические покрытия в машиностроении: Справочник. Т. 1. / Под ред. М.А. Шлугера. М.: Машиностроение. 1985. 240 с.; Electroplating in mechanical engineering Handbook. V. 1. Ed. M.A. Shluger. M.: Mashinostroenie. 1985. 240 p. (in Russian).
4. Abbott A.P., Capper G., Davies D.L., Rasheed R.K., Archer J. // Trans. Inst. Met. Finish. 2004. V. 82. P. 14.

Кафедра общей химической технологии и электрохимического производства

УДК 541.67

М.М. Сычев*, О.А. Черемисина**

ВЗАИМОСВЯЗЬ КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

(*Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),

**Санкт-Петербургский государственный экономический университет)

e-mail:msychov@yahoo.com

Исследована взаимосвязь кислотно-основных свойств поверхности керамических материалов с процессами структурообразования в полимерных композитах на их основе в сильно- и слабополярных полимерных связующих, а также с электрическими свойствами получаемых диэлектрических пленок. Для аппроксимации концентрационных зависимостей диэлектрической проницаемости пленок предложена модифицированная формула Лихтенекера.

Ключевые слова: поверхностные свойства, реологические свойства, сегнетоэлектрики, диэлектрическая проницаемость, композит

Полимерные композиты широко используются в технологиях печатной электроники (printed electronics) [1]. В частности, диэлектрические композиты используются при разработке, конденсаторов, пьезодатчиков, электролюминесцентных источников света, используемых для подсветки устройств различного назначения [2]. Поэтому важной задачей является разработка методов прогнозирования электрических характеристик композитов в зависимости от свойств компонентов.

Управление свойствами композитов возможно регулированием как объемных характеристик компонентов, так и межфазных процессов с участием поверхности твердого тела, которую можно представить как совокупность остова и активных центров различной природы [3], в том числе кислотно-основной. В работах [3-7] показано, что кислотно-основные взаимодействия поверхности твердого тела с полимерной матрицей существенно влияют на адгезию металл-полимер-

ных соединений, совместимость компонентов в неоргано-органических композиционных системах. В рассмотрении электрофизических характеристик полимерных композитов также установлена взаимосвязь кислотно-основных характеристик поверхности наполнителя с межфазными взаимодействиями в процессе их формирования и, соответственно, структурой и свойствами. В частности, в работах [8,9] установлена количественная взаимосвязь между содержанием кислотно-основных центров на поверхности наполнителя, вступающих во взаимодействие с полимерным связующим (цианэтиловый эфир поливинилового спирта), и величиной диэлектрической проницаемости композита. В настоящей статье этот подход применен к рассмотрению свойств композитов на основе полярного нитрильного каучука и неполярной акриловоамидной смолы.

Объектами исследования являлись композиты на основе бутадиен-нитрильных каучуков

(ГОСТ 7738-65) (диэлектрическая проницаемость ϵ равна 7,5) и акриловоамидной смолы АС (ТУ 6-02-101-90(1) ($\epsilon=2,5$), которые растворяли в бутилацетате или ацетоне. Наполнителями композитов – дисперсные сегнетоэлектрики BaTiO_3 (ТУ 09-3963-75) и керамические материалы на его основе ВС-1 (ГОСТ 20419-83), содержащий 89 масс% BaTiO_3 и дисперсные добавки (легирующие компоненты) CaZnO_3 , Nd_2O_3 , Nb_2O_5 , ZnO и MnCO_3 , а также керамический материал БЦН, представляющий собой твердый раствор титаната бария цирконата бария. Эти наполнители обладают близкими значениями диэлектрической проницаемости ($\epsilon \sim 1600$), однако различаются поверхностными свойствами, что позволяет установить влияние данного фактора на процессы структурообразования и на свойства композиций на основе в сильно- и слабополярных связующих. Распределение активных центров поверхности по донорно-акцепторным свойствам исследовали методом адсорбции кислотно-основных индикаторов с различными значениями показателя кислотности (pK_a) в интервале от -5 до 14 из водной среды [10]. Реологические исследования проводили на ротационном вискозиметре Реотест 2.

Диэлектрические характеристики полученных гибридных композитов исследовали в соответствии с ГОСТ 6433.4-71 на основе данных измерения емкости (с последующим расчетом диэлектрической проницаемости ϵ) их пленок толщиной ~50 мкм на алюминиевых подложках с использованием моста Е 8-4 (частота измерений 1 кГц).

Исследованы зависимости предельного напряжения сдвига τ_0 супензий на основе 10% р-ра СКН-40 и 25% р-ра АС в ацетоне от наполнения. Концентрации полимеров в растворах определяются технологическими требованиями по величине вязкости порядка 200 мПа·с. Супензии на основе растворов СКН-40 обладают большим значением τ_0 , что обусловлено наличием в системе более прочной структурной сетки макромолекул полимера (рис. 1). Супензии на основе БЦН существенно более структурированы.

На рис. 2 представлено распределение донорно-акцепторных центров на поверхности использованных керамик. Чистые поверхности сегнетокерамик ВС-1 и БЦН содержат большее количество активных центров qpK_a (особенно кислотных) по сравнению с BaTiO_3 , что связано с влиянием легирующих добавок (Zr, Nb, Ca), входящих в состав сегнетокерамик ВС-1 и БЦН, на состав функциональных групп на поверхности сегнетокерамики [11]. Выход на поверхность сегнетокерамик ВС-1 и БЦН части легирующих при-

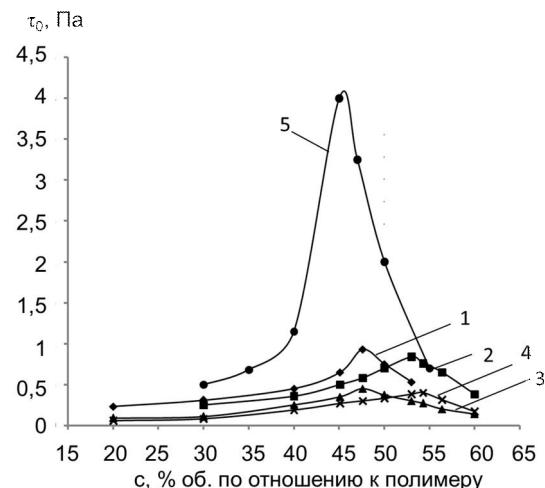


Рис. 1. Зависимости предельного напряжения сдвига супензий на основе растворов СКН-40 и акрилово-амидной смолы от наполнения ВС-1, BaTiO_3 и БЦН. 1 – BaTiO_3 -СКН-40; 2 – ВС-1-СКН-40; 3 – BaTiO_3 - АС; 4 – ВС-1-АС; 5 – БЦН -СКН-40

Fig. 1. Dependences of limiting shear stress of suspensions based on solutions of SKN-40 and acrylic-amide resin on the filling with ВС-1, BaTiO_3 and BTSN. 1 – BaTiO_3 -SKN-40; 2 – ВС-1-SKN-40; 3 – BaTiO_3 - АС; 4 – ВС-1-АС; 5 – BTSN-SKN-40

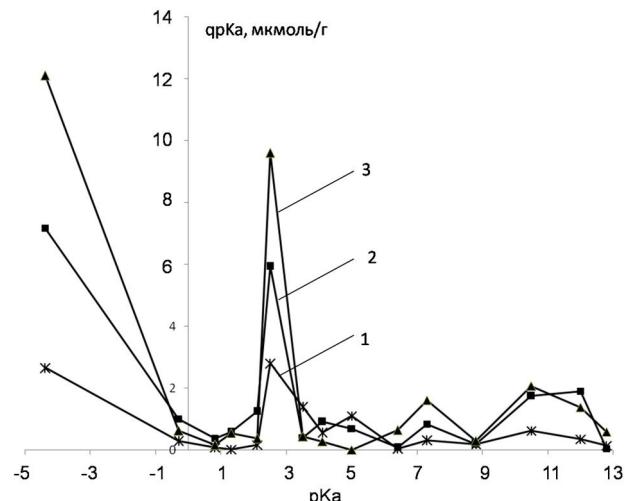


Рис. 2. Распределение кислотно-основных центров на поверхности керамик. 1 – BaTiO_3 ; 2 – ВС-1; 3 – БЦН
Fig. 2. Distribution of acid-base sites on the surface of ceramics.
1 – BaTiO_3 ; 2 – ВС-1; 3 – BTSN

месей снижает содержание титанольных групп, но не приводит к уменьшению концентрации бренстедовских кислотных центров (pK_a 2,5). Появление на поверхности сегнетокерамик ВС-1 и БЦН бренстедовских нейтральных центров (pK_a 7,3) может быть связано с образованием групп Zr-OH или Nb-OH. Очевидно, что появление основных бренстедовских центров (pK_a 10,5, pK_a 12) также связано с функциональными группами легирующих примесей. В целом поверхность керамик достаточно кислая, величины кислотности поверхности твердого вещества H_0 составляют 2,4 для титаната бария и 2,0 и 1,3 для ВС-1 и БЦН соответственно. Из рис. 2 следует, что наиболее актив-

ными центрами поверхности BaTiO_3 являются электронодонорные центры, льюисовские основные центры (ЛО) с pK_a -4,4, и бренстедовские кислотные центры (БК) pK_a 2,5. Для керамик картина сходная, что закономерно, учитывая то, что их основу также составляет титанат бария.

Поскольку для изготовления композитов использовали растворы в ацетоне, представляло интерес исследовать изменение спектров РЦА в результате контакта керамики с растворителем. Эксперименты свидетельствуют, что интенсивность спектров меняется мало, а характер распределения в целом сохраняется (рис. 3).

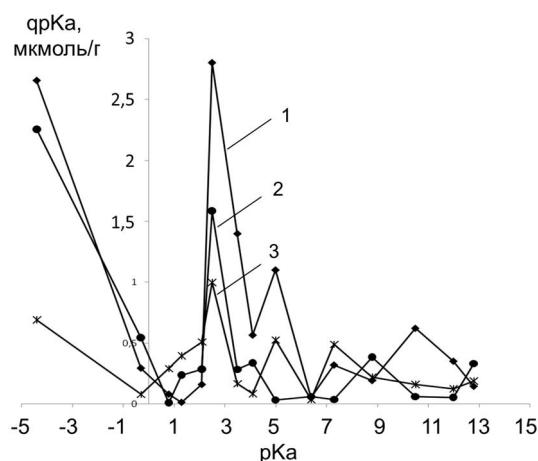


Рис. 3. Распределение кислотно-основных центров на поверхности титаната бария до и после обработки ацетоном и раствором каучука в ацетоне. 1— BaTiO_3 ; 2— BaTiO_3 после обработки ацетоном; 3— $\text{BaTiO}_3\text{-SKN-40}$

Fig. 3. The distribution of acid-base sites on the surface of barium titanate before and after treatment with acetone and the solution of rubber in acetone. 1— BaTiO_3 ; 2— BaTiO_3 after treatment with acetone; 3— $\text{BaTiO}_3\text{-SKN-40}$

После контакта с раствором полимера (СКН-40) распределение центров адсорбции всех трех наполнителей (BaTiO_3 , ВС-1 и БЦН) меняется более существенно — значительно снижается количество практически всех центров адсорбции, а их суммарное содержание уменьшается в 2...5 раз. Некоторое увеличение количества центров в области $-0,3\ldots 1,3$ и $5\ldots 7,3$ вероятно связано с тем, что эти центры принадлежат полимеру. Известно, что на поверхности бутадиен-нитрильных каучуков присутствуют льюисовские основные центры за счет π -связи в бутадиеновом звене и бренстедовские кислотные центры С-Н [12]. Нитрильная группа также должна образовывать льюисовские основные центры. На фоне снижения числа активных центров в других диапазонах pK_a , абсолютная величина снижения некоторых значительно больше по сравнению с остальными (в разы и на порядки). Для всех трех керамик это наблюдается для льюисовских основных центров с pK_a -4,4

и для бренстедовских кислотных центров в диапазоне величин pK_a 2,0...3,5. Можно полагать, что происходят донорно-акцепторные взаимодействия между неподеленной электронной парой центра керамики с pK_a -4,4 со свободной орбитальной атома водорода С-Н. И наоборот, водород бренстедовских кислотных центров на поверхности керамики может вступать в донорно-акцепторные взаимодействии с неподеленными электронными парами льюисовских основных центров каучука. Это подтверждается следующим экспериментом — если обработать поверхность титаната бария раствором каучука СКН-26 (содержание нитрильных групп 26%), то количество бренстедовских кислотных центров с pK_a 2,0...3,5 снижается на 1,6 мкмоль/г, а после обработки раствором СКН-40 (содержание нитрильных групп выше на 54%) — снижение составляет 2,7 мкмоль/г, т.е. на 69% больше. Поскольку при адсорбции макромолекул каучука экранируются не только те центры, по которым идет взаимодействие, но и близлежащие, снижается и количество остальных центров, но в меньшей степени.

Представляло интерес сопоставить данные межфазных взаимодействий наполнителей в композитах с электрическими свойствами композиционных пленок. Были изготовлены композиты на основе керамик и связующих АС и СКН-40 и исследованы концентрационные зависимости диэлектрической проницаемости. Поскольку связующее АС имеет низкую ϵ , то и проницаемость композитов на ее основе существенно ниже по сравнению с ϵ композитов на основе СКН-40 (рис. 4).

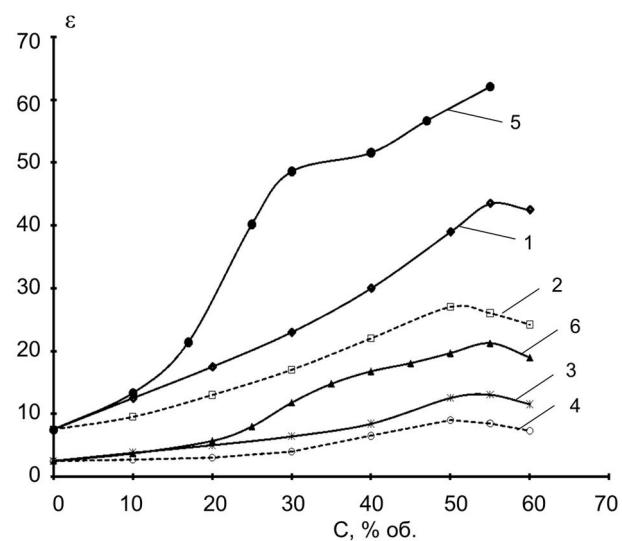


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости композитов от состава. 1—BC-1-SKN-40; 2— $\text{BaTiO}_3\text{-SKN-40}$; 3—BC-1-AC; 4— $\text{BaTiO}_3\text{-AC}$; 5—БЦН-SKN-40; 6—БЦН-AC

Fig. 4. The dependence of the dielectric constant of the composites on the composition. 1—BC-1-SKN-40; 2— $\text{BaTiO}_3\text{-SKN-40}$; 3—BC-1-AC; 4— $\text{BaTiO}_3\text{-AC}$; 5—БЦН-SKN-40; 6—БЦН-AC

В тоже время, при всех концентрациях ε композитов растет в ряду наполнителей $\text{BaTiO}_3 < \text{BC-1} < \text{БЦН}$. В таком же порядке для керамики возрастает суммарное содержание центров с рКа - 4,4 и 2,0...3,5 (далее обозначенное как Σ), по которым идет межфазное взаимодействие (рис. 2).

Для графического отображения вышеприведенных рассуждений, экспериментальные результаты рис. 4 были аппроксимированы формулой Лихтенекера, которая хорошо подходит для подобных систем [13]:

$$\varepsilon^k = \varphi_1 \varepsilon_1^k + \varphi_2 \varepsilon_2^k, \quad (1)$$

где $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ – диэлектрические проницаемости компонентов, наполнителя и полимера соответственно, φ_1, φ_2 – их объемные доли; k – параметр, учитывающий структуру композита, зависящую от интенсивности межфазных взаимодействий. Для аппроксимации брали часть зависимостей на рис. 4 до точки перегиба, соответствующей критической объемной концентрации пигмента, т.е. максимально достижимому наполнению, при котором сохраняется сплошность композита. Аппроксимация получается с высокими коэффициентами корреляции (0,95~0,99). При этом чем выше значение параметра k из формулы Лихтенекера, тем выше значение диэлектрической проницаемости композита при данном наполнении данной керамикой. Как следует из рис. 5, величина k закономерно растет с увеличением суммарного содержания льюисовских основных и бренстедовских кислотных центров, ответственных за межфазное взаимодействие. Из данных рисунка следует, что в композициях на основе СКН-40 возрастание диэлектрической проницаемости с ростом содержания любого из наполнителей происходит быстрее по сравнению с композициями на основе АС. Поскольку каучук СКН-40 имеет более высокую молекулярную массу и большое число полярных групп, в его растворах за счет межмолекулярных взаимодействий существует более прочная структурная сетка макромолекул полимера, что подтверждается реологическими данными (рис. 1). Это обеспечивает большую структурированность композиций на основе СКН-40 и более высокое значение диэлектрической проницаемости.

Таким образом, в пределах изучаемых диапазонов существует линейная взаимосвязь коэффициента k формулы Лихтенекера, характеризующего структуру композита и отражающего скорость возрастания диэлектрической проницаемости с ростом наполнения, т.е. относящегося к электрическим свойствам, и параметра Σ , отражающего интенсивность межфазных взаимодействий и определяемого по измерениям кислотно-

основных свойств наполнителя. Аналогичная линейная взаимосвязь указанных параметров наблюдалась и для композитов титанат бария – цианоэтиловый эфир поливинилового спирта в работе [3], где было предложено формулу (1) модифицировать следующим образом:

$$\varepsilon^{a+b*\Sigma} = \varphi_1 \varepsilon_1^{a+b*\Sigma} + \varphi_2 \varepsilon_2^{a+b*\Sigma}, \quad (2)$$

где a и b – коэффициенты линейных аппроксимаций данных на рис. 5. Обе линии на рисунке при нулевом значении абсциссы сходятся в одной точке, т.е. в отсутствие на поверхности активных центров, ответственных за межфазное взаимодействие, различия в ходе зависимостей диэлектрической проницаемости композитов от содержания наполнителей для СКН-40 и АС должны исчезать, т.к. пропадает влияние кислотно-основных межфазных взаимодействий на структуру и свойства композита.

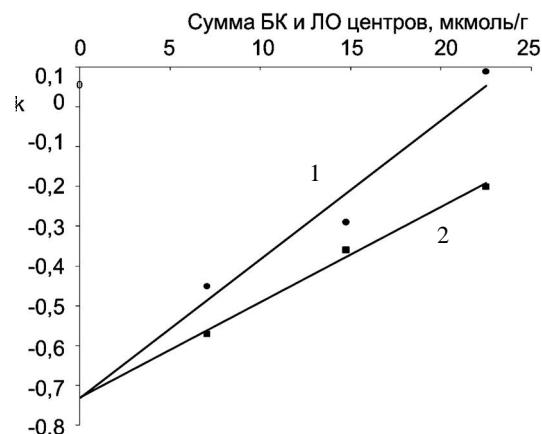


Рис. 5. Зависимость параметра k в формуле Лихтенекера от свойств поверхности наполнителей. 1- k СКН; 2- k АС

Fig. 5. The dependence of the k parameter in the Lihteneker's formula on the surface properties of fillers. 1 – k SKN; 2 – k AR

Адекватность предложенного подхода таким образом доказана на примере набора полимеров и наполнителей в широких диапазонах влияющего и зависимого параметра.

Необходимо отметить, что кроме более высокой ε композиты на основе БЦН и ВС-1 имеют и более высокие значения критической объемной концентрации наполнителя, 55%, по сравнению с 50% для композитов на основе титаната бария. Для композитов на основе АС прослеживаются аналогичные закономерности взаимосвязи свойств поверхности наполнителей с величинами критической объемной концентрации пигмента и k , т.к. в своем составе акриловоамидная смола также содержит льюисовские основные центры сформированные C=O группами и бренстедовские кислотные центры сформированные свободной орбиталью атома водорода.

Таким образом, увеличение содержания на поверхности наполнителя количества центров, по которым происходит кислотно-основное взаимодействие, способствует улучшению смачивания полимером наполнителя, повышению величин критической объемной концентрации пигмента и диэлектрической проницаемости композитов.

ВЫВОДЫ

Изучены кислотно-основные свойства поверхности титаната бария и керамики ВС-1 и БЦН на его основе, а также их изменения в результате контакта керамики с растворителем и с раствором каучука СКН-40 и смолы АС. Установлены активные центры, по которым происходит наиболее интенсивное взаимодействие полимер – поверхность сегнетоэлектрика.

Прослежена количественная взаимосвязь между кислотно-основными свойствами поверхности твердотельного компонента и электрофизическими свойствами (диэлектрическая проницаемость) композитов на его основе.

Показана применимость для изученных систем модифицированной формулы Лихтенеккера, позволяющей прогнозировать диэлектрическую проницаемость композита в зависимости от кислотно-основных характеристик поверхности наполнителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cho S., Lee J., Hyun J., Paik K. // Materials Science and Engineering: B. 2004. V. 110. N 3. P. 233-322.
2. Черемисина О.А., Сычев М.М., Сиротинкин Н.В., Свирилова Т.Л., Попов В.В. // ЖПХ. 2013. Т. 86. № 4. С. 630-634;
Cheremisina O.A., Sychyov M.M., Sirotinkin N.V., Sviridova T.L., Popov V.V. // Rus. J. App. Chem. 2013. V. 86. N 4. P. 587-601.
3. Sychyov M., Syrkov A., Nakanishi Y., Hara K., Kominami H., Mimura H. // Smart nanocomposites. 2013. V. 4. N 2. P. 51-57.
4. Старостина И.А., Бурданова Е.В., Кустовский В.Я. // Высокомолекулярные соединения. Серия С. 2007. Т. 49. № 3. С. 139-144;
Starostina I.A., Burdanova E.V., Kustovskiy V.Ya. // Vysokomolekulnye soedineniya. Ser. C. 2007. V. 49. N 3. P. 139-144 (in Russian).
5. Старостина И.А., Стоянов О.В., Гарипов Р.М. // Лакокрасочные материалы и их применение. 2007. № 5. С. 32-34;
Starostina I.A., Stoyanov O.V., Garipov R.M. // Lakokraschne materialy i ikh primenie. 2007. N 5. C. 32-34 (in Russian)
6. Степин С.Н., Богатов Ф.Р., Светлаков Н.В. // ЖПХ. 1991. Т. 64. № 10. С. 2107-2110;
Stepin C.N., Bogatov F.R., Svetlakov N.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1991. V. 64. N 10. P. 2107-2110 (in Russian)
7. Рязанов М.А. // ЖФХ. Серия А. 2008. Т. 82. № 10. С. 630-634;
Ryazanov M.A. // Zhurn. Fizich. Khimii. Ser. A. 2008. V. 82. N 10. P. 630-634 (in Russian)
8. Алексеев С.А., Корсаков В.Г., Сычев М.М. // ЖФХ. Серия А. 2006. Т. 80. № 4. С. 1200-1204;
Alekseev S.A., Korsakov V.G., Sychyov M.M. // Zhurn. Fizich. Khimii. Ser. A. 2006. V. 80. N 4. P. 1200-1204 (in Russian).
9. Myakin S.V., Korsakov V.G., Panova T.I., E.A. Sosnov, Fomchenkova, Yu.C., Sychov M.M., Shilova O.A. // Glass Physics and Chemistry. 2011. V. 37. N 6. P. 624-628.
10. Черемисина О.А., Сычев М.М., Мякин С.В., Корсаков В.Г., Попов В.В., Арсютанов Н.Ю. // ЖФХ. 2002. Т. 76. № 9. С 1625-1628;
Cheremisina O.A., Sychyov M.M., Myakin S.V., Korsakov V.G., Popov V.V., Artsutanov N.Yu. // Russ. J. Phys. Chem. 2002. V. 76. N 9. P. 1472-1476.
11. Sychyov M.M., Zakharova N.V., Myakin S.V. // Ceramics International. 2013. V. 39. N 6. P. 6821-6826.
12. Баранова Н.В., Пашина Л.А., Косточки А.В. // Вестник Казанск. технолог. ун-та. 2012. № 15. С. 172;
Baranova N.V., Pashina L.A., Kostochko A.V. // Vestnik Kazan.Tekhnolog.Univers. 2012. N 15. P. 172. (in Russian)
13. Chao F, Guozheng L, Kong W, Zhang Z, Wang J. // 2008. V. 60. N 1. P. 129-136.

Кафедра теоретических основ материаловедения

П.Б. Разговоров, Р.С. Нагорнов, М.П. Разговорова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ГОЛУБОЙ ГЛИНЫ ДЛЯ ВЫДЕЛЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ ВЕЩЕСТВ ИЗ ЛЬНЯНОГО МАСЛА

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

Показана возможность использования голубой глины различного состава для выделения примесных биологически активных ингредиентов из льняного масла при стандартных условиях. Состав природного сорбента, особенно наличие каолинита, положительно сказывается на извлечении ценных жирных кислот, в частности, ω -3, из маслосодержащих сред.

Ключевые слова: голубая глина, льняное масло, кислотное число, перекисное число, цветное число

ВВЕДЕНИЕ

Для эффективного выделения примесных веществ из льняного масла целесообразно использовать модифицированные алюмосиликатные сорбенты [1], например, каолиновую (белую) глину [2,3], которую вводят в масло в виде порошка или гранул, полученных после дополнительного экструдирования [4]. Техника использования с аналогичной целью природных сорбентов принципиально не отличается от порошкового способа введения и разделения фаз: после контакта алюмосиликатного материала с маслом при заданной температуре в течение определенного времени осуществляют процедуру фильтрации [5]. Достижаемый при этом положительный эффект, вероятно, может быть связан с присутствием в смеси Т-Ж протонов породообразующих минералов – кварца и/или каолинита [6,7], однако он требует дополнительных экспериментальных подтверждений. В этой связи принципиальный интерес с точки зрения возможного выделения примесных биологически активных веществ (БАВ) из льняного масла представляет относительно недефицитная голубая глина, основными породообразующими материалами которых обычно являются монтмориллонит, входящий в состав типовых отбеливающих материалов для растительных масел – бентонитов, а также кварц (SiO_2), с примесями гидромусковита и сапонита.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использованы материалы ООО «ПолиСервис-М» и ООО НПФ «МедикоМед» (Москва), имеющие различный состав, исследованный нами на приборе ДРОН-2.0 с использованием CuK_{α} -излучения.

Дифрактограмма природной голубой глины ООО «ПолиСервис-М» представлена на рис. 1. В условиях малоуглового рассеяния (диапазон 3–8°, рефлексы 2Θ в области 2.94°, 3.42° и 7.12° –

основной рефлекс) удается идентифицировать фракцию основного породообразующего материала для голубой глины ООО «ПолиСервис-М» – монтмориллонит. Соответственно, дифрактограмма для материала природной голубой глины ООО НПФ «МедикоМед» представлена на рис. 2. По сравнению с природной голубой глиной ООО «ПолиСервис-М», богатой монтмориллонитом, голубая глина ООО НПФ «МедикоМед» содержит больше кварца (рефлексы при 26.6° и 20.86°) и включает значительно больше каолинита: при $2\Theta = 12.34^\circ$ на рис. 2 рефлекс выражен явно – в отличие от такового на рис. 1. С другой стороны, взамен рефлекса гидромусковита (гидрослюды) в глине ООО «ПолиСервис-М» (угол 2Θ в области 31°) в материале ООО НПФ «МедикоМед» того же цвета более выражен рефлекс мусковита ($2\Theta=8.86$). Гидрослюды представляют собой минералы из групп алюмосиликатов слоистой структуры, содержащей добавочную воду и, возможно, оксоний-катион вида H_3O^+ . Следует отметить, что гидрослюда является продуктом стадийного перехода различных видов слюд (смектитов) в каолинит и монтмориллонит и относительно бедна катионами металлов в прослойках.

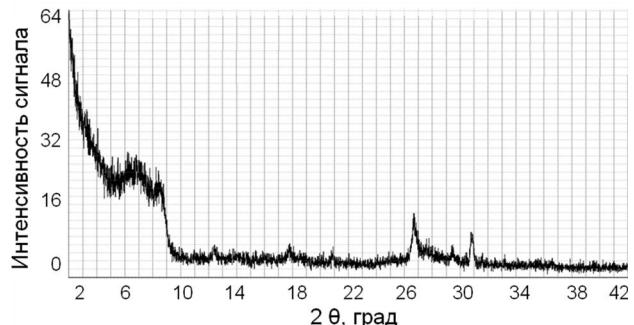


Рис. 1. Дифрактограмма образца природной голубой глины ООО «ПолиСервис-М»

Fig. 1. X-ray pattern of natural blue clay of OOO «POLYSERVICE M»

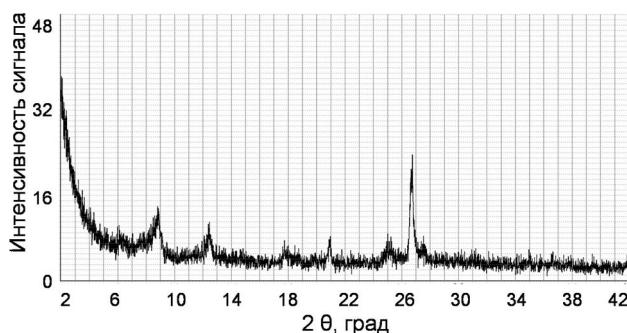


Рис. 2. Дифрактограмма образца голубой глины ООО НПФ «МедикоМед»
Fig. 2. X-ray pattern of blue clay sample of OOO NPF «MedikoMed»

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходное кислотное число (к.ч.) льняного масла, не обработанного сорбентом, составляет 2,73 мг КОН/г масла. После введения природной голубой глины ООО НПФ «МедикоМед» в количестве 0,5 – 3,0 % от массы масла, как видно из табл. 1, таковое снижается. Пересчитав на концентрацию свободных жирных кислот (СЖК) масла (основная жирная кислота ω-3 – линоленовая) в единицы «моль/л» строили кривые выделения кислых биологически активных веществ льняного масла (преимущественно – линоленовой кислоты, приблизительно 60 %). Эти результаты представлены на рис. 3.

Таблица 1

Изменение кислотного числа льняного масла при обработке голубой глиной ООО НПФ «МедикоМед» при комнатной температуре

Table 1. Changing the acid number of linseed oil at treatment with blue clay of OOO NPF "MedikoMed" at room temperature

Содержание голубой глины в масле, %	Кислотное число масла, мг КОН/г, после обработки в течение, ч		
	1	3	5
0,5	2,63	2,52	2,40
1,0	2,58	2,36	2,27
3,0	2,55	2,31	2,26

Как видно из рис. 3, наиболее активно процесс выделения кислых биологически активных веществ из льняного масла происходит в течение первых 3 ч обработки масла вышеуказанной голубой глиной при комнатной температуре и умеренной интенсивности перемешивания твердой и жидкой фаз ($80 - 120 \text{ мин}^{-1}$). Этот этап – эффективная сорбция – обозначен на рис. 3 цифрой I. Затем, по истечении 3 ч обработки льняного масла голубой глиной, наступает этап II – стабилизация адсорбционного процесса; при этом можно определить максимальную адсорбцию свободных жирных кислот при конкретных условиях

эксперимента. Следует отметить, что повышение концентрации сорбента в масле – с 1 до 3 % – является экономически нецелесообразным, т.к. эффект при этом достигается незначительный: выделяется 14,6 и 16,7 % СЖК соответственно. Оптимальный расход сорбента находится на уровне 5,0 – 9,4 г/л масла (соответственно от 0,5 до 1,0 % по массе); при этом удается выделить 0,21 – 0,30 г СЖК/г голубой глины (в пересчете на ω-3-линоленовую кислоту).

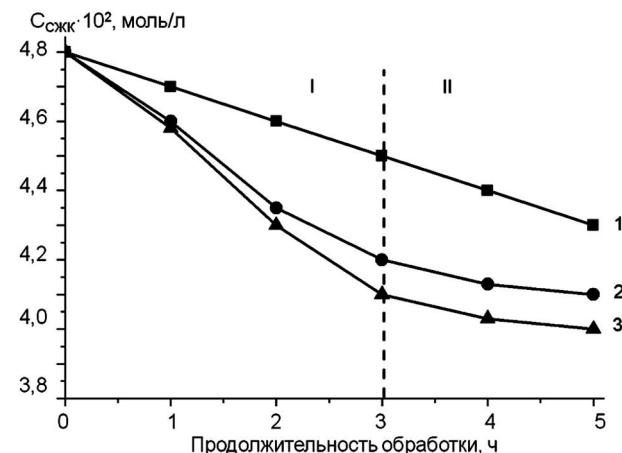


Рис. 3. Кривые выделения свободных жирных кислот из льняного масла на голубой глине ООО НПФ «МедикоМед» при комнатной температуре: 1 – 0,50 %, 2 – 1,00 %, 3 – 3,00 %
Fig. 3. Curves of free fatty acids extraction from linseed oil on a blue clay of NPF "MedikoMed" at room temperature: 1 – 0,50 %, 2 – 1,00 %, 3 – 3,00 %

Таблица 2

Изменение перекисного числа льняного масла (п.ч. = 5,1 ммоль $\frac{1}{2} \text{O}_2/\text{kg}$) в ходе обработке голубой глиной ООО НПФ «МедикоМед» при комнатной температуре

Table 2. Changing the peroxide number of linseed oil (5,1 mmol $\frac{1}{2} \text{O}_2/\text{kg}$) during processing with blue clay of NPF «MedikoMed» at room temperature

Содержание голубой глины в масле, %	Перекисное число масла, ммоль $\frac{1}{2} \text{O}_2/\text{kg}$, после обработки в течение, ч		
	1	3	5
0,5	5,3	5,4	6,2
1,0	6,8	6,9	6,8
3,0	3,6	4,0	5,2

Изменения перекисного числа (п.ч.) льняного масла при обработке материалом ООО НПФ «МедикоМед» при комнатной температуре в пересчете на миллимоли атомарного кислорода представлены в табл. 2.

Согласно данным, представленным в табл. 2, несмотря на некоторое увеличение перекисного числа при обработке масла природным сорбентом в количестве 0,5 – 3,0 %, остается возможность использования его в качестве безопасного для

здоровья объекта. Повышение п.ч., вероятно, следует связывать с проведением процесса обработки в резервуаре с доступом кислорода и частичным окислением линоленовой кислоты.

Анализ рис. 4, в отличие от динамики выделения жирных кислот во времени обработки голубой глиной льняного масла, указывает на то, что повышение концентрации сорбента в маслосодержащей среде гораздо сильнее влияет на извлечение пигментирующих и красящих биологически активных веществ (БАВ) льняного масла – каротиноидов, хлорофиллов и ксантофиллов. Если небольшое повышение расхода сорбента – с 9 до 19 г/л масла – приводит к незначительному снижению цветного числа масла (на 1,5 %), то с последующим ростом концентрации голубой глины в системе (до 28 г/л масла) эффект выделения красящих и пигментирующих биологически активных веществ значительно усиливается – с 74 до 66 мг $J_2/100$ мл, что отвечает степени комплексного выделения каротиноидов, хлорофиллов и ксантофиллов порядка 10,8 %.

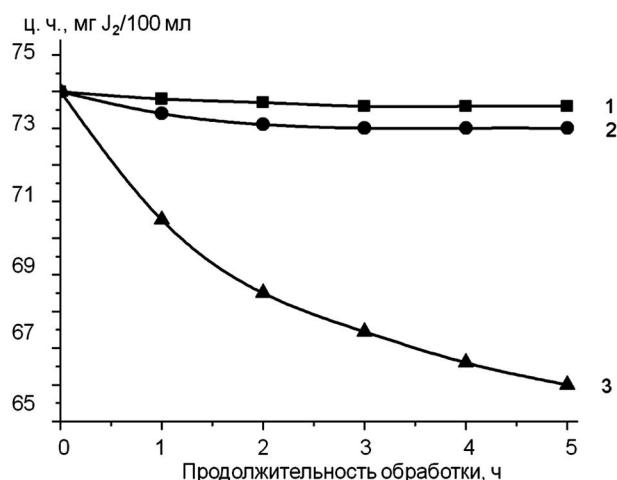


Рис. 4. Кривые выделения каротеноидов, хлорофиллов, ксантофиллов из льняного масла на голубой глине ООО НПФ «МедикоМед» при комнатной температуре: 1 – 0,50 %, 2 – 1,00 %, 3 – 3,00 %

Fig. 4. Curves of carotenoids, chlorophylls and xanthophylls extraction from linseed oil on the blue clay of NPF "MedikoMed" at room temperature: 1 – 0,50 %, 2 – 1,00 %, 3 – 3,00 %

pH 1 %-й водной дисперсии для голубой глины ООО «ПолиСервис-М» значительно выше (9,1) по сравнению с глиной для ООО НПФ «МедикоМед» (5,8), что вызвано высоким содержанием щелочных катионов во фракции монтмориллонита. В материале ООО НПФ «МедикоМед» присутствие амфотерного кремния и алюминия в кварце (SiO_2) и каолините ($\text{SiO}_2 \cdot 2 \text{Al}_2\text{O}_3$) объясняет смещение водородного показателя дисперсии в область нейтральных сред. Такая картина должна сказываться и на сорбционных свойствах голубых

глин, особенно в отношении кислых примесных ингредиентов льняного масла. Несмотря на то, что голубая глина ООО «ПолиСервис-М» имеет выраженный щелочногидроксильный характер (за счет повышенного содержания монтмориллонита), в присутствии 3 % материала ООО НПФ «МедикоМед» удается выделить СЖК из льняного масла даже несколько больше. Это, на наш взгляд, может быть связано с присутствием в его составе в большем количестве каолинита, характеризуемого наличием разноименных зарядов на базальных и боковых гранях [8]. Кварц (SiO_2), отличающийся высоким совершенством структуры, также может проявлять повышенную сорбционную активность в отношении кислых ингредиентов масла. С другой стороны, из табл. 3 следует, что введение в льняное масло глины ООО «ПолиСервис-М» с обедненными промежуточными катионными слоями (примесь гидромусковита), несмотря на наличие монтмориллонитовой составляющей, слабо отражается на отбеливающих свойствах материала: эффект снижения цветного числа (п.ч.), как видно из табл. 3, в явной степени не зафиксирован, что, в свою очередь, можно объяснить и невысокой температурой обработки (20 °C). Аналогичный эффект наблюдается и в отношении перекисного числа льняного масла.

Таблица 3

Изменение перекисного (п.ч.) и цветного чисел (п.ч.) в ходе обработки льняного масла голубой глиной ООО «ПолиСервис-М» (3 мас. %)

Table 3. Change of peroxide and color numbers during processing of linseed oil with a blue clay of OOO «POLYSERVICE M» (3 wt. %)

Показатель	Продолжительность обработки масла, ч			
	исходное	1	3	5
П.ч., ммоль $\frac{1}{2}\text{O}_2/\text{кг}$	5,5	5,8	5,7	5,7
Ц.ч., мг $J_2/100$ г	74	74	73	72

Таким образом, показано, что присутствие каолинита в составе природного алюмосиликатного сорбента положительно сказывается, в первую очередь, на извлечении примесных жирных кислот из льняного масла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Захаров О.Н., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 65-69;
Prokofiev V.Yu., Razgovorov P.B., Zakharov O.N., Ilyin A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 7. P. 65-69 (in Russian).
2. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Ильин А.П., Шушкина Е.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 56-59;

- Prokofiev V.Yu., Razgovernov P.B., Smirnov K.V., Ilyin A.P., Shushkina E.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 6. P. 56-59 (in Russian).
3. Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Прокофьев В.Ю., Смирнов К.В. // Химия растительного сырья. 2007. № 4. С. 111-116;
 - Razgovernov P.B., Sitanov S.V., Prokofiev V.Yu., Smirnov K.V. // Khimiya rastitelnogo syriya. 2007. N 4. P. 111-116 (in Russian).
 4. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Смирнов К.В., Шушкина Е.А., Ильин А.П. // Стекло и керамика. 2007. № 8. С. 29-32;
 - Prokofiev V.Yu., Razgovernov P.B., Smirnov K.V., Shushkina E.A., Ilyin A.P. // Steklo i keramika. 2007. N 8. P. 29-32 (in Russian).
 5. Разговоров П.Б., Ситанов С.В., Козлов В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 1. С. 34-37;
 - Razgovernov P.B., Sitanov S.V., Kozlov V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 45. N 1. P. 34-37 (in Russian).
 6. Hable M., Barlow P.J. // J. Amer. Oil Chem. Soc. 1992. V. 69. N 4. P. 379-383.
 7. Разговоров П.Б. Научные основы создания композиционных материалов из технических и природных силикатов. Автореф. дис. ... д.т.н. ИГХТУ. 2008. 32 с.; Razgovernov P.B. Scientific bases of creation of the composite materials from technical and natural silicates. Extended abstract of dissertation for doctor degree on technical scienses. Ivanovo. ISUCT. 2008. 32 p. (in Russian).
 8. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б. // Химия растительного сырья. 2010. № 2. С. 159-164;
 - Prokofiev V.Yu., Razgovernov P.B. // Khimiya rastitelnogo syriya. 2010. N 2. P. 159-164 (in Russian).

Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии

УДК 541.6

М.Б. Бегиева

ПОЛИМЕРЫ И СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ N,N-ДИАЛЛИЛАМИНОЭТАНОВОЙ КИСЛОТЫ

(Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова)
e-mail: bsk@kbsu.ru

Обсуждены условия синтеза нового мономера – N,N-диаллиламиноэтановой кислоты. Реакцией радикальной полимеризации получен новый полимер поли-N,N-диаллиламиноэтановая кислота. Радикальной сополимеризацией N,N-диаллиламиноэтановой кислоты с винилацетатом в водной среде и водно-органической среде (смеси метанол-вода в соотношении 70:30 мол. %) получены сополимеры статистического характера. Установлено, что винилацетат обладает большей реакционной способностью по сравнению с N,N-диаллиламиноэтановой кислотой. Исследованы кинетические закономерности реакций и установлена структура сополимера.

Ключевые слова: радикальная полимеризация, полимер, мономер, мономер N,N-диаллиламиноэтановой кислоты, поли- N,N-диаллиламиноэтановая кислота, сополимер, сополимеризация, кинетика

Азотсодержащие синтетические полиэлектролиты диаллильной природы играют важную роль в науке, технике, медицине, и могут быть использованы в качестве коагулянтов, структураторов почв, для очистки сточных вод. Поэтому расширение ассортимента полиэлектролитов диаллильной природы, которые обладали бы комплексом ценных свойств – регулируемым гидрофильтро-гидрофобным балансом, кислотно-основными свойствами, и биологической активностью,

является весьма актуальной задачей. Исследованию реакции радикальной полимеризации мономеров диаллильной природы посвящен целый ряд работ [1-12]. Это обусловлено особенностью полимеризационных процессов диаллильных мономеров, в частности, циклонейным механизмом роста цепи при полимеризации.

Впервые образование полимеров с циклонейной структурой на основе мономеров диаллильной природы было показано Батлером и его

сотрудниками [13-22]. Механизм циклополимеризации Батлер объяснял наличием в цепи актов внутри- и межмолекулярного присоединения, обусловленных электронным взаимодействием между двумя двойными связями в молекуле диаллиламина. В работах [4-8] было показано, что скорость полимеризации диаллиламина и его производных заметно повышается в комплексообразующих и кислых средах, превращаясь в соответствующих растворах в кватернизованную форму. При этом деградационная передача цепи на мономер частично трансформируется в эффективную передачу.

Интерес исследователей к синтезу полимеров на основе диаллиламина и его производных обусловлен возможностью введения в структуру диаллиламина функциональных групп, что открывает широкие возможности для химической модификации полимеров. Из литературы известно, что незначительные добавки аллиловых и диаллиловых соединений к другим мономерам способствуют получению полимеров, обладающих улучшенными физико-механическими свойствами, например устойчивостью к абразивному воздействию, хемо-, фото- и термостойкостью [23,24].

В связи с этим целью работы являлось исследование особенностей процессов получения высокомолекулярных водорастворимых полимеров и сополимеров с регулируемым кислотно-основным и гидрофильно-гидрофобным балансом на основе мономера, производного диаллиламина введением в структуру диаллиламина карбоксильной группы -COOH и N-алкильного заместителя различной длины. В настоящей работе приведены результаты исследований радикальной полимеризации N,N-диаллиламиноэтановой кислоты (ДААУК) и сополимеризации винилацетата (ВА) с ДААУК в среде растворителей различной природы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В экспериментах использовали реагенты отечественного производства.

Глицин ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ – аминоуксусная кислота, аминоэтановая кислота), Mr=75 г/моль, $T_{\text{пл}}=262^{\circ}\text{C}$ с разложением [25]. Использовали химически чистое вещество «х.ч.».

Хлористый аллил сушили над хлористым кальцием, а затем перегоняли над CaCl_2 , $T_{\text{кип. хлористого аллила}}=45^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20}=1,4100$.

Инициатор – персульфат аммония (ПСА) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, продукт квалификации «ч.д.а.», перекристаллизовали из бидистиллированной воды, сушили в вакууме до постоянного веса.

Винилацетат (M_1) квалификации «х.ч.» очищали от стабилизатора четырехкратной про-

мывкой 7%-ным водным раствором NaOH , промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли. Для сополимеризации использовали фракцию с $T_{\text{кип. }}=73^{\circ}\text{C}$, $n_D^{20}=1,3958$.

N,N-диаллиламиноэтановую кислоту (ДААУК) получали алкилированием α -аминоэтановой кислоты хлористым (бромистым) аллилом по методике [26].

Поли-N,N-диаллиламиноэтановую кислоту получали в водном растворе реакцией радикальной полимеризации N,N-диаллиламиноэтановой кислоты в присутствии радикального инициатора персульфата аммония (ПСА) по методике [27]. Сополимеризацию ВА с ДААУК проводили в присутствии ПСА по методике [28].

Спектры ^{13}C ЯМР регистрировались на спектрометре WP-80 фирмы «Брукер» с рабочей частотой на ядрах ^{13}C 10.115 МГц. при температуре $35\text{--}40^{\circ}\text{C}$. В качестве стандарта использовали внешний эталон. Химические сдвиги ^{13}C ЯМР приведены в δ -шкале и определялись относительно внешнего стандарта по формуле:

$$\delta_{\text{ТМС}}=\delta + 49,5 \text{ м.д.}$$

Точность измерения химических сдвигов составила $\pm 0,03$ м.д.

ИК-спектры регистрировались на Specord M-82 в области 4000-400 cm^{-1} . Тонко измельченный образец полимера смешивался с порошком KBr и прессовался под большим давлением в прозрачные тонкие диски. Толщина прессуемого диска 1 мм, диаметр 12 мм, пропускание 95%.

Значения характеристической вязкости поли-N,N-диаллиламиноэтановой кислоты были определены вискозиметрическим методом в 0,1н растворе NaCl при 25°C . Молекулярные массы определяли по формуле Марка-Куна-Хаувинка:

$$[\eta]=1,12 \cdot 10^{-4} M^{0,82}$$

Коэффициенты K и α были определены для 1н раствора NaCl при 25°C [29].

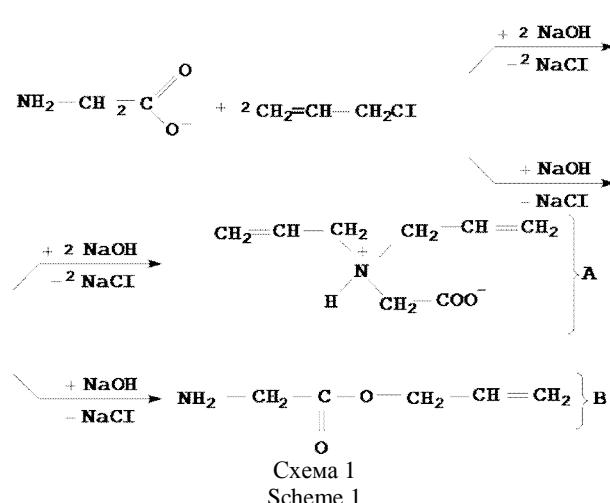
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Синтез и исследование структуры N,N-диаллиламиноэтановой кислоты. Из литературы известно, что достаточно сложно получать алкилированные α -аминокислоты. В работе [30] авторами было показано, что основные и кислые аминокислоты не реагируют с бромистым аллилом и не образуют продукты замещения. Затруднения, связанные с проведением алкилирования α -аминокислот, по-видимому, связаны с тем, что α -аминокислоты являются амфотерными (биполярными) соединениями и отвечают общей формуле – $\text{H}_3\text{N}^+ \text{-CH(R)-COO}^-$, для алкилирования α -аминокислоты ее необходимо перевести в анионную форму.

форму. В водном растворе в зависимости от pH среды молекула принимает формы:



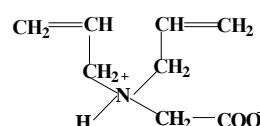
Для синтеза N,N-диаллиламиноэтановой кислоты (ДААУК) – мономера диаллильной природы, в молекуле которой содержались бы функциональные группы как положительно, так и отрицательно заряженные, нами проводилась реакция алкилирования α -аминоэтановой кислоты хлористым аллилом.(схема 1):



При алкилировании α -аминокислоты теоретически возможно получение продуктов по схеме (A) – алкилирование по аминогруппе и по схеме (B) – с образованием сложного эфира.

Идентификацию образующегося продукта, проводили сравнением полос поглощения характеристических групп ИК-спектров. В аминокислоте присутствуют две функциональные группы $-\text{NH}_2$ и $-\text{COO}^-$, для которых характерны полосы поглощения в области 3100–3400 cm^{-1} для ассоциированной группы NH_2 ; и в области 1725–1680 cm^{-1} для карбоксильной группы $-\text{COO}^-$.

В случае протекания реакции по схеме (A) и получения N,N-диаллиламиноэтановой кислоты



аналитическим сигналом, служащим подтверждением реакции алкилирования, является наличие в спектре интенсивной полосы поглощения в области 1620 cm^{-1} , что характерно для присутствия $\text{C}=\text{C}$ -группы. Не наблюдается полоса поглощения в области 1750–1735 cm^{-1} , что свидетельствует об отсутствии сложноэфирной $-\text{COO}^-$ группы, и присутствует интенсивная полоса поглощения в области 1485 cm^{-1} характерная для деформационных колебаний N^+R_3 -группы. Структура углеродного скелета синтезированного мономера N,N-диаллиламиноэтановой кислоты подтверждена ^{13}C ЯМР спектроскопией (рис. 1, табл. 1), данные которого согласуются с результатами ИК-спектроскопии.

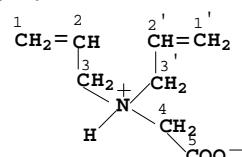


Таблица 1
Данные ^{13}C -ЯМР спектроскопии в D_2O N,N-диаллиламиноэтановой кислоты
Table 1. Data of ^{13}C -NMR spectroscopy of N,N-diallyl-aminoethane acid in D_2O

Образец	^{13}C или ^{6}C	^{3}C	^{4}C или ^{4}C	^{1}C	^{2}C	^{5}C или ^{5}C	^{7}C или ^{7}C
ДААУК	-	58.76	58.27	122.12	135.76	180.47	-

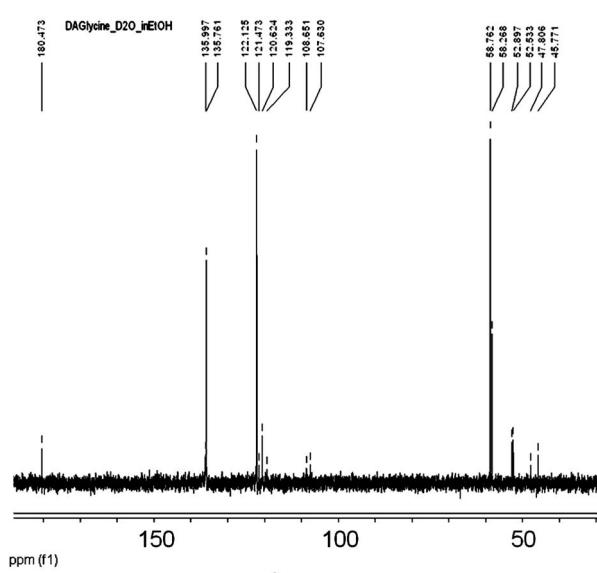


Рис. 1. ^{13}C -ЯМР N,N-диаллиламиноэтановой кислоты
Fig. 1. ^{13}C -NMR of N,N - dialylaminoethane acid

Основные спектральные характеристики сигналов различных групп протонов исследованного вещества суммированы в табл. 3, а ЯМР спектры мономера представлены на рис. 3.

Ниже приведены структуры исходной аминокислоты и ожидаемых диаллильных производных (без учета возможного положения протона у азота, а не у карбоксильной группы).

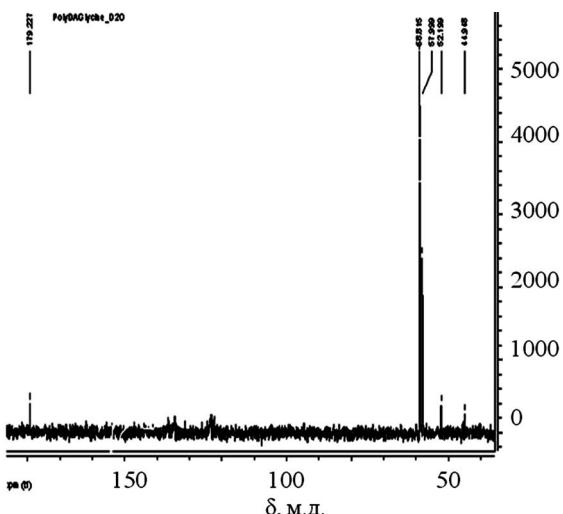


Рис. 2. ЯМР ^{13}C -спектр поли- N,N – диаллиламиноэтановой кислоты

Fig. 2. ^{13}C -NMR of poly- N,N - diallylaminoethane acid

Таким образом, из анализа ИК спектра можно делать вывод о протекании реакции алкилирования по аминогруппе с получением диаллильного мономера в протонированной форме.

2. Исследование реакции полимеризации N,N –диаллиламиноэтановой кислоты. Радикальную полимеризацию N,N –диаллиламиноэтановой кислоты осуществляли в водных растворах в присутствии радикальных инициаторов.

Таблица 2

Результаты реакции радикальной полимеризации N,N –диаллиламиноэтановой кислоты

Table 2. Reaction results of radical polymerization of N,N - diallylaminoethane acid

Мономер, [M]=2 моль/л	Инициатор [I]= $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л	Среда полимеризации	Температура, °C	Выход, %	Привед. вязкость (η привед.) дл/г
ДААУК	[ПСА]	Вода	60	56	0,25
	[ПСА]	Вода	75	68,3	0,35
	[ПСА]	Водно-спиртовая	60	45	0,10
	[ПСА]	Водно-спиртовая	75	51	0,12
	[ПБ] (перекись бензоила)	Водно-спиртовая	75	35,5	0,098

Проведение реакции полимеризации без инициаторов радикального характера показало, что реакция практически не протекает. Данный факт свидетельствует об отсутствии катионной полимеризации. Результаты полимеризации в присутствии радикальных инициаторов представлены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, наиболее высокие значения приведенной вязкости получили в водном растворе в присутствии в качестве инициатора ПСА при температуре 75°C.

Реакция радикальной полимеризации поли- N,N –диаллиламиноэтановой кислоты протекает по схеме 2:

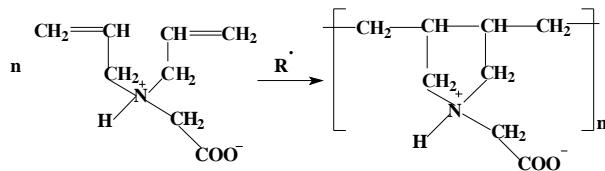


Схема 2
Scheme 2

Структура синтезированной поли- N,N –диаллиламиноэтановой кислоты установлена на основе данных элементного анализа и ^{13}C –ЯМР спектра (рис. 2). Данные ^{13}C –ЯМР спектроскопии в D_2O приведены в табл. 3.

Таблица 3

Данные ^{13}C –ЯМР спектроскопии в D_2O поли- N,N –диаллиламиноэтановой кислоты

Table 3. Data of ^{13}C -NMR spectroscopy of poly- N,N - diallylaminoethane acid in D_2O

Группа атомов углерода	Сигналы, δ м.д.
- $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ - (3,4) для поли-ДААУК	41.9
⁺ $\text{N}-\text{CH}_2$ - (2,5)	58.3
- COO^-	180.47

В отличие от ранее исследованных мономеров диаллильной природы мы предполагаем, что в молекуле N,N –диаллиламиноэтановой кислоты присутствует $-\text{COO}^-$ группа, которая будет оттягивать на себя электронную плотность, в результате чего, α -подвижный атом Н при аллильной группе будет фиксированным, конкурентная способность отрыва подвижного атома водорода будет уменьшаться, за счет чего и вклад деградационной передачи цепи на мономер уменьшится, повышая эффективную передачу цепи на мономер.

Из литературы известно, что величина относительной активности мономеров в реакциях радикальной сополимеризации зависит от природы растворителя [31,32]. В связи с этим сополимеризацию ВА с ДААУК изучали в среде растворителей различной природы: водно-органической среде (в смеси метанол-вода в соотношении 70:30 мол. %), в водной среде (в присут-

ствии эмульгатора) в присутствии радикального инициатора ПСА. Результаты реакции приведены в табл. 4. Как видно из табл. 4 при проведении реакции радикальной сополимеризации в водно-органической среде сополимеры были получены с очень низкими значениями молекулярных масс (ММ), при проведении сополимеризации в водной среде были получены сополимеры с более высокими значениями молекулярных масс, что, вероятно, связано с плохой растворимостью ДААУК в органической среде. Кинетику процесса изучали на начальных степенях превращения ($q < 5\%$) гравиметрическим методом. При достижении нужной степени конверсии реакцию прерывали охлаждением и последующим переосаждением из реакционной среды в ацетон, затем полученный сополимер промывали серным эфиром. Очищенные сополимеры сушили в вакууме при $45-50^{\circ}\text{C}$ до постоянного веса. Состав сополимеров определяли по результатам элементного анализа. Значения эффективных констант сополимеризации рассчитывали на начальных степенях превращения методом Файемана и Росса [33].

Таблица 4
Результаты сополимеризации ВА с ДААУК в водно-органической и в водной среде в присутствии $[\text{ПСА}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, при $t = 65^{\circ}\text{C}$

Table 4. Results of copolymerization of VA with DAAUK in an aqueous-organic and aqueous medium in the presence of $[\text{PSA}] = 1 \cdot 10^{-2}$ mol / l at $t = 65^{\circ}\text{C}$

Среда	Соотношение сомономеров ВА : ДААУК, мол. долях	[η], дл/г 0.5 н NaCl	среда	[η], дл/г 0.5 н NaCl
Метанол:вода 70:30	1:0	0.45* 1.29**	вода	0.45* 1.29**
	0.9:0.1	0.25		0.88
	0.7:0.3	0.14		0.79
	0.5:0.5	0.10		0.77
	0.3:0.7	0.08		0.43
	0.1:0.9	0.07		0.321
	0:1	0.07		0.25

Примечание: *в дихлорэтане при $t = 25^{\circ}\text{C}$; **в хлороформе при $t = 25^{\circ}\text{C}$

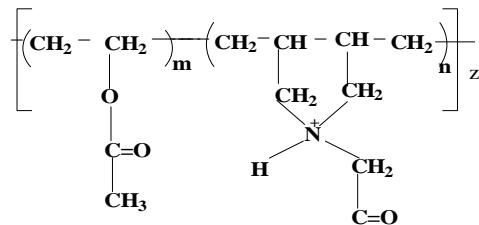
Note: *in dichloroethane at $t = 25^{\circ}\text{C}$; **in chloroform at $t = 25^{\circ}\text{C}$

Значения эффективных констант сополимеризации (табл. 2) свидетельствуют о том, что мономер M_1 (ВА) активнее мономера M_2 (ДААУК) при взаимодействии с обоими полимерными радикалами. Низкие значения величины произведения $r_1 r_2$ свидетельствуют о предпочтительной склонности к чередованию сомономерных звеньев в макроцепи. Значения констант сополимеризации ВА С ДААУК в водной среде в присутствии

$[\text{ПСА}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, при $t = 65^{\circ}\text{C}$ при степени конверсии ($q < 5\%$)

Среда	r_1	r_2	$r_1 r_2$	r_1 / r_2
водная	1.3 ± 0.0087	0.423 ± 0.001	0.55	3.07

На рис. 3 видно, что сополимеры, полученные в водной среде, имеют статистическое распределение звеньев в макромолекуле следующей структуры:



где $0.1 \leq m \leq 0.9$; $0.1 \leq n \leq 0.9$; $z = 100-312$

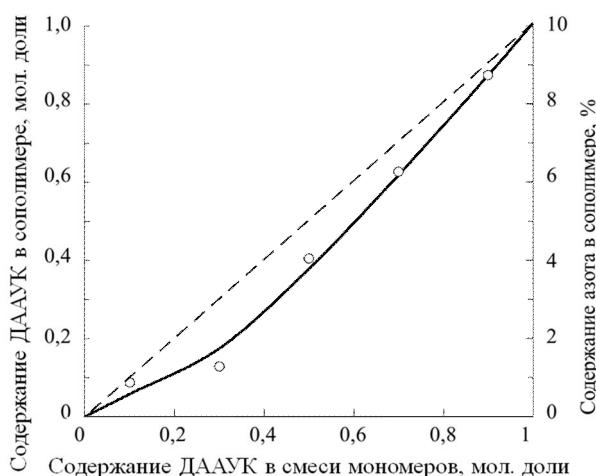


Рис. 3. Зависимость состава сополимера от состава исходной мономерной смеси ВА:ДААУК. $[\text{ПСА}] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $t = 65^{\circ}\text{C}$

Fig. 3. The dependence of the copolymer composition on the composition of the initial monomer mixture of VA: DAAUK. $[\text{PSA}] = 1 \cdot 10^{-2}$ mol / l, $t = 65^{\circ}\text{C}$

Полученные данные согласуются с литературными [34], так как виниловые мономеры значительно более активные, чем аллиловые при радикальной полимеризации. На рис. 4 представлена зависимость начальной скорости сополимеризации в системе ВА-ДААУК (M_2) от состава исходной смеси мономеров. Как видно из рис. 4 при добавлении небольшого количества ДААУК к ВА скорость реакции равномерно убывает, что свидетельствует о низкой активности радикалов ДААУК. Высокоактивные радикалы ВА, реагируя с мономером ДААУК, превращаются в концевые малоактивные радикалы ДААУК. Взаимодействие растущих радикалов, которые оканчиваются звеном ДААУК и оказывают ингибирующее воздействие на полимеризацию ВА. В результате кинетических исследований установлено, что при сополимеризации ВА с ДААУК в водной среде в при-

существии эмульгатора ($[ПСА] = 0.5 \cdot 10^{-3} - 1.0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) порядок реакции по инициатору равен 0.5, что указывает на бимолекулярный обрыв растущих цепей.

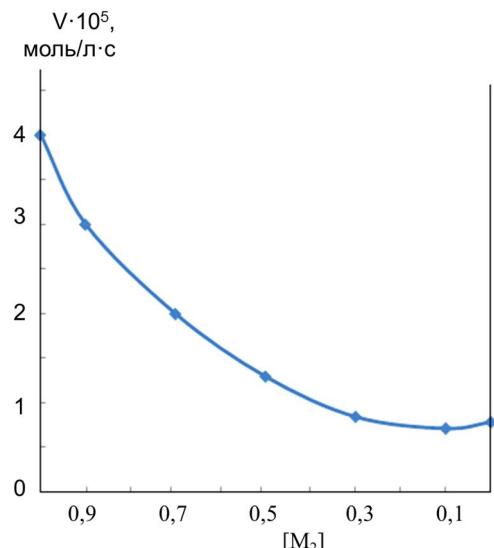


Рис. 4. Зависимость скорости начальной скорости сополимеризации в системе ВА-ДААУК $[M_2]$ от состава исходной смеси мономеров в водной среде в присутствии $[ПСА] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, при $t = 65^\circ\text{C}$, $[M_1 + M_2] = 2$ моль/л·с

Fig. 4. The dependence of the initial rate of the copolymerization of BA-DAAUK $[M_2]$ on the composition of the starting mixture of monomers in an aqueous medium in the presence of $[ПСА] = 1 \cdot 10^{-2}$ mol / l at $t = 65^\circ\text{C}$, $[M_1 + M_2] = 2$ mol/l-s

Порядок реакции по мономеру (по сумме мономеров при их эквимольном соотношении сомономеров $[M_1 + M_2] = 1.5 - 3.5$ моль/л) был определен равным 1.2, что является несколько завышенным значением.

Методом ^{13}C -ЯМР установлено, что ДААУК вступает в реакцию сополимеризации с ВА с участием обеих двойных связей через внутримолекулярную циклизацию с формированием пирролидиневых циклов в макроцепи, что согласуется с литературными данными, характерными для гомополимеризации четвертичных аммониевых соединений диаллильной природы [35,36], в частности для ДААУК $>\text{CH}-\text{CH}< - 40.0$ м.д.; $^4\text{N}-\text{CH}_3 - 51.6$ м.д.; $^4\text{N}-\text{CH}_2(2,5) - 63.6$ м.д.

Сополимеры ВА с ДААУК представляют собой вещества светло-желтого цвета, хорошо растворимые в воде, не растворимые в ТГФ, диоксане, ацетоне, серном эфире. При проведении реакции сополимеризации при $t=80^\circ\text{C}$, повышение мольной доли ВА в смеси сомономеров выше 0.5 моль приводит к образованию сшитых сополимеров.

Таким образом, реакция радикальной сополимеризации винилацетата с N,N-диаллиламиноэтановой кислотой протекает с образованием сополимеров со статистическим распределени-

ем сомономерных звеньев в макроцепи, при этом винилацетат является более активным мономером. Молекулы N,N-диаллиламиноэтановой кислоты вступают в реакцию сополимеризации с участием двойных связей через внутримолекулярную циклизацию с образованием пирролидиновых структур в макроцепи.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В.А., Топчиев Д.А. Полимеризация ионизующихся мономеров. М.: Наука. 1975. С. 224.
Kabanov V.A., Topchiev D.A. Polymerization of ionizing monomers. M.: Nauka. 1975. P. 224 (in Russian).
2. Топчиев Д.А., Малкандин Ю.А. Катионные полyelectrolyты ряда поли-N,N-диалкил-N,N-диаллиламмоний галогенидов: Особенности процессов образования, свойства и применения. Нальчик. КБГУ. 1997. С. 240;
Topchiev D.A., Malkanduev Yu.A. Cationic polyelectrolytes of poly-N, N-dialkyl-N, N-diallylaminium halides: Features of the formation, properties and applications. Nalchik. KBSU. 1997. P. 240 (in Russian).
3. Solomon D.H. // J. Macromol. Sci. Chem. A. 1975. V. 9. N 1. P. 97-113.
4. Островерхов В.Г., Бруновская Л.А., Корниенко А.А. // Высокомолек. соединения. 1964. Т. 6. № 5. С. 926-928;
Ostroverkhov V.G., Brunovskaya L.A., Kornienko A.A. // Vysokomolek. soedineniya. 1964. V. 6. N 5. P. 926-928 (in Russian).
5. Матсоян С.Г., Погосян Г.М., Джагамян А.О., Мушегян А.А. // Высокомолек. соединения. 1963. Т. 5. № 6. С. 854-860;
Matsoyan S.G., Pogosyan G.M., Dzhagamyan A.O., Mushegian A.A. // Vysokomolek. soedineniya. 1963. V. 5. N 6. P. 854-860 (in Russian).
6. Матсоян С.Г., Погосян Г.М., Жамкочян Г.А. // Изв. АН Арм. ССР. Сер. хим. наук. 1964. Т. 17. № 1. С. 62-68;
Matsoyan S.G., Pogosyan G.M., Zhamkochyan G.A. // Izv. AN Arm. SSR. Ser. Khim.Nauk. 1964. V. 17. N 1. P. 62-68 (in Russian).
7. Щербина Ф.Ф., Федорова И.П., Горлов Ю.И. // Высокомолек. соединения. А. 1970. Т. 12. № 9. С. 2042-2045;
Sherbina F.F., Fedorov I.P., Gorlov Yu.I. // Vysokomolek. Soedineniya. A. 1970. V. 12. N 9. P. 2042-2045 (in Russian).
8. Zubov V.P., Vijaga Kumar M., Masterova M.N., Kabanov V.A. // J. Macromol. Sci. Chem. A. 1979. V. 13. N 1. P. 111-131.
9. Murzabekova T.G., Begieva M.B., Malkanduev Yu.A., Topchiev D.A. New ways in synthesis of Macromolecular cationic Polyelectrolytes based on N,N-Diallylaminines.// 2nd IUPAC Sponsored International Symposium Santa-Margherita Ligure 26-31 May. 1996. Prep. Book. P. 148.
10. Malkanduev Yu.A., Begieva M.B., Butaeva R.J., Murzabekova T.G., Topchiev D.A. New ways in synthesis of Macromolecularcationic Polyelectrolytes based on N,N-Diallylaminines. // 36th IUPAC International Symposium on Macromolecules. Seol, 4-9 August. 1996.
11. Малкандин Ю.А., Бегиева М.Б., Мурзабекова Т.Г., Топчиев Д.А. // Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Тез. докладов. г. Казань. 2003. С. 258;
Malkanduev Yu.A., Begieva M.B., Murzabekova T.G., Topchiev D.A. // Abstracts of Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. Kazan. 2003. P. 258 (in Russian).
12. Тимофеева Л.М., Клещева Н.А., Васильева Ю.А., Громова Г.Л., Тимофеева Г.И., Филатова Н.А. // Высокомолек. соединения. А. 2005. Т. 47. № 6. С. 916-933;

- Timofeeva L.M., Kleshcheva N.A., Vasilieva Yu.A., Gromova G.L., Timofeeva G.I., Filatova N.A. // Vysokomolek. soedineniya. A. 2005. V. 47. N 6. P. 916-933 (in Russian).
13. Butler G.B., Bunch R.L. // J. Amer. Chem. Soc. 1949. V. 71. P. 3020-3122.
 14. Butler G.B. // J. Amer. Chem. Soc. 1967. V. 8. P. 35-38.
 15. Butler G.B., Raymond M.A. // J. Polym. Sci. A. 1965. V. 3. N 10. P. 3413-3420.
 16. Butler G.B., Kimura S. // J. Macromol. Sci. Chem. A. 1971. V. 5. N 1. P. 181-209.
 17. Butler G.B. // Jn: Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Eds. Mark H.F., Caylord N.G., Bicales N.M. New-York: Jnt. Sci. 1966. V. 4. P. 568-598.
 18. McCormick C.L., Butler G.B. // J. Macromol. Sci. Revs. Macromol. Chem. C. 1972. V. 8. N 2. P. 201-233.
 19. Solomon D.H. // J. Macromol. Sci. Chem. A. 1975. V. 9. N 1. P. 97-113.
 20. Butler G.B., Crawshaw A., Miller W.L. // J. Org. Chem. 1960. V. 25. N 2. P. 309-310.
 21. Brace N.O. // J. Polymer. Sci. A-1. 197. V. 8. N 8. P. 2091-2102.
 22. Julia M. // Chem. Eng. News. 1966. V. 44. P. 100-102.
 23. Devlin P.A. Пат. 3057833 (1962). РЖХ. 1964. 8. С. 286.
 24. Clampitt B.H., German D.E., Gaily J.R. Пат. 3057833 (1962). РЖХ. 27,515(1958).
 25. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий химический справочник. М. 1978. С. 392;
Rabinovich V.A., Khavin Z.Ya. Short chemical handbook. M: 1978. P. 392 (in Russian).
 26. Бегиева М.Б. Патент РФ №248045. 2012;
BegievaM.B. RF Patent №248045. 2012 (in Russian).
 27. Бегиева М.Б. Патент РФ № 2439086. 2012;
BegievaM.B. RF Patent №2439086. 2012 (in Russian).
 28. Бегиева М.Б. Патент РФ № 2466148.2012;
- Бегиева М.Б. RF Patent №2466148.2012 (in Russian).
29. Нажметдинова Г.Т. Дисс. кхн. М. ИНХС. АН СССР. 1983. 189 с.
- Nazhmetdinova G.T. Diss., PhD. Chem.Science. M. TIPS. Academy of Sciences of the USSR.1983. P. 189 (in Russian).
30. Патент США № 3497478. 1970;
US Patent №3497478. 1970 (in Russian).
31. Smidt H., Smidt-Naake G., Berger W. Eintlus des Losungsmittels auf die Bruttokinetik radikalischer Copolymerisationen. // Kurzvortr. Sowie Postervortr./ Chem.Ges-DDR.Karl-Marx-Univ. Leipzig.Akad. Wiss-DDR. Zentralinstorgan.Chem.[Btrlin].s.a. P. 179
32. Сивцов Е.В., Лавров Н.А., Николаев А.Ф. // Пластические массы. 2001. № 10. С. 32-39;
Sivtsov E.V., Lavrov N.A., Nikolaev A.F. // Plasticheskie massy. 2001. N 10. P. 32-39 (in Russian).
33. Гладышев Г.П. Полимеризация винильных мономеров. АН КазССР. г. Алма-Ата. 1964. 320 с.;
Gladyshev G.P. Polymerization of vinyl monomers. Academy of Sciences of the Kazakh SSR. Alma-Ata. 1964. 320 p. (in Russian).
34. Воробьева А.И., Сагитова Д.Р., Алеев И.Р., Володина В.П., Прочухан Ю.А., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2008. Т. 50. № 6. С. 1092-1097;
Vorobieva A.I., Sagitova D.R., Aleev I.R., Volodin V.P., Prochukhan Yu.A., Monakov Yu.B. // Vysokomolek. soedineniya. B. 2008. V. 50. N 6. P. 1092-1097 (in Russian).
35. Lancaster L.E., Bassei L., Panzer H.P. // J. Polym. Sci. 1976. V. 14. P. 549-554.
36. Ottenbrite R.M. Shillady. Ring size of Cyclopolymerized N,N-Dialkyldiallyl ammonium Galides. Ed. E. J. Goethais. Oxford. 1980. P. 143-153.

Кафедра органической химии и ВМС

УДК 621.928

А.П. Алешина, И.А. Балагуров, В.Е. Мизонов, В.А. Огурцов

НЕЛИНЕЙНАЯ ЯЧЕЕЧНАЯ МОДЕЛЬ КИНЕТИКИ ВИБРАЦИОННОГО ГРОХОЧЕНИЯ

(Ивановский государственный энергетический университет,
Ивановский государственный политехнический университет)

e-mail: mizonov46@mail.ru

Предложена нелинейная ячеичная математическая модель кинетики извлечения проходовой фракции в подрешетный продукт вибрационного грохота. Модель учитывает зависимость скорости миграции мелкой фракции к поверхности грохота от ее содержания в лежащем ниже слое материала. Приведены результаты численных экспериментов, демонстрирующие важность учета этой нелинейности.

Ключевые слова: вибрационный грохот, сегрегация, цепь Маркова, степень извлечения

Процессы вибрационного грохочения сыпучих материалов широко распространены в химической, фармацевтической, строительной и других отраслях промышленности. Главным образом, они предназначены для отсея крупных фракций, которые засоряют мелкую фракцию и

снижают ее потребительскую ценность. В замкнутых схемах измельчения крупная фракция направляется на повторное измельчение в мельницу или дробилку, что позволяет повысить производительность процесса и снизить энергозатраты на измельчение. Одной из ключевых характеристик

процесса грохочения является его кинетика, показывающая, как меняется с течением времени относительный выход мелкой фракции (степень ее извлечения) в подрешетный продукт. Математическое моделирование процесса позволяет минимизировать объем трудоемких экспериментальных поисков рациональных режимов грохочения, а иногда и выходить на новые конструкции грохотов. Несмотря на то, что работа по моделированию кинетики грохочения ведется довольно давно, прогресс в этой области наметился с началом применения дискретных моделей, например, теории клеточных автоматов [1] или теории цепей Маркова, теоретические основы приложения которой к моделированию процессов в дисперсных средах изложены в работе [2], а применение к моделированию конкретных процессов, напрямую или косвенно связанных с грохочением, – в работах [3,4]. Однако, практически все работы по моделированию грохочения цепями Маркова базируются на гипотезе о линейности процесса, когда скорость сегрегации мелкой фракции к поверхности сита считается постоянной и не зависящей от фракционного состава окружающего ее материала. Это приводит не только к снижению адекватности описания процесса, но и к неустранимым физическим противоречиям, о которых пойдет речь ниже. В настоящей работе предлагается нелинейная модель кинетики грохочения, свободная от упомянутых выше недостатков.

Расчетная схема процесса показана на рис. 1а. Смесь мелкой и крупной фракций, представляющая исходный материал, расположена слоем высотой h на вибрирующем сите. В результате наложения вибрации мелкая фракция сегрегирует вниз к поверхности сита, причем этот процесс сопровождается диффузионным перемешиванием частиц фракции. Достигнув поверхности сита, частицы мелкой фракции, преодолев препятствие к прохождению ячейками сита, выводятся в подрешетный продукт. В пределе в подрешетный продукт уходит вся мелкая фракция, но этот процесс может занимать длительное время.

На рис. 1б показана ячеичная модель процесса, в которой высота слоя разбита на m ячеек идеального перемешивания высотой $\Delta x = h/m$. Допустим, что каждая ячейка вмещает единичную объемную порцию компонентов или смеси независимо от ее состава. Будем наблюдать процесс в дискретные моменты времени $t_k = (k-1)\Delta t$, где Δt – продолжительность, а k – номер временного перехода (дискретный аналог времени). В течение времени перехода частицы могут перейти в соседние ячейки, то есть вверх или вниз, и остаться в ячейке. Направления возможных переходов пока-

заны на рис. 1б стрелками. Из нижней ячейки частицы мелкой фракции могут уйти в подрешетный продукт и навсегда покинуть процесс. Очевидно, что благодаря сегрегации доля частиц мелкой фракции, перемещающихся в течение временного перехода вниз, будет больше, чем доля частиц, перемещающихся вверх. Из этих долей можно выделить симметричную (чисто диффузионную) составляющую d и несимметричную составляющую v , обусловленную сегрегацией (рис. 1в). Эти составляющие связаны с натуральными характеристиками процесса соотношениями $d = D\Delta t/\Delta x^2$ и $v = V\Delta t/\Delta x$, где D – коэффициент макродиффузии, а V – размерная скорость сегрегации.

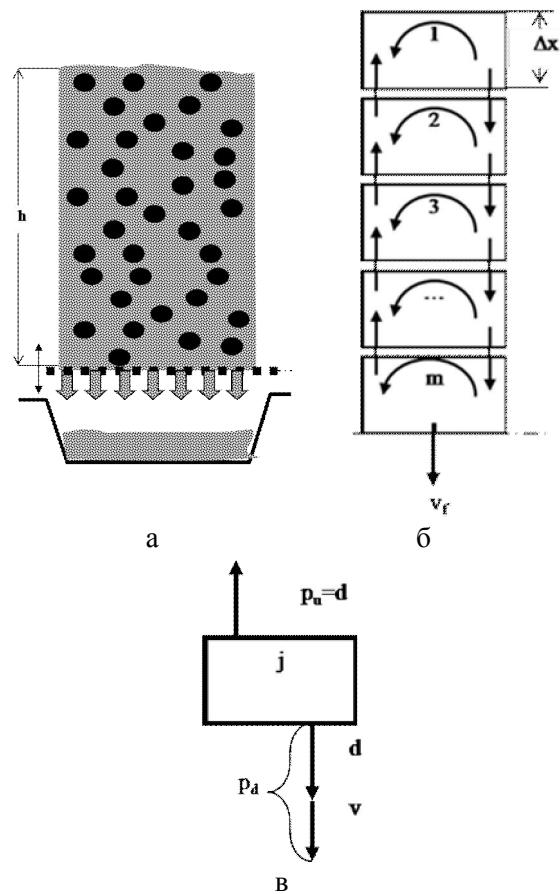


Рис. 1. Расчетная схема процесса (а), его ячеичная модель (б) и доли переноса фракции из ячейки (в)

Fig. 1. Computational scheme of the process (a), its cell model (b), and parts of fraction transiting from a cell (v)

В каждый момент времени распределение содержания мелкой фракции по ячейкам характеризуется вектором-столбцом F^k размером $m \times 1$. Эволюция этого вектора с течением времени (от перехода к переходу) описывается рекуррентным матричным равенством

$$F^{k+1} = G * F^k, \quad (1)$$

где G – переходная матрица (матрица переходных вероятностей), которая для закрытого сита имеет вид [2]

$$\mathbf{G}^k = \begin{bmatrix} 1-d-v_1^k & d & 0 & \dots & 0 & 0 \\ d+v_1^k & 1-2d-v_2^k & \dots & \dots & 0 & 0 \\ 0 & d+v_2^k & \dots & \dots & 0 & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & \dots & \dots & 1-2d-v_{m-1}^k & d \\ 0 & 0 & 0 & 0 & d+v_{m-1}^k & 1-d \end{bmatrix}, \quad (2)$$

особенностью которой является то, что скорость сегрегации не считается постоянной, как это принято в большинстве работ, а меняется от ячейки к ячейке и от перехода к переходу.

Для того, чтобы ввести ее зависимость от текущего состояния процесса, допустим, что скорость сегрегации мелкой фракции сквозь чистую крупную максимальна и равна v_0 , а скорость сегрегации мелкой фракции в чистую мелкую же равна нулю (материал не сегрегирует сам в себя). При этом естественно сделать допущение, что скорость сегрегации в зависимости от содержания мелкой фракции в ячейку линейно зависит от содержания мелкой фракции в этой ячейке, то есть

$$v_j^k = v_0(1 - F_{j+1}^k). \quad (3)$$

(Напомним, что максимальное содержание фракции в ячейке принято равным единице).

Таким образом, в описанной выше модели внутренних переходов в слое переходная матрица становится зависящей от текущего вектора состояния, то есть модель становится нелинейной.

Выход мелкой фракции в подрешетный продукт опишем следующим образом. Пусть на каждом временном переходе после воздействия на вектор состояния F^k матрицей G из нижней ячейки цепи выводится доля v_f содержащейся в ней мелкой фракции, то есть ее выход составляет

$$q^{k+1} = F_m^{k+1} v_f, \quad (4)$$

а оставшаяся в ней доля мелкой фракции равна

$$F_m^{k+1} := F_m^{k+1}(1 - v_f), \quad (5)$$

где $\hat{=}$ – оператор присваивания.

Полный выход мелкой фракции за $(k+1)$ переход рассчитывается по формуле

$$Q^{k+1} = \sum_0^{k+1} q^{k+1}, \quad (6)$$

а его относительное значение по отношению к первоначальному содержанию этой фракции, являющееся искомой степенью извлечения ϵ , вычисляется как

$$\epsilon^{k+1} = \frac{Q^{k+1}}{F_0}, \quad (7)$$

где F_0 – относительное содержание мелкой фракции в сырье, распределение которого по высоте слоя принято равномерным.

Равенства (1)-(7) полностью описывают кинетику нелинейного процесса грохочения. Рас-

смотрим некоторые результаты численных экспериментов с этой моделью. На рис.2 показано сравнение эволюции распределения содержания мелкой фракции по высоте слоя по линейной ($v=\text{const}$) и нелинейной модели при $d=0,2$; $v_0=0,2$; $v_f=0,02$; $F_0=0,8$.

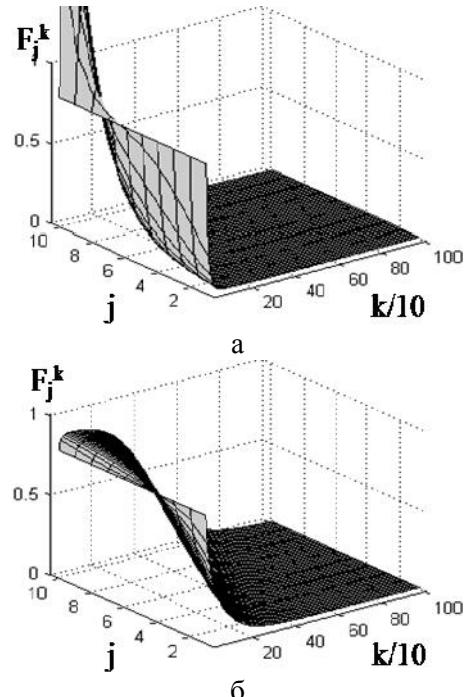


Рис. 2. Эволюция распределения содержания мелкой фракции по высоте слоя по линейной (а) и нелинейной (б) модели
Fig. 2. Evolution of fine fraction content distribution on the layer height on the linear (a) and non-linear (b) model

Очевидно, что линейная модель, в которой перенос мелкой фракции в сторону сита ничем не ограничен, приводит к неустранимому физическому противоречию, когда в примыкающих к ситу ячейках оказывается больше материала, чем они могут вместить. Этого не происходит в нелинейной модели, где перенос ограничен формулой (3). В нижних ячейках может скопиться материала больше, чем было ранее, но никогда его содержание не превзойдет предельной емкости ячеек.

Принципиальное изменение характера движения материала внутри слоя, естественно, отражается на выходе мелкой фракции в подрешетный продукт. Степень влияния учета нелинейности иллюстрирует рис.3а, где приведена кинетика извлечения, рассчитанная при тех же, что и для рис. 2, параметрах. Сравнение графиков показывает, что линейная модель дает сильно завышенные результаты по времени извлечения. Так времена извлечения до 80% отличаются в 2 раза. При этом меняется не только скорость вывода мелкой фракции, но и сам характер кинетических кривых. Об этом можно судить по графикам рис. 3б,

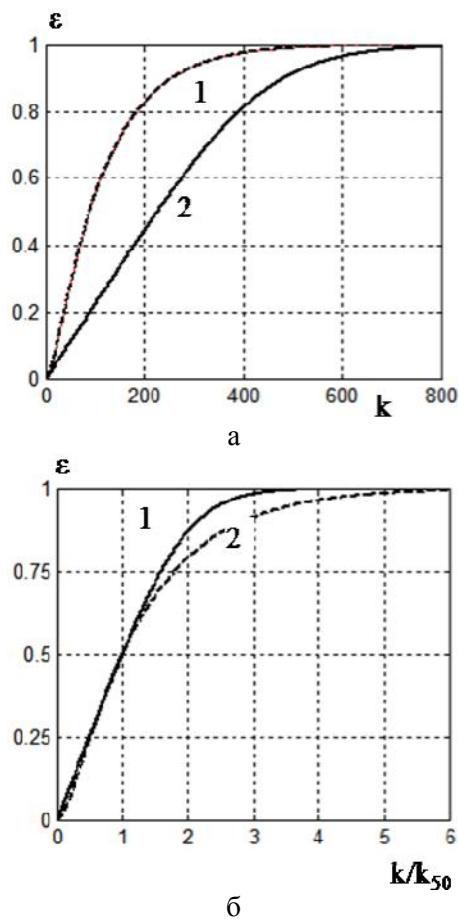


Рис. 3. Сравнение кинетики извлечения по линейной (1) и нелинейной (2) модели
 Fig. 3. Comparison of extraction kinetics on the linear (1) and non-linear (2) model

где аргумент нормирован на величину k_{50} – продолжительность процесса до извлечения половины мелкой фракции для каждой кривой. Видно, что до извлечения половины фракции характер кривых практически одинаков, но после этого график по нелинейной модели все более отстает от графика по модели линейной. Здесь же нанесены заимствованные из [3] опытные точки, которые располагаются заметно ближе к графику, полученному из нелинейной модели.

Таким образом, предложенная нелинейная модель кинетики грохочения дает более адекватное описание реального процесса и свободна от физических противоречий, вносимых линейной моделью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобков С.П. //Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 109-114;
Bobkov S.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 3. P. 109-114 (in Russian).
2. Berthiaux H., Mizonov V., Zhukov V. // Powder Technology. 2005. V. 157. P. 128-137.
3. Огурцов В.А., Федосов С.В., Мизонов В.Е. // Строительные материалы. 2008. № 5. С. 33-35;
Ogurtsov V.A., Fedosov S.V., Mizonov V.E. // Stroitel'nye materialy. 2008. N 5. P. 33-35 (in Russian).
4. Баранцева Е.А., Крупин С.В., Мизонов В.Е., Шелатонова К.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 9. С. 94-96;
Barantseva E.A., Krupin S.V., Mizonov V.E., Shelatona K.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 9. P. 94-96 (in Russian).

Кафедра прикладной математики

А.А. Липин, А.В. Шибашов, А.Г. Липин

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАМИДА В КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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

Представлена математическая модель полимеризации акриламида в концентрированных водных растворах, учитывающая изменение эффективности инициирования и скорости обрыва цепи с ростом вязкости полимеризационной системы. Модель позволяет прогнозировать степень превращения мономера и молекулярную массу синтезируемого полиакриламида.

Ключевые слова: математическая модель, полимеризация, раствор, акриламид, полиакриламид

Полимеризация акриламида в концентрированных водных растворах до глубоких степеней превращения представляет собой процесс, математическое описание которого имеет некоторые особенности. Это связано с изменением реологических свойств реакционной системы, что обуславливает его протекание с существенным отклонением от законов идеальной радикальной полимеризации.

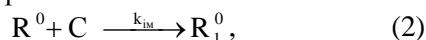
Согласно современным представлениям, в процессе радикальной полимеризации акриламида, инициированной окислительно-восстановительной системой, имеет место следующая последовательность реакций [1-3].

Генерирование активных радикалов при взаимодействии компонентов инициирующей системы:



где a , b – стехиометрические коэффициенты, k_i – константа скорости инициирования, с^{-1} .

Присоединение первичного радикала к молекуле мономера:

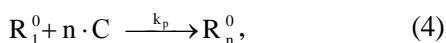


где k_{im} – константа скорости взаимодействия первичных радикалов с мономером, $\text{л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$.

Лимитирующей стадией инициирования является образование первичных радикалов, поэтому к параметрам, определяющим скорость инициирования W_i , относятся константа скорости инициирования k_i , концентрации инициаторов I , J и эффективность инициирования f_i , характеризующая долю радикалов, непосредственно принимающих участие в инициировании полимеризации:

$$W_i = f_i \cdot k_i \cdot I^a \cdot J^b. \quad (3)$$

Рост цепи

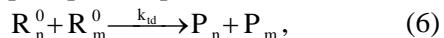


где k_p – константа скорости роста цепи, $\text{л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$.

Обрыв цепи путем соединения (рекомбинации)



либо путем диспропорционирования



где k_{tr} , k_{td} – константы скорости обрыва цепи путем рекомбинации и диспропорционирования соответственно, $\text{л}/(\text{моль}\cdot\text{с})$.

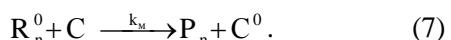
Обрыв цепи при полимеризации акриламида, согласно [1], происходит преимущественно путем диспропорционирования макрорадикалов, т.е. $k_{tr}=0$.

Возможны также реакции передачи цепи на мономер, растворитель, инициатор, различные примеси и специально вводимые добавки. Интенсивность протекания в системе реакции передачи цепи на мономер обуславливает максимально возможную степень полимеризации. В [1] обобщены данные разных авторов, согласно которым константа передачи цепи на акриламид колеблется в пределах $k_m=(0,79 - 7,8) \cdot 10^{-5}$.

Передача цепи на инициатор вносит небольшой вклад в уменьшение молекулярной массы полимеров ввиду его малых концентраций в реакционной массе. Константы передачи цепи на персульфат калия составляют $4,12 \cdot 10^{-4}$ при 25°C и $2,63 \cdot 10^{-3}$ при 40°C [1].

При использовании воды в качестве растворителя передача цепи на нее невелика: по данным [1], константа передачи цепи на воду практически равна нулю.

Учитывая вышеизложенное, в кинетическую схему включаем реакцию передачи цепи на акриламид



Система уравнений относительно концентраций инициаторов, активных радикалов, мономера и начальных моментов молекулярно-массового распределения (MMP) имеет вид:

$$dI/d\tau = -a \cdot k_i \cdot I^a \cdot J^b;$$

$$dJ/d\tau = -b \cdot k_i \cdot I^a \cdot J^b;$$

$$dC/d\tau = -(k_p + k_m) \cdot C \cdot \mu_0;$$

$$\begin{aligned} d\mu_0/d\tau &= W_i - k_{td} \cdot \mu_0^2; \\ d\mu_1/d\tau &= W_i - k_{td} \cdot \mu_0 \mu_1 + k_p C \cdot \mu_0 + \\ &+ k_M C \cdot \mu_0 - k_M C \cdot \mu_1; \\ d\mu_2/d\tau &= W_i - k_{td} \cdot \mu_0 \mu_2 + \\ &+ k_p C \cdot (\mu_0 + 2\mu_1) + k_M C \cdot (\mu_0 - \mu_2); \\ d\lambda_0/d\tau &= k_{td} \cdot \mu_0^2 + k_M C \cdot \mu_0; \\ d\lambda_1/d\tau &= k_{td} \cdot \mu_0 \mu_1 + k_M C \cdot \mu_1; \\ d\lambda_2/d\tau &= k_{td} \cdot \mu_0 \mu_2 + k_M C \cdot \mu_2; \end{aligned} \quad (8)$$

Таким образом, имеем систему из девяти обыкновенных дифференциальных уравнений со следующими начальными условиями:

$$\begin{aligned} \mu_0(0) &= \mu_1(0) = \mu_2(0) = \lambda_0(0) = \lambda_1(0) = \lambda_2(0) = 0, \\ C(0) &= C_0, I(0) = I_0, J(0) = J_0, \end{aligned} \quad (9)$$

где μ_k , λ_k – моменты молекулярно-массового распределения k -того порядка для растущих и не растущих цепей, соответственно; C – концентрация мономера, моль/л; I , J – концентрации компонентов инициирующей системы: окислителя и восстановителя, соответственно, моль/л.

Зная значения начальных моментов молекулярно-массового распределения, легко вычислить среднечисловую \bar{M}_n и среднемассовую \bar{M}_w молекулярные массы, коэффициент полидисперсности k_n [4].

При соблюдении условий применимости принципа квазиустановившегося состояния ($k_t/k_p > 100$) [4], систему (8) можно упростить.

$$\begin{aligned} dI/d\tau &= -a \cdot k_i \cdot I^a \cdot J^b; \\ dJ/d\tau &= -b \cdot k_i \cdot I^a \cdot J^b; \\ dCC/d\tau &= -(k_p + k_M) \cdot C \cdot \mu_0; \\ d\lambda_0/d\tau &= k_{td} \cdot \mu_0^2 + k_M \cdot C \cdot \mu_0; \\ d\lambda_1/d\tau &= k_{td} \cdot \mu_0 \mu_1 + k_M \cdot C \cdot \mu_1; \\ d\lambda_2/d\tau &= k_{td} \cdot \mu_0 \mu_2 + k_M \cdot C \cdot \mu_2; \\ \mu_0 &= (W_i/k_{td})^{0.5}; \\ \mu_1 &= (W_i + k_p C \mu_0) / (k_{td} \mu_0 + k_M \cdot C); \\ \mu_2 &= [W_i + k_p C (\mu_0 + 2\mu_1)] / (k_{td} \mu_0 + k_M \cdot C). \end{aligned} \quad (10)$$

Спецификой полимеризации до глубоких степеней конверсии является зависимость значений эффективных констант скоростей элементарных реакций от степени превращения мономера, что обусловлено высокими вязкостями реакционной системы.

При практической реализации кинетической модели значения констант скоростей были выбраны путем анализа литературных данных [1,2,5]:

$$k_p = 0.8 \cdot 10^7 \cdot \exp(-11700/(R \cdot T)); \quad (11)$$

$$k_{td}^0 = 6.8 \cdot 10^{11} \cdot \exp(-11700/(R \cdot T)); \quad (12)$$

$$k_i = 1.039 \cdot 10^8 \cdot \exp(-42000/(R \cdot T)); \quad (13)$$

$$k_M = 0.117 \cdot \exp(-23400/(R \cdot T)). \quad (14)$$

Авторы работы [5], исследуя полимеризацию акриламида в воде при глубоких степенях превращения, показали, что по мере увеличения вязкости реакционной среды уменьшается эффективность инициирования и растет соотношение $k_p/k_{td}^{0.5}$, что объясняется диффузионным контролем соответствующих реакций.

Нами, путем решения обратной кинетической задачи, найдены следующие функциональные зависимости, учитывающие диффузионные явления:

$$k_{td}/k_{td}^0 = 1/(1 + 122.2 \cdot X^2), \quad (15)$$

$$f_i/f_i^0 = 1/(1 + c \cdot X^m), \quad (16)$$

$$m = 4 + 0.2 \cdot t, \quad (17)$$

$$c = 121767 + 0.395 \cdot t^3 - 23202 \cdot t^{0.5} + 7.418 \cdot 10^{14} \cdot e^{-t}, \quad (18)$$

$$X = 1 - C/C_0, \quad (19)$$

где t – температура процесса, °C, X – степень превращения мономера, доли.

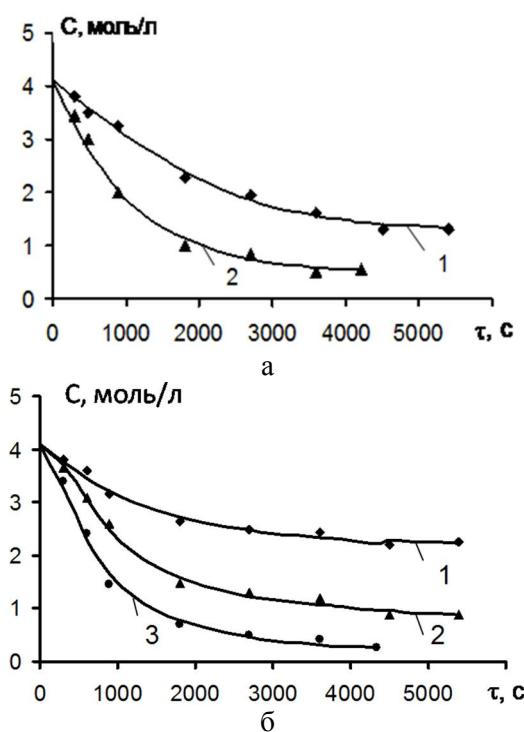


Рис. Зависимость концентрации акриламида от времени полимеризации: а - температура процесса: 1 – 25 °C; 2 – 35 °C; б - температура процесса: 1 – 20 °C; 2 – 30 °C; 3 – 40 °C; концентрация ПСК: $4.4 \cdot 10^{-3}$ моль/л; концентрация ТСН: $3.2 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Fig. The concentration of acrylamide vs polymerization time: а - process temperature: 1 – 25 °C; 2 – 35 °C; б - process temperature: 1 – 20 °C; 2 – 30 °C; 3 – 40 °C; the concentration of potassium persulfate is $4.4 \cdot 10^{-3}$ mole/l; the concentration of sodium thiosulfate is $3.2 \cdot 10^{-3}$ mole/l

Результаты расчетов по модели показаны на рисунке, где изображены зависимости концентрации мономера от времени полимеризации акриламида при различных температурах проведе-

ния процесса. Интервал изменения температур (20–40) °С. Концентрации персульфата калия (ПСК) и тиосульфата натрия (ТСН) составляли соответственно $4,4 \cdot 10^{-3}$ моль/л и $3,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Сплошные линии на рисунках соответствуют расчетным данным, точки – экспериментальным.

Анализ приведенных на рисунке результатов показал, что отклонение экспериментальных величин от расчетных не превышает 6 %, что позволяет использовать разработанную модель в практических расчетах.

Значение среднечисловой молекулярной массы синтезируемого полиакриламида можно рассчитать через моменты молекулярно-массового распределения:

$$P_n = (\mu_1 + \lambda_1)/(\mu_0 + \lambda_0). \quad (20)$$

Таблица

Значения среднечисловой молекулярной массы полиакриламида

Table. The values of polyacrylamide number-average molecular weight

№ опыта	Условия проведения опыта			$\bar{M}_n \cdot 10^{-6}$		Относительная ошибка, %
	t, °C	I·10 ³ , моль/л	J·10 ³ , моль/л	расчет	опыт	
1	20	4,4	3,2	1,35	1,26	6,7
2	25	4,4	3,2	1,72	1,605	6,7
3	30	4,4	3,2	1,77	1,87	5,3
4	35	4,4	3,2	1,43	1,58	9,5
5	40	4,4	3,2	1,25	1,188	5
6	30	1,1	3,2	1,82	1,99	8,5
7	30	2,2	3,2	1,805	1,95	7,4
8	30	3,3	3,2	1,79	1,89	5,3
9	30	4,4	4,8	0,93	0,813	12,6
10	30	4,4	6,4	0,73	0,71	2,7

Экспериментальное определение молекулярной массы образцов полиакриламида осуществляли вискозиметрическим методом в водном растворе при 25 °С. Опытные данные обработаны с помощью уравнения [1]:

$$[\eta] = 6,8 \cdot 10^{-4} \bar{M}^{0,66}, \quad (21)$$

где $[\eta]$ – характеристическая вязкость, см³/г, \bar{M} – среднечисловая молекулярная масса полимера.

В таблице приведены экспериментальные и расчетные значения среднечисловой молекулярной массы образцов полиакриламида, полученных при различных условиях проведения процесса. Максимальное отклонение опытных значений молекулярной массы от рассчитанных по математической модели составляет 12,6 %.

Таким образом, предложенная математическая модель кинетики полимеризации акриламида достаточно хорошо позволяет прогнозировать не только степень превращения, но и молекулярную массу синтезируемого полиакриламида.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант №14-08-31273 мол_a).

ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Зильберман Е.Н., Куренков В.Ф., Мягченков В.А. Полиакриламид. Под ред. В.Ф. Куренкова. М.: Химия. 1992. 192 с.; Abramova L.I., Baiyburdov T.A., Grigoryan E.P., Zilberman E.N., Kurenkov V.F., Myagchenkov V.A. Polyacrylamide. Ed. V.F. Kurenkov. M.: Khimiya. 1992. 192 p. (in Russian).
2. Полимеризация виниловых мономеров. Под ред. Д. Хэма. М.: Химия. 1973. 312 с.; Vinyl monomers polymerization. Ed. D. Hem. M.: Khimiya, 1973. 312 p. (in Russian).
3. Румянцева Ю.В., Кузнецов Р.Е., Мудров А.Н., Агеева Т.А., Коифман О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 114-117; Rumyantseva Yu.V., Kuznetsov R.E., Mudrov A.N., Ageeva T.A., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 12. P. 114-117 (in Russian).
4. Байзенбергер Дж.А., Себастиан Дж.Х. Инженерные проблемы синтеза полимеров. М.: Химия, 1988. 685 с.; Baiyzenberger J.A., Sebastian D.H. Engineering problems of polymer synthesis. M.: Khimiya. 1988. 685 p. (in Russian).
5. Зильберман Е.Н., Абрамова Л.И., Некрасова Т.А. // Высокомолек. соедин. сер. А. 1978. Т. 20. № 10. С. 2331-2337; Zilberman E.N., Abramova L.I., Nekrasova T.A. // Vysokomol. Soedin. Ser. A. 1978. V. 20. N 10. P. 2331-2337 (in Russian).

И.Д. Лучейко

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СИСТЕМЫ «ПРОТОЧНЫЙ РЕАКТОР СМЕШЕНИЯ + РЕАКЦИЯ $A_1 \leftrightarrow \alpha A_2$ » В УСЛОВИЯХ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА

(Тернопольский национальный технический университет им. И. Пулюя)
e-mail:lucheyko_igor@ukr.net

Аналитически решена задача описания нестационарного режима работы проточного реактора идеального смешения, обусловленного дезактивацией твердого катализатора простой обратимой реакции. Установлено, что относительное отклонение ε_η выхода продукта от номинала определяется алгебраической разностью симплекса скоростей дезактивации катализатора и симплекса номинальных скоростей реакций. Доказано существование эффекта саморегулирования ($\varepsilon_\eta=0$) стационарного режима. В случае реакции первого порядка приведена номограмма для определения рационального времени эксплуатации промышленного катализатора по максимально допустимому значению $|\varepsilon_\eta|_{\max}^{\text{доп}} << 1$.

Ключевые слова: проточный реактор идеального смешения, простая обратимая реакция, дезактивация твердого катализатора, срок эксплуатации катализатора, математическое моделирование

ВВЕДЕНИЕ

Математическое моделирование непрерывных гетерогенно-катализитических процессов в нестационарных условиях их проведения является актуальной проблемой. При этом аналитические решения имеют существенные преимущества перед численными. Они позволяют объяснить причинно-следственные связи в рассматриваемых свойствах объекта моделирования и, следовательно, дать аргументированные рекомендации по повышению эффективности его функционирования [1-4].

Процессы реализуются в проточных аппаратах, математическое описание которых базируется на двух идеальных моделях: вытеснения (РИВ) и смешения (ПРИС, CSTR [1]). Несмотря на упрощения, они позволяют выяснить основные закономерности протекания реального процесса. В случае гетерогенного катализа имеет место дезактивация твердого катализатора, т.е. снижение его активности. Для сложных реакций одновременно снижается и селективность процесса, что ведет к значительным экономическим потерям. Поэтому рациональный (максимально-выгодный) срок эксплуатации имеет принципиальное значение и является весомой частью отдельной проблемы подбора катализатора [5-9].

Работа является продолжением [7-12], где аналитически исследованы нестационарные процессы в ПРИС и РИВ, обусловленные дезактивацией катализатора [7-9] и малыми возмущениями концентрации реагента на входе [10]. Отметим, что учет малых возмущений и расчет соответст-

вующих эффектов – одна из ключевых проблем развития математического и численного моделирования [2].

Цель работы – аналитическое решение задачи описания нестационарного режима работы системы “реакция $A_1 \leftrightarrow \alpha A_2 + \text{катализатор} + \text{ПРИС}$ ”, вызванного дезактивацией промышленного катализатора; расчет рационального времени его эксплуатации.

Математическая модель анализируемой системы в общем случае нестационарного, изотермического режима – система уравнений баланса для мгновенных изменений количеств реагентов [9] (все величины безразмерные)

$$\begin{cases} \frac{d(c_1 \bar{V})}{d\bar{\tau}} = c_1^{\text{bx}} \bar{v}^{\text{bx}} - c_1 \bar{v} - \bar{V}(\bar{w}_1 - \bar{w}_2 / \alpha) \\ \frac{d(c_2 \bar{V})}{d\bar{\tau}} = -c_2 \bar{v} + \bar{V}(\alpha \bar{w}_1 - \bar{w}_2) \\ \bar{\tau} = 0, c_1^{\text{bx}} = \bar{v} = \bar{V} = 1, \bar{w}_i = \bar{w}_{0i}, c_i = c_{0i}, \end{cases} \quad (1)$$

где $c_1^{\text{bx}} = C_1^{\text{bx}} / C_{01}^{\text{bx}}$, $c_i = C_i / C_{01}^{\text{bx}}$ – концентрации реагента A_1 на входе и ингредиентов A_i на выходе ПРИС; $\bar{v}^{\text{bx}} = v^{\text{bx}} / V_0$, $\bar{v} = v / V_0$ – соответственные объемные скорости потока жидкости или газа; $\bar{V} = V / V_0$ – реакционный объем; $\bar{w}_i = \bar{k}_i c_i^{n_i}$ – скорости прямой и обратной реакций расходования концентраций A_i в реакторе (n_i , $\bar{k}_i = k_i \tau_0 (C_{01}^{\text{bx}})^{n_i-1} \infty \tau_0$ – порядки и комплексы констант скоростей реакций в рамках степенной кинетики); α – нормировочный стехиометрический коэффициент возле символа продукта A_2 ; $\bar{\tau} = \tau / \tau_0$ – текущее время. Ин-

дексы: $i=1; 2$ – реакций и ингредиентов, 0 – номинальных значений, $*$ – равновесных значений (см. ниже).

Начальное условие соответствует “жестко-стационарному” [7] (номинальному) режиму работы системы, описываемого одним алгебраическим уравнением связи параметров реакции n_b , k_{0i} , α и единственного параметра ПРИС– среднего времени пребывания $\tau_0 = V_0/v_0$ [11]

$$\begin{aligned} \bar{k}_{01}c_0^{n_1} - \bar{k}_{02}\alpha^{n_2-1}x_0^{n_2} &= x_0 \equiv \tilde{a}_1c_0 - \tilde{a}_2x_0 \Rightarrow \\ \Rightarrow x_0 &= \tilde{a}_1/\tilde{A}, \quad y_0 \equiv x_0/c_0 = \tilde{a}_1/\tilde{A}_2, \end{aligned} \quad (2)$$

$$\tau_0 \rightarrow \infty \Rightarrow \gamma_{0k} = \bar{k}_{01}/\bar{k}_{02} = \alpha^{n_2-1}x_0^{n_2}/c_{0*}^{n_1},$$

где $x_0 = 1 - c_{01} \equiv 1 - c_0 \equiv y_0 c_0$ – степень превращения A_i ; $\tilde{a}_i = a_i/n_i = n_i^{-1} \partial \bar{w}_{0i} / \partial c_{0i} \geq 0$ – приведенная к единичному порядку $n_i=1$ чувствительность номинальной скорости реакции как “ее” статический коэффициент преобразования (КП) [7,10,11]; $\tilde{A}_i = 1 + \tilde{a}_i$ – приведенный КП подсистемы “реактор $+i$ -ая реакция”; $\tilde{A} = 1 + \tilde{a}_1 + \tilde{a}_2$ – приведенный КП системы; $\gamma_{0k} \notin f(\tau_0)$ – симплекс констант скоростей ($\gamma_{0k}(n_i=1) = y_0*$).

Суммарный баланс концентраций при произвольных зависимостях $\bar{k}_i(\bar{\tau}), c_i^{\text{ex}}(\bar{\tau}), v^{\text{ex}}(\bar{\tau}) = \bar{v}(\bar{\tau}) \Rightarrow \bar{V} = 1$ характеризует ПРИС как аппарат [9]

$$\begin{cases} \frac{d(c_1 + \tilde{c}_2)}{d\bar{\tau}} + \bar{v}(\bar{\tau})(c_1 + \tilde{c}_2) = \bar{v}(\bar{\tau})c_1^{\text{ex}}(\bar{\tau}) \\ \bar{\tau} = 0, \quad c_1 + \tilde{c}_2 = 1 \equiv c_0 + x_0, \end{cases} \quad (3)$$

где $c_1 \equiv \tilde{c}_1$, $c_2 = \tilde{c}_2/\alpha$ – приведенные концентрации.

При $c_1^{\text{ex}} = \text{const}$, независимо от вида $\bar{v}(\bar{\tau})$, реализуется “мягкий” [9,7] – стационарный по отношению к сумме концентраций – режим работы ПРИС

$$c_1(\bar{\tau}) + \tilde{c}_2(\bar{\tau}) = 1 \Leftrightarrow c_0\varepsilon_1(\bar{\tau}) + x_0\varepsilon_2(\bar{\tau}) = 0 \quad [c_1^{\text{ex}} = 1], \quad (4)$$

где $\varepsilon_i = (c_i/c_{0i}) - 1 = (\tilde{c}_i/\tilde{c}_{0i}) - 1$ – относительные отклонения c_i от номиналов.

Учет только дезактивации катализатора ($\bar{k}_i \in f(\bar{\tau})$) ведет к некоторому упрощению нелинейной модели (1)

$$\left. \begin{cases} \frac{dc_1}{d\bar{\tau}} = 1 - c_1 - \bar{k}_1(\bar{\tau})c_1^{n_1} + \alpha^{-1}\bar{k}_2(\bar{\tau})c_2^{n_2} \\ \frac{dc_2}{d\bar{\tau}} = -c_2 + \alpha\bar{k}_1(\bar{\tau})c_1^{n_1} - \bar{k}_2(\bar{\tau})c_2^{n_2} \\ \bar{\tau} = 0, \quad c_1 = c_0, \quad c_2 = \alpha x_0 \end{cases} \right\} \quad [c_1^{\text{ex}} = \bar{v} = 1]. \quad (8)$$

Формализм описания процесса дезактивации. Самая простая модель дезактивации подсистемы “катализатор $+i$ -ая реакция” основывается на уравнении, идентичном по форме к кинетическому степенному уравнению для концентрации ин-

гредиента [5]: $dk_i/d\tau = -k_{D(i)}k_i^{d_i}$, где $\{d_i, k_{D(i)}\} \notin f(\tau)$ – порядки и константы скоростей дезактивации как независимые параметры модели. При часто наблюдаемом первом порядке $d_i=1 \Rightarrow [k_{D(i)}]=c^{-1}$.

Так, нами было доказано, что формальная кинетика промышленной реакции деактивирования ионола в присутствии твердых катализаторов до 2-трет-бутил-4-метил-фенола – полупродукта в производстве широко используемых 2,2'-метилен-бисфенольных антиоксидантов – хорошо описывается уравнением 1-го порядка с константой скорости дезактивации также 1-го порядка [6].

В рамках степенной модели формулы для расчета факторов дезактивации $\Phi_i \equiv k_i/k_{0i} = \bar{k}_i/\bar{k}_{0i} \leq 1$ имеют вид [8, 9]

$$\begin{cases} \Phi_i = \left[1 - (1 - d_i)\bar{k}_{D(i)}\bar{\tau}\right]^{1/(1-d_i)} \notin f(\tau_0) & [d_i \neq 1], \\ \Phi_i = \exp(-\bar{k}_{D(i)}\bar{\tau}) & [d_i = 1], \end{cases} \quad (6)$$

где $\bar{k}_{D(i)} = k_{D(i)}\tau_0 k_{0i}^{d_i-1} \propto \tau_0$ – комплексы констант скоростей дезактивации катализатора в ПРИС.

Как следует из (6), при $d_i < 1$ дезактивация остановит ($\Phi_i=0$) реакцию через конечный промежуток времени $\bar{\tau}_i = [(1 - d_i)\bar{k}_{D(i)}]^{-1}$, а при $d_i \geq 1$ – теоретически бесконечный (практически $\bar{\tau}_i \gg \gg 1/\bar{k}_{D(i)} \Rightarrow \Phi_i \ll 1$). Отметим две мыслимые вариации поведения системы: 1) если $\bar{\tau}_2 < \bar{\tau}_1$, то обратимая реакция в момент $\bar{\tau}_2$ может стать необратимой; 2) при $\bar{\tau}_1 \leq \bar{\tau}_2$, через время, когда скорости реакций сравняются, дальнейшее функционирование ПРИС сводится к “вымыванию” конечного продукта исходным реагентом.

Для слабой дезактивации ($(1-\Phi_i) \ll 1$) после разложения (6) в ряд Тейлора по малому параметру $\bar{k}_{D(i)}\bar{\tau} \notin f(\tau_0)$ получим линейную зависимость, достоверную при произвольном порядке дезактивации [7,9]

$$\Phi_i \approx 1 - \bar{k}_{D(i)}\bar{\tau} \Leftrightarrow |\varepsilon_{k(i)}| \approx \bar{k}_{D(i)}\bar{\tau} \ll 1,$$

где $\varepsilon_{k(i)} = (\bar{k}_i/\bar{k}_{0i}) - 1 \equiv \Phi_i - 1$ – относительное отклонение \bar{k}_i от номинала.

Видно, что комплекс $\bar{k}_{D(i)} = k_{0i}^{d_i-1}k_{D(i)}\tau_0$ – единственный параметр модели (7), который равен скорости дезактивации $\bar{w}_{D(i)} = -d\Phi_i/d\bar{\tau} \approx \bar{k}_{D(i)}$ и характеризует дезактивационные свойства i -ой подсистемы в целом. При этом факторы влияния формально отдельных элементов очевидны: k_{0i} – реакции; $d_i, k_{D(i)}$ – катализатора; τ_0 – реактора. Уравнение (7) точно при $d_i=0$ (6).

Вместе с тем величины $\bar{k}_{D(i)}$, как следует из (7), ограничивают область рациональных –

экономически целесообразных – сроков эксплуатации промышленного катализатора

$$\left\{ \begin{array}{l} \bar{k}_{d(i)} \bar{\tau}_{max} \ll 1 \\ \bar{\tau}_{max} > 1 \end{array} \right\} \Leftrightarrow 1 \ll \bar{\tau}_{max} \ll 1/\bar{k}_{d(i)} \quad (8)$$

Конкретное $\bar{\tau}_{max}$ (абсолютное значение времени $\bar{\tau}_{max} \sim 10^1 \dots 10^4$ ч [5]) рассчитывается по максимально-допустимой величине $|\varepsilon_\eta| = (\eta/\eta_0) - 1|_{max}^{don} < 1$ для выхода $\eta(\bar{\tau})$ продукта (рисунок).

Линеаризация модели. Ограничившись именно промышленным – практически стационарным – режимом с дезактивацией катализатора по закону (7), решение системы (5) получим при выполнении условия [7, 8]

$$|\varepsilon_i| \ll 1 \Leftrightarrow |\varepsilon_{k(i)}| \ll 1 \quad (9)$$

Можно показать ($w_i = w_{0i}\Phi_i(1 + n_i\varepsilon_i)$), что тогда задача Коши (5) с учетом соотношений (4) примет вид “простого” линейного неоднородного уравнения, в частности, для реагента

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\varepsilon_1}{d\bar{\tau}} + (1 + a_1\Phi_1 + a_2\Phi_2)\varepsilon_1 = \tilde{a}_1(1 - \Phi_1) - \frac{\tilde{a}_1\tilde{a}_2}{1 + \tilde{a}_2}(1 - \Phi_2) \\ \bar{\tau} = 0, \varepsilon_1 = 0, \end{array} \right. \quad (10)$$

где в левой части (10) $1 \equiv \bar{k}_0^{p-pa} \Leftrightarrow k_0^{p-pa} = 1/\tau_0$, c^{-1} – статический КП или, по-другому, константа скорости ПРИС [11]; $a_i \equiv a_{0i}^{p-pa} = n_i \bar{w}_{oi}/c_{0i} = n_i \tilde{a}_i$ – статические КП реакций; $1 + \sum a_i\Phi_i(\bar{\tau})$ – динамический (с учетом дезактивации) КП системы.

Подчеркнем, что уравнение (10) точное (система (5) – линейна) при всех $2^2=4$ размещениях из двух значений двух элементов множества $\{n_i\}=0;1$, следовательно, для сильной дезактивации: $|\varepsilon_{k(i)}| \leq 1 \Rightarrow |\varepsilon_i| \leq 1$.

В случае “промышленного” варианта (7)

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\varepsilon_1}{d\bar{\tau}} + [A - (g_1 + g_2)\bar{\tau}]\varepsilon_1 = \left(\tilde{g}_1 - \frac{\tilde{a}_1}{1 + \tilde{a}_2} \tilde{g}_2 \right) \bar{\tau} \\ \bar{\tau} = 0, \varepsilon_1 = 0, \end{array} \right. \quad (11)$$

где $A = 1 + n_1\tilde{a}_1 + n_2\tilde{a}_2$ – КП системы в фиксированной точке $y_0 = \tilde{a}_1/(1 + \tilde{a}_2)$; $|g_i| \equiv |n_i|\tilde{g}_i = \bar{k}_{d(i)}|a_i| \langle\langle |a_i|$ (см. неравенство (8)) – комплексы влияния дезактивации на КП реакций. Уравнение (11) точно при $\{n_i\}=0;1$, $d_i=0$. Коэффициент $[A - (g_1 + g_2)\bar{\tau}]$ возле ε_1 описывает линейный закон снижения (при $\sum g_i > 0$) КП системы с течением времени.

Аналитическое решение задачи. Как следует из (11), лишь для сравнительно малых (13) промежутков времени задача приобретет тип линейного уравнения с постоянными коэффициентами

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{d\varepsilon_1}{d\bar{\tau}} + A\varepsilon_1 = (\tilde{g}_1 - y_0\tilde{g}_2)\bar{\tau} \\ \bar{\tau} = 0, \varepsilon_1 = 0, \end{array} \right. \quad (12)$$

откуда в явном виде

$$\varepsilon_1 = \frac{\tilde{g}_1 - y_0\tilde{g}_2}{A^2} (A\bar{\tau} + e^{-A\bar{\tau}} - 1) \left[\bar{\tau} \ll \frac{A}{g_1 + g_2} \right] \quad (13)$$

Используя формулы из (2) для расчета КП $\tilde{a}_1 = y_0(1 + \delta_{0w})/\delta_{0w}$, $\tilde{a}_2 = 1/\delta_{0w}$ и соотношение (4) $\varepsilon_2 = -\varepsilon_1/y_0$, получим в несколько другой форме

$$\varepsilon_2 = \varepsilon_n = \varepsilon_x = \bar{k}_{d1} \frac{\chi_d - \delta_{0w}}{A^2 \delta_{0w}} (A\bar{\tau} + e^{-A\bar{\tau}} - 1), \quad (14)$$

где $\varepsilon_x = (x/x_0) - 1$, $\varepsilon_n = (\eta/\eta_0) - 1$ ($x=1-c_1$, $\eta=x/x_0$ – мгновенные степень превращения реагента и выход продукта); $\chi_d = (\bar{k}_{d2}/\bar{k}_{d1}) - 1 \equiv \gamma_d - 1$ – относительная разность констант скоростей дезактивации катализатора обратной и прямой реакций; $\delta_{0w} = (\alpha \bar{w}_{01}/\bar{w}_{02}) - 1 \equiv \gamma_{0w} - 1$ – относительная разность номинальных скоростей прямой реакции накапливания и обратной – расходования A_2 ; $\chi_d - \delta_{0w} = Y_d - Y_{0w}$ (Y_d , $Y_{0w} \geq 1$ – соответственные симплексы).

Из (14) и (8) в случае промышленного катализатора $\bar{\tau} \gg 1 \Rightarrow A\bar{\tau} \gg 1 \Rightarrow$

$$\varepsilon_n \approx \frac{\chi_d - \delta_{0w}}{A\delta_{0w}} \bar{k}_{d1} \bar{\tau} \propto \bar{k}_{d1} \bar{\tau} \approx |\varepsilon_{k1}| \quad [\bar{\tau} \gg 1] \quad (15)$$

Для часто наблюдаемого случая реакции 1-го порядка

$$\varepsilon_n = \varepsilon_x \approx [(\gamma_d/\gamma_{0w}) - 1] c_0 \bar{k}_{d1} \bar{\tau} \quad [n_i = 1], \quad (16)$$

где $Y_{0w} = Y_{0k}/y_0 = y_{0*}/y_0$, и в действительности $\varepsilon_x(x_0) \approx [(Y_d/Y_{0k} + 1)x_0 - 1]\bar{k}_{d1}\bar{\tau}$. Например, увеличение τ_0 повышает степень превращения $x_0 = k_{01}/(k_{01} + k_{02} + \tau_0^{-1})$ [11] и одновременно приводит к более продолжительному действию катализатора, что уменьшает значение $\varepsilon_x < 0 < x_0 < (1 + Y_d/Y_{0k})^{-1}$ при условии $\{Y_d/Y_{0k}, \bar{k}_{d1}, \bar{\tau}\} = \text{const}$.

Заметим, что “мгновенно-равновесное” [8] значение $\varepsilon_x(\tau_0 \rightarrow \infty)$ закономерно равно рассчитанному для системы “кatalитическая реакция $A_1 \leftrightarrow A_2 + \text{РИВ}$ ”: $\varepsilon_{x*} = \lim_{\substack{\delta_{0w} \rightarrow 0 \\ A \rightarrow \infty}} \varepsilon_x = (\gamma_d - 1)(n_1 y_{0*} + n_2)^{-1} \bar{k}_{d1} \bar{\tau}$.

Анализ решения. Из (14)–(16) вытекает, что по отношению к знакам ε_n возможны три разновидности функционирования системы ($A\bar{\tau} + e^{-A\bar{\tau}} - 1 \geq 0$)

$$\left. \begin{array}{l} \varepsilon_n \geq 0 \Leftrightarrow \gamma_d > \gamma_{0w} \Leftrightarrow \bar{k}_{d2} \bar{w}_{02} > \bar{k}_{d1} \alpha \bar{w}_{01} \\ \varepsilon_n \equiv 0 \Leftrightarrow \gamma_d = \gamma_{0w} \Leftrightarrow \bar{k}_{d2} \bar{w}_{02} = \bar{k}_{d1} \alpha \bar{w}_{01} \\ \varepsilon_n \leq 0 \Leftrightarrow \gamma_d < \gamma_{0w} \Leftrightarrow \bar{k}_{d2} \bar{w}_{02} < \bar{k}_{d1} \alpha \bar{w}_{01} \end{array} \right\} \left[c_1^{\text{bx}} = \bar{v} = 1 \right], \quad (17)$$

где $\bar{k}_{d1}\alpha\bar{w}_{01}$, $\bar{k}_{d2}\bar{w}_{02}$ – комплексы влияния дезактивации на скорости реакций соответственно накопления и расходования A_2 (в рамках модели (7) симплекс $Y_d = \bar{k}_{d2}/\bar{k}_{d1} \approx \bar{w}_{d2}/\bar{w}_{d1} = Y_{d(w)}$, т.е. равен симплексу скоростей дезактивации).

В первом случае концентрация продукта со временем будет увеличиваться (реагента – уменьшаться), (4): быстрее уменьшается скорость обратной реакции, чем прямой. Разумеется, что это – лучший вариант в присутствии некого “идеального катализатора”. Во втором – тоже теоретически достоверном, но практически трудно реализуемом, – имеет место эффект саморегулирования [7-9], т.е. стационарность режима на протяжении некоторого промежутка времени (8) нарушаться не будет. Третий случай – “стандартный”, в частности, единственный при равенстве $\Upsilon_d=1$ констант скоростей дезактивации.

Отметим, что формулы (17) совпадают с полученными в [9] при исследовании закономерностей регулирования скорости потока с целью поддерживания стационарного режима работы ПРИС в условиях дезактивации катализатора. В лучшем варианте ($\Upsilon_d > \Upsilon_{0w}$) для обеспечения равенства $\varepsilon_\eta = 0$ возможно увеличение скорости потока с повышением производительности аппарата как следствием идеальности катализатора, постепенно превращающего обратимую реакцию в необратимую.

Для необратимой реакции ($\bar{a}_2 = 0$, $\delta_{0w} \rightarrow \infty$) логично реализуется только последний, худший вариант снижения выхода продукта

$$\varepsilon_\eta = -\frac{\bar{k}_{d1}}{A_1^2} (A_1 \bar{\tau} + e^{-A_1 \bar{\tau}} - 1) \leq 0 \quad [A_1 \rightarrow \alpha A_2], \quad (18)$$

где $A_1 = 1 + a_1 = 1 + n_1 y_0$ – КП системы “ПРИС + реакция $A_1 \leftrightarrow \alpha A_2$ ”.

На рисунке представлены зависимости (16) $|\varepsilon_\eta| = f(\bar{\tau})$ для реакции 1-го порядка при выполнении необходимого и достаточного условий [7, 9] ведения непрерывного промышленного процесса

$$\begin{cases} |\varepsilon_\eta(\bar{\tau} \leq \bar{\tau}_{max})| \ll 1 \\ 1 \ll \bar{\tau}_{max} \ll 1/\bar{k}_{d1}. \end{cases} \quad (19)$$

Как видно из рисунка, при заданных $|\varepsilon_\eta| = \varepsilon_x|_{max}^{don} = \text{const}$ и $x_0 = \text{const}$ относительное время $\bar{\tau}_{max} = \tau_{max}/\tau_0$ работы системы в практически стационарном режиме с уменьшением соотношения $\Upsilon_d/\Upsilon_{0w} > 1 \Leftrightarrow \varepsilon_\eta > 0$ симплексов скоростей дезактивации катализатора и скоростей реакций увеличивается, а при $\Upsilon_d/\Upsilon_{0w} < 1 \Leftrightarrow \varepsilon_\eta < 0$ – сравнительно слабо уменьшается. Объяснением служит приближение к узкой (теоретически бесконечно малой) области саморегулирования, в которой “нивелированы” дезактивационные свойства системы: $\Upsilon_d/\Upsilon_{0w} = 1 \Leftrightarrow \varepsilon_\eta = 0$. Это соответствует, вероятно, наиболее “устойчивому во времени” жестко-стационарному режиму.

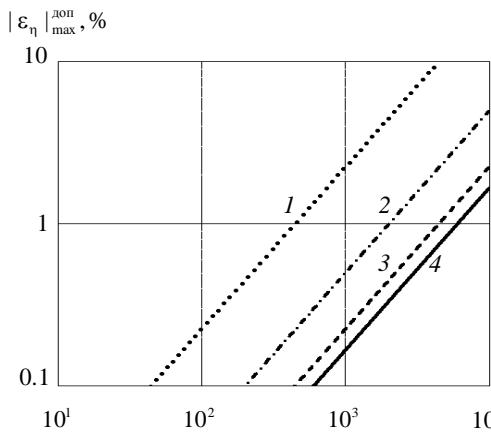


Рис. Номограмма для определения рационального времени $\bar{\tau}_{max} >> 1$ работы системы «ПРИС + реакция $A_1 \xrightleftharpoons[n_2=1]{n_1=1} \alpha A_2 +$ твердый катализатор» по максимально-допустимой величине относительного отклонения $|\varepsilon_\eta| = \varepsilon_x|_{max}^{don} \propto \bar{k}_{d1}$ выхода продукта от номинала вследствие дезактивации промышленного катализатора ($\bar{k}_{d1} = 10^{-5}$) при фиксированной степени превращения $x_0 = 75\%$ реагента и различных значениях соотношения Υ_d/Υ_{0w} : 1 – $\Upsilon_d/\Upsilon_{0w} = 10$, 2 – 3 ($\varepsilon_\eta > 0$); 3 – $\Upsilon_d/\Upsilon_{0w} = 1/10$, 4 – $1/3$ ($\varepsilon_\eta < 0$)

Fig. Nomogram for determination of a rational operation time $\bar{\tau}_{max} >> 1$ of a system “perfect-mixing flow reactor + reaction $A_1 \xrightleftharpoons[n_2=1]{n_1=1} \alpha A_2 +$ solid catalyst” on maximum-admissible magnitude of a relative deviation $|\varepsilon_\eta| = \varepsilon_x|_{max}^{don} \propto \bar{k}_{d1}$ of a product yield from nominal value owing to deactivation of the industrial catalyst ($\bar{k}_{d1} = 10^{-5}$) at the fixed degree of transformation $x_0 = 75\%$ of a reagent and various values of relation Υ_d/Υ_{0w} : 1 – $\Upsilon_d/\Upsilon_{0w} = 10$, 2 – 3 ($\varepsilon_\eta > 0$); 3 – $\Upsilon_d/\Upsilon_{0w} = 1/10$, 4 – $1/3$ ($\varepsilon_\eta < 0$)

ВЫВОДЫ

Получено аналитическое решение задачи описания нестационарного режима работы системы “ПРИС + реакция $A_1 \leftrightarrow \alpha A_2$ ” в условиях дезактивации промышленного катализатора: относительное отклонение $\varepsilon_\eta = \varepsilon_x$ выхода продукта (степени превращения реагента) от номинала мало на протяжении достаточно длительного времени $\bar{\tau}_{max}$ ($|\varepsilon_\eta| \ll 1$) $>> 1$ работоспособности катализатора.

Значения и знаки величины ε_η определяются разностью симплекса $\Upsilon_d = \bar{k}_{d2}/\bar{k}_{d1}$ констант скоростей дезактивации катализатора и симплекса $\Upsilon_{0w} = \bar{w}_{01}/\bar{w}_{02}$ номинальных скоростей реакций, в частности, при $\Upsilon_d < \Upsilon_{0w} \Rightarrow \varepsilon_\eta < 0$, при $\Upsilon_d > \Upsilon_{0w} \Rightarrow \varepsilon_\eta > 0$. При $\Upsilon_d = \Upsilon_{0w} \Rightarrow \varepsilon_\eta = 0$ существует теоретический шанс саморегулированной поддержки исходного стационарного режима.

Рассчитана номограмма для определения рационального срока эксплуатации $1 \ll \bar{\tau}_{max} \ll \infty$ катализатора по максимальнодопустимому значению $|\varepsilon_\eta|_{max}^{don} \ll 1$ в случае реакции 1-го порядка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Слинько М.Г. // Теорет. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 1. С. 16-34;
Slinko M.G. // Teoret. Osnovy Khim. Tekh. 2007. V. 41. N 1. P. 16-34 (in Russian).
2. Евдокимов Д.В., Кочубей А.А., Поляков Н.В. // Вісник ДНУ. Сер. Моделювання. 2009. № 8. С. 3-17;
Evdokimov D.V., Kochubeiy A.A., Polyakov N.V. // Visnyk DNU. Ser. Modeluvannia. 2009. N 8. P. 3-17 (in Russian).
3. Самойлов Н.А. Моделирование в химической технологии и расчет реакторов. Уфа: ООО «Монография». 2005. 224 с.;
Samoylov N.A. Modeling in engineering chemistry and calculation of reactors. Ufa: OOO "Monografiya". 2005. 224 p. (in Russian).
4. Самарский А.А. Михайлов А.П. Математическое моделирование: Идеи. Методы. Примеры. М: ФИЗМАТЛИТ. 2002. 320 с.;
Samarskiy A.A., Mikhaylov A.P. Mathematical modeling: Ideas. Methods. Examples. M.: FIZMATLIT. 2002. 320 p. (in Russian).
5. Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. М.: Химия. 1989. 384 с.;
Zhorov Yu.M. Kinetics of industrial organic reactions. M.: Khimiia. 1989. 384 p. (in Russian).
6. Лучейко И.Д. Разработка реакторов для катализических процессов в системе жидкость – твердое тело, сопрово- ждающихся газовыделением. Автореф. дис. ... к.т.н. Львов: Гос. ун-т “Львовская политехника”. 1993. 16 с.;
Lucheyko I.D. Development of reactors for catalytic processes in system liquid – solid accompanying with gas evolution. Extended abstract of the dissertation for candidate of technical sciences. Lvov. Gosud. universitet "Lvovskaia politekhnika". 1993. 16 p. (in Russian).
7. Лучейко И.Д. // Наук. вісті НТУУ “КПІ”. 2012. № 6. С. 145-151;
Lucheyko I.D. // Nauk. visti NTUU "KPI". 2012. N 6. P. 145-151 (in Russian).
8. Лучейко И.Д. // Наук. зап. ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Хімія. 2008. № 14. С. 58-65;
Lucheyko I.D. // Nauk. zap. TNPU im. V. Hnatiuka. Ser. Khimiia. 2008. N 14. P. 58-65 (in Russian).
9. Лучейко И.Д. // Наук. зап. ТНПУ ім. В. Гнатюка. Сер. Хімія. 2012. № 19. С. 62-69;
Lucheyko I.D. // Nauk. zap. TNPU im. V. Hnatiuka. Ser. Khimiia. 2012. N 19. P. 62-69 (in Russian).
10. Lucheyko I.D. // XIX Mendeleev Congress on General and Applied chemistry. V. 1: abstracts. Volgograd. 2011. P. 532.
11. Лучейко И.Д. // Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикл. химии. Т. 1. Волгоград. 2011. С. 544;
Lucheyko I.D. // XIX Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry. V. 1: abstracts. Volgograd. 2011. P. 544.
12. Лучейко И.Д. Тез. докл. III Междунар. конф. по химии и хим. технологиям. Ереван. 2013. С. 155-158;
Lucheyko I.D. // Abstracts of presentations of III Int. Conf. on Chemistry and Chemical Technology. Yerevan. 2013. P. 155-158.

Кафедра энергосбережения и энергетического менеджмента

РАСШИРЕННЫЙ ПРИНЦИП МАКСИМАЛЬНОЙ ЭНТРОПИИ ДЛЯ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССА ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В АТЕРМАЛЬНОЙ СИСТЕМЕ

(Ярославский государственный технический университет,
Московский государственный университет инженерной экологии)
e-mail: balunovai@ystu.ru

Предложена расширенная версия принципа максимальной энтропии с введением в качестве критерия правдоподобия информационной энтропии сложного опыта. Расширенная версия применена для описания неравновесного процесса фазовых превращений при эволюции атермальной системы к термодинамическому равновесию. Показано, что учет атермальных свойств смеси в общей постановке и решении задачи приводит к зависимостям, в которые входят коэффициенты активности в характерной для термодинамики форме. Зависимости для идеальных систем воспроизводятся как частный случай. Приведен пример расчета, иллюстрирующий технику учета атермальных свойств смеси.

Ключевые слова: атермальная система, фазовые превращения, принцип максимальной энтропии, энтропия сложного опыта, условные вероятности, энтропийный коэффициент активности

В последние десятилетия для моделирования различных процессов широко используется вариационный принцип максимальной информационной энтропии (формализм Джейнса [1]). При описании объектов химической технологии метод позволяет отказаться от модельных представлений, постулирующих механизм процесса, и получать наиболее вероятные распределения компонентов на основе достоверной, но всегда неполной информации [2]. В качестве критерия максимального правдоподобия используется информационная энтропия Шеннона. Однако известно, что энтропия Шеннона сформулирована только для идеальных систем – «каналов без шумов» [3]. Поэтому применение принципа максимальной информационной энтропии ограничено системами, близкими к идеальным. Это положение хорошо согласуется с практикой применения информационной энтропии в теории связи, где в общем случае рассматриваются идеальные каналы и каналы с шумами. Для описания каналов с шумами используется энтропия сложного опыта, которая дополнительно включает условную энтропию и условные вероятности.

В настоящей статье рассматривается расширенная версия принципа максимальной энтропии с введением в качестве критерия правдоподобия информационной энтропии сложного опыта. Расширенный принцип использован для описания процесса фазовых превращений в системах, для которых введение свойств неидеальности сводится только к учету различия размеров микрочастиц (атермальные смеси). В работе [4] аналогичная задача решена для идеальных систем.

Наиболее вероятное распределение компонентов в двухфазной неравновесной системе. Рассмотрим двухфазную открытую атермальную систему и найдем закон наиболее вероятного распределения компонентов между фазами в ходе неравновесного процесса. Для определенности будем полагать, что взаимодействуют паровая (газовая) и жидккая фазы (рис. 1).

Температура и давление в системе поддерживаются постоянными, так что имеют место лишь диффузионные процессы.

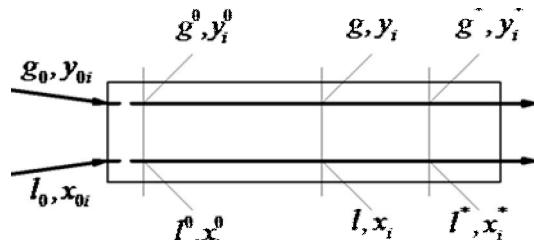


Рис. 1. Схема потоков при взаимодействии неравновесных фаз
Fig. 1. Fluxes scheme at the interaction of non-equilibrium phases

Обозначим начальные мольные распределения компонентов в паровой и жидкой фазах – y_{0i} и x_{0i} ($i = \overline{1, m}$); m – число компонентов в смеси; начальные мольные расходы паровой и жидкой фаз – g_0 и l_0 . Те же параметры в текущем сечении будем обозначать y_i , x_i , g и l , соответственно.

Составим исходную систему уравнений для некоторого текущего сечения применительно к противоточному движению фаз (рис. 1).

Уравнения покомпонентного материального баланса

$$gy_i + lx_i = g_0 y_{0i} + l_0 x_{0i} \quad (i = \overline{1, m}) \quad (1)$$

Уравнения нормировки концентраций

$$\sum_{i=1}^m y_i = 1, \quad (2)$$

$$\sum_{i=1}^m x_i = 1. \quad (3)$$

Следуя формализму Джейнса [1], зададим состояние фаз вблизи текущего сечения средним значением некоторой функции, характеризующей энергетическое состояние системы

$$g \sum_{i=1}^m a_{yi} y_i + l \sum_{i=1}^m a_{xi} x_i = \langle a \rangle, \quad (4)$$

где a_{yi} и a_{xi} – экспериментально определяемые коэффициенты, оценивающие характерное свойство компонентов (частиц) i -го типа для паровой и жидкой фаз; $\langle a \rangle$ – среднее значение (математическое ожидание) этих коэффициентов.

Уравнение (4) является характерным для формализма Джейнса. При описании процессов с фазовыми и химическими превращениями оно задает свойства компонентов и одновременно фиксирует состояния системы в ходе неравновесного процесса [2,5]. Предполагается, что коэффициенты a_{yi} и a_{xi} зависят лишь от типа частиц и внешних параметров (температуры и давления). Физический смысл этих коэффициентов раскроем позже.

Таким образом, в системе (1)–(4) $m+3$ уравнения и $2m+2$ неизвестных: y_i , x_i ($i = \overline{1, m}$), g и l . При $m \geq 2$ исходная система уравнений незамкнута. Поэтому решаем задачу в условиях неполной исходной информации.

Ранее [4] для получения недостающей информации использовался формализм Джейнса, в основе которого лежит максимизация энтропии

$$H = -g \sum_{i=1}^m y_i \ln y_i - l \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i.$$

Применение этой функции предполагает, что вероятность обнаружения частицы i -го типа в смеси точно равна ее мольной доле. Последнее справедливо лишь в том случае, если размеры частиц одинаковы, т.е. для идеальных систем.

В общем случае эта вероятность связана с размером и формой (объемом) частиц. Поэтому для оценки неопределенности искомых величин в атермальной системе используем энтропию сложного опыта [6]

$$H = -g \sum_{i=1}^m y_i \ln y_i + g \sum_{i=1}^m y_i H_i^y - \\ - l \sum_{i=1}^m x_i \ln x_i + l \sum_{i=1}^m x_i H_i^x, \quad (5)$$

где H_i^y и H_i^x – частные условные энтропии, относящиеся к i -му компоненту в паровой и жидкой фазах.

В качестве меры неопределенности энтропия сложного опыта (5) выбрана на основе следующих соображений. Для получения информации о составах и количествах фаз необходимо провести мысленный эксперимент, заключающийся в определении типа частиц, случайно извлекаемых из каждой фазы некоторого малого, но макроскопического (элементарного) объема, со средоточенным вблизи текущего сечения. При этом, если принять, что размеры частиц одинаковы (идеальная система), вероятность извлечения частицы i -го типа равна ее мольной доле в соответствующей фазе. Неопределенность результатов серии таких опытов оценивает шенноновская энтропия, входящая в состав функции (5). Если частицы (компоненты) различаются по размерам (атермальная система), то возникает дополнительная неопределенность, связанная с переносом результатов опытов, проведенных с идеальной системой, на неидеальную систему. Для устранения этой неопределенности надлежит провести дополнительные опыты, заключающиеся в выявлении того, как результат опыта с идеальной системой должен измениться при переходе к неидеальной системе. Для оценки неопределенности таких опытов следует ввести дополнительные характеристики – условные вероятности p_{ik}^y и p_{ik}^x , а также частные условные энтропии

$$H_i^y = -\sum_{k=1}^m p_{ik}^y \ln p_{ik}^y, \\ H_i^x = -\sum_{k=1}^m p_{ik}^x \ln p_{ik}^x \\ (i = \overline{1, m}),$$

где p_{ik}^y – вероятность того, что в последовательности частиц, извлекаемых случайно из паровой фазы атермальной системы, на месте частицы i будет обнаружена частица k ; p_{ii}^y – вероятность того, что этого не произойдет, т.е. и для атермальной системы в рассматриваемой последовательности будет обнаружена частица i ; p_{ik}^x , p_{ii}^x – аналогично для жидкой фазы.

Теперь формально задача сводится к следующему: при известных значениях параметров y_{oi} , x_{oi} ($i = \overline{1, m}$), g_0 и l_0 , а также заданных величинах, характеризующих выделенный элементарный объем, a_{yi} , a_{xi} ($i = \overline{1, m}$), $\langle a \rangle$, p_{ik}^y , p_{ik}^x ($i, k = \overline{1, m}$) требуется найти такие значения y_i , x_i ($i = \overline{1, m}$), g и l , которые бы доставляли максимум энтропии (5) при соблюдении ограничений (1)–(4).

Задачу решаем методом неопределенных множителей Лагранжа. Вводим неопределенные множители для ограничений (1)–(4) соответственно λ_i ($i = \overline{1, m}$), λ_y , λ_x , λ и составляем функцию Лагранжа

$$F = H + \sum_{i=1}^m \lambda_i (gy_i + lx_i) + \lambda_y \sum_{i=1}^m y_i + \\ + \lambda_x \sum_{i=1}^m x_i + \lambda \left(g \sum_{i=1}^m a_{yi} y_i + l \sum_{i=1}^m a_{xi} x_i \right).$$

Дифференцируя эту функцию по переменным y_i , x_i , g , l и приравнивая производные к нулю, получаем необходимые условия максимума энтропии (5)

$$\frac{\partial F}{\partial y_i} = -g(1 + \ln y_i) + gH_i^y + g\lambda_i + \lambda_y + \lambda g a_{yi} = 0 \quad (6) \\ (i = \overline{1, m}),$$

$$\frac{\partial F}{\partial x_i} = -l(1 + \ln x_i) + lH_i^x + l\lambda_i + \lambda_x + \lambda l a_{xi} = 0 \quad (7) \\ (i = \overline{1, m}),$$

$$\frac{\partial F}{\partial g} = -\sum_{i=1}^m y_i \ln y_i + \sum_{i=1}^m y_i H_i^y + \sum_{i=1}^m \lambda_i y_i + \\ + \lambda \sum_{i=1}^m a_{yi} y_i = 0, \quad (8)$$

$$\frac{\partial F}{\partial l} = -\sum_{i=1}^m x_i \ln x_i + \sum_{i=1}^m x_i H_i^x + \sum_{i=1}^m \lambda_i x_i + \\ + \lambda \sum_{i=1}^m a_{xi} x_i = 0. \quad (9)$$

Эти $2m+2$ уравнения совместно с ограничениями (1)-(4) образуют замкнутую систему из $3m+5$ уравнений для определения следующих $3m+5$ неизвестных: y_i , x_i , λ_i ($i = \overline{1, m}$), g , l , λ_y , λ_x , λ .

Основные дальнейшие выкладки будут касаться решения полученной системы алгебраических уравнений.

Из уравнений (6) и (7) находим при $g \neq 0$ и $l \neq 0$

$$y_i = \exp(\lambda_i + \lambda_y / g + \lambda a_{yi} + H_i^y - 1), \quad (10)$$

$$x_i = \exp(\lambda_i + \lambda_x / l + \lambda a_{xi} + H_i^x - 1). \quad (11)$$

Для определения λ_y используем уравнение (8), подставив в него значение y_i из (10) и учитывая, что $\sum y_i = 1$. Получаем $\lambda_y = g$. Аналогичной подстановкой x_i в (9) находим, что $\lambda_x = l$.

Теперь уравнения (10) и (11) принимают вид

$$y_i = \exp(\lambda_i + \lambda a_{yi} + H_i^y), \quad (12)$$

$$x_i = \exp(\lambda_i + \lambda a_{xi} + H_i^x). \quad (13)$$

Для определения λ_i используем ограничение (1) совместно с (12) и (13)

$$\exp(\lambda_i) = z_i / [g \exp(\lambda a_{yi} + H_i^y) + l \exp(\lambda a_{xi} + H_i^x)].$$

Подставляя значение $\exp(\lambda_i)$ в (12) и (13), находим

$$y_i = \frac{g_0 y_{0i} + l_0 x_{0i}}{g + l \exp[-\lambda(a_{yi} - a_{xi}) - (H_i^y - H_i^x)]}, \quad (14)$$

$$x_i = \frac{g_0 y_{0i} + l_0 x_{0i}}{l + g \exp[\lambda(a_{yi} - a_{xi}) + (H_i^y - H_i^x)]}. \quad (15)$$

Кроме того, из условия (2) имеем

$$\sum_{i=1}^m \frac{g_0 y_{0i} + l_0 x_{0i}}{g + l \exp[-\lambda(a_{yi} - a_{xi}) - (H_i^y - H_i^x)]} = 1. \quad (16)$$

Множитель Лагранжа λ можно было бы определить, используя ограничение (4). Однако поступим иначе. После того, как задача формально решена, будем считать заданным не параметр $\langle a \rangle$, фиксирующий состояние системы, а соответствующее ему значение множителя λ . Физический смысл и масштаб этого множителя раскроем при идентификации коэффициентов a_{yi} и a_{xi} .

Поскольку конечные формулы содержат только разность коэффициентов a_{yi} и a_{xi} , то начало отсчета этих коэффициентов не имеет значения. Например, вместо уравнения (4) можно ввести другое уравнение

$$g \sum_{i=1}^m (a_{yi} - a_{xi}) y_i = \langle a \rangle. \quad (17)$$

Здесь для правой части оставлено прежнее обозначение. Выражение (17) будем использовать далее как аналог уравнения (4).

Введем новые параметры

$$\gamma_{yi} = \exp(-H_i^y), \quad \gamma_{xi} = \exp(-H_i^x) \quad (18)$$

и, разделив уравнение (12) на (13), находим

$$\frac{y_i \gamma_{yi}}{x_i \gamma_{xi}} = \exp(\lambda(a_{yi} - a_{xi})), \quad (i = \overline{1, m}).$$

Из полученного уравнения видно, что умножение коэффициентов a_{yi} и a_{xi} на какое-либо число ничего не меняет в поставке и решении задачи. Это означает, что выбор масштаба для этих коэффициентов может быть произвольным. При изменении масштаба параметров a_{yi} и a_{xi} изменяется лишь масштаб множителя λ . Удобно принять значения a_{yi} и a_{xi} такими, чтобы при термодинамическом равновесии получить $\lambda = 1$, т.е.

$$\frac{y_i^* \gamma_{yi}^*}{x_i^* \gamma_{xi}^*} = \exp(a_{yi} - a_{xi}), \quad (i = \overline{1, m}),$$

где y_i^* , x_i^* – равновесные концентрации i -го компонента в паре и жидкости.

Произведения типа $y_i \gamma_{yi}$ и $x_i \gamma_{xi}$ носят название активностей компонентов [7]. Тогда левую часть последнего равенства можно рассматривать как коэффициент распределения, выраженный через отношение активностей. Следовательно, если использовать терминологию химической термодинамики, то параметры γ_{yi} и γ_{xi} , можно рассматривать как своеобразные коэффициенты активности. В связи с тем, что эти коэффициенты учитывают неидеальность, порождающую только энтропийными эффектами (размерами частиц), они названы энтропийными коэффициентами активности [8]. Их специфика приводит к тому, что

неидеальность паровой фазы будет сравнима с неидеальностью жидкой фазы, и это обстоятельство еще больше отличает энтропийные коэффициенты активности от общепринятых.

Таким образом, если в ходе неравновесного процесса температура и давление обеих фаз поддерживаются постоянными и одинаковыми, то

$$\ln K_i = a_{yi} - a_{xi},$$

где K_i – коэффициент распределения i -го компонента, выраженный через отношение энтропийных активностей.

Во всех остальных случаях параметр K_i следует рассматривать как эффективный коэффициент распределения, значение которого рассчитывается как среднее геометрическое двух коэффициентов, взятых для условий (температуры и давления) паровой и жидкой фаз [2].

Необходимо вновь подчеркнуть, что коэффициент распределения выражен здесь не через отношение равновесных концентраций, а через отношение энтропийных активностей. Поэтому рассматриваемый подход не позволяет использовать имеющиеся данные по константам фазового равновесия, если в них не внесены соответствующие поправки на неидеальность атермального характера γ_{yi}/γ_{xi} . Для вычисления этих поправок потребуется знать, в какой смеси и в какой области концентраций экспериментально определялись коэффициенты распределения.

Введя коэффициент распределения в (14)-(16), получаем окончательные расчетные зависимости, которые позволяют найти наиболее вероятное состояние системы при фиксированном значении параметра λ

$$y_i = \frac{g_0 y_{0i} + l_0 x_{0i}}{g + l\Gamma_i^{-1}K_i^{-\lambda}} \quad (i = \overline{1, m}), \quad (19)$$

$$x_i = \frac{g_0 y_{0i} + l_0 x_{0i}}{l + g\Gamma_i K_i^{\lambda}} \quad (i = \overline{1, m}), \quad (20)$$

$$\sum_{i=1}^m \frac{g_0 y_{0i} + l_0 x_{0i}}{g + l\Gamma_i^{-1}K_i^{-\lambda}} = 1, \quad (21)$$

где $\Gamma_i = \gamma_{xi}/\gamma_{yi}$.

В частном случае, когда $\gamma_{yi} = \gamma_{xi} = 1$ ($i = \overline{1, m}$), эти зависимости переходят в соотношения для расчета наиболее вероятных распределений компонентов между фазами идеальной системы [4].

Значение $\lambda=0$ соответствует одинаковому составу фаз, поэтому можно считать, что λ характеризует степень разделения смеси. При $\lambda=1$ формулы (19)-(21) позволяют рассчитывать однократное испарение (конденсацию) атермальной смеси.

Очевидно, что для практического использования уравнений (19)-(21) необходимо располагать

значениями энтропийных коэффициентов активности, учитывающих атермальность смеси. Покажем, каким образом эти коэффициенты связаны с размерами и концентрациями микрочастиц.

Расчет энтропийных коэффициентов активности. Согласно (18) выражение для энтропийного коэффициента активности i -го компонента в m -компонентной смеси имеет вид

$$\gamma_i = \exp \sum_{k=1}^m p_{ik} \ln p_{ik} \quad (i = \overline{1, m}). \quad (22)$$

В выражении (22) и далее в этом разделе индексы «у» и «х», указывающие на принадлежность параметров к паровой и жидкой фазам, опущены, так как расчет энтропийных коэффициентов активности компонентов в каждой фазе многофазной системы проводится идентично. По этой же причине рассматриваются зависимости для расчета условных вероятностей только в одной фазе, мольные доли компонентов в которой обозначены x_i .

Если учесть, что максимальное значение энтропии соответствует $p_{i1}=p_{i2}=\dots=p_{ik}=\dots=p_{im}$ и равно $\ln m$, то $1/m \leq \gamma_i \leq 1$ ($i = \overline{1, m}$). Этот результат находится в соответствии с выводами термодинамики: для атермальных растворов коэффициенты активности всегда меньше единицы [7].

В работах [8,9] на основе мысленного эксперимента приведен вывод зависимостей для расчета условных вероятностей в бинарной атермальной системе, а также установлено постоянство отношения условной вероятности к мольной доле компонента

$$p_{12} = q x_2, \quad p_{21} = q x_1 \quad (23)$$

Коэффициент пропорциональности q назван коэффициентом атермальности бинарной смеси, который так же, как и относительный размер частиц δ , характеризует степень атермальности системы и, что необходимо подчеркнуть, не зависит от состава.

Для идеальной бинарной системы $\delta=1$, $q=0$. Для другого предельного случая, когда частицы отличаются размерами на сколь угодно большую величину, $\delta=0$, $q=1$.

Поскольку связь между условной вероятностью и коэффициентом атермальности весьма простая (23), то в практических расчетах удобнее пользоваться коэффициентами атермальности, а не относительными размерами частиц. Для перехода от δ к q составлена таблица значений коэффициентов атермальности, которая приведена в [8, 9]. В этих же работах предложен переход к многокомпонентным системам, основанный на постулировании постоянства отношения условных вероятностей в бинарной и многокомпонентной сис-

темах. В последнем случае по данным таблицы составляется матрица коэффициентов атермальности q_{ik} ($i, k = \overline{1, m}$) на основе анализа значений относительных размеров частиц каждой пары компонентов многокомпонентной смеси.

Располагая коэффициентами атермальности и составом многокомпонентной смеси, можно рассчитать условные вероятности

$$p_{ik} = \frac{q_{ik}x_k}{x_i + x_k(1 - q_{ik})} / \sum_{k=1}^m \frac{q_{ik}x_k}{x_i + x_k(1 - q_{ik})} \quad (24)$$

$$(i, k = \overline{1, m}).$$

В выражении (24) формально принято, что $q_{ik=i}=1$.

Формула (24) указывает на зависимость p_{ik} от концентраций. С другой стороны, при решении задачи о распределении компонентов между фазами значения условных вероятностей предполагались известными для рассматриваемого сечения. Обсудим, чем была вызвана необходимость принятия этих параметров фиксированными при решении задачи.

Предположим, что в исходной постановке фиксированы не значения условных вероятностей для рассматриваемого сечения, а заданы функции (24). В каком из этих двух случаев объем исходной информации больше? На первый взгляд представляется, что функция (24) содержит больше информации, чем конкретные значения p_{ik} для одного сечения. Однако это не так. Информация, содержащаяся в (24), указывает лишь на то, как меняются параметры p_{ik} в зависимости от концентраций, и для решения задачи о распределении компонентов в данном сечении является полностью избыточной. Что же касается рассматриваемого сечения, то эта зависимость ничего определенного указать не может, так как значения концентраций в нем не известны и их еще предстоит найти. Таким образом, при формулировании задачи о распределении компонентов между фазами задание p_{ik} в виде ряда чисел несет больше информации о рассматриваемом сечении, чем задание этих величин в виде функции. Следовательно, использование зависимости (24) при постановке задачи означало бы потерю части информации, которой мы можем располагать, и привело бы к ошибочным результатам.

Расчет наиболее вероятных состояний системы. Вернемся к зависимостям (19)-(21). Поскольку они содержат энтропийные коэффициенты активности, которые являются функциями определяемых составов, расчет наиболее вероятных параметров фаз носит итерационный характер. Последовательность расчета такова:

1. Первоначально принимаем $\gamma_{yi} = \gamma_{xi} = 1$ ($i = \overline{1, m}$).

2. Решая нелинейное уравнение (21), находим значение g и рассчитываем составы фаз по формулам (19) и (20).

3. Уточняем коэффициенты активности компонентов в каждой фазе, используя формулы (24), (22) и найденные составы.

4. Повторяем расчет по пп. 2-3 до тех пор, пока составы одной из фаз не совпадут между собой в двух последовательных итерациях с заданной точностью. При этом совпадут также и все остальные параметры фаз.

Практика расчетов показала, что значения энтропийных коэффициентов активности компонентов смеси не оказывают существенного влияния на составы, а отражаются в основном на параметрах, характеризующих протяженность процесса [8]. Поэтому составы фаз, предварительно рассчитанные при условии $\gamma_{yi} = \gamma_{xi} = 1$, близки к решению и итерационный процесс сходится.

Согласно (19)–(21) каждому значению лагранжева множителя λ отвечает определенное распределение компонентов, а также некоторое значение осредненной характеристики $\langle a \rangle$, которое можно рассчитать, используя выражение (17).

Значение λ , отвечающее окончанию процесса, как уже было сказано, равно единице. Начальное значение λ , которое будем обозначать λ^0 , а также начальное установившееся распределение y_i^0, x_i^0, g^0, l^0 можно найти из условия равенства параметров $\langle a \rangle$ в этом состоянии и начальном неустановившемся (исходном) состоянии

$$g^0 \sum_{i=1}^m y_i^0 \ln K_i - g_0 \sum_{i=1}^m y_{0i} \ln K_i = 0. \quad (25)$$

Заметим, что начальное установившееся распределение не обязательно будет совпадать с исходным, поскольку каждому значению λ отвечает только распределение с максимальной энтропией, в то время как исходное распределение может быть любым. Учитывая это, различают в общем случае две характерные стадии в течение неравновесного процесса (рис. 1).

Первая (начальная) стадия отвечает режиму неустановившегося неравновесного процесса. В этой стадии осуществляется переход от исходного распределения y_{0i}, x_{0i}, g_0, l_0 с произвольным значением энтропии к начальному расчетному распределению y_i^0, x_i^0, g^0, l^0 с максимальной энтропией (краевой эффект [8]). Ход этой стадии нельзя описать с помощью рассматриваемого формализма.

Вторая (основная) стадия отвечает режиму установившегося неравновесного процесса. В этой

стадии осуществляется переход от распределения y_i^0, x_i^0, g^0, l^0 к равновесному распределению y_i^*, x_i^*, g^*, l^* . Течение процесса в этой стадии, включая равновесное состояние, описывается уравнениями (19)-(21).

Выделение в неравновесном процессе двух стадий характерно для рассматриваемого формализма и не связано исключительно с особенностями фазовых превращений. Однако наличие двух стадий для конкретного процесса не обязательно, так как всегда можно подобрать такие параметры входных потоков, при которых выполняется условие $g_0=g_0^0, l_0=l_0^0$ и т.д., а также такие, для которых $\lambda^0=1$.

В общем случае значение λ^0 может быть как больше, так и меньше единицы, что определяется начальным составом фаз.

Последовательно задавая значения λ в интервале между крайними значениями, по уравнениям (19)-(21) можно рассчитать наиболее вероятные состояния, через которые проходит система при эволюции к термодинамическому равновесию. Множитель Лагранжа λ в этом случае рассматривается в качестве обобщенной координаты (условного времени релаксации) неравновесного процесса, а энтропия (5) выполняет роль локального эволюционного критерия, достигая максимума при каждом фиксированном значении λ .

Заметим, что такой подход позволяет ответить на вопрос, через какие последовательные неравновесные распределения проходит система при движении к равновесию, но не обсуждается, когда это произойдет. В этом смысле постановка задачи близка к термодинамической. Учет собственно кинетики заключается в экспериментальном согласовании координаты λ с реальной временной или пространственной протяженностью процесса. Для этой цели можно использовать также обобщенное уравнение кинетики, полученное в рамках информационного подхода [2].

Практика расчетов. Рассмотрим расчет распределений компонентов и количества фаз модельной атермальной системы в состоянии термодинамического равновесия, а также при эволюции этой системы от исходного (начального) состояния к состоянию равновесия. Начальное количество паровой фазы $g_0=0.6$; жидкой фазы $l_0=0.4$.

Таблица 1

Данные для расчета
Table 1. Data for calculation

i	y_{0i}	x_{0i}	v_i	K_i
1	0.31140	0.01598	0.4	1.69308
2	0.48086	0.13384	0.6	1.26981
3	0.20542	0.45623	0.8	0.84654
4	0.00232	0.39395	1.0	0.42327

Остальные исходные данные приведены в табл. 1, где v_i – объем молекулы i -го компонента, отнесенный к объему молекулы последнего (четвертого) компонента.

Первоначально определяем отношения объемов молекул смеси для каждого бинарного сочетания компонентов. Отношения рассчитываем так, чтобы они всегда были меньше единицы. Например, $\delta_{11} = v_1/v_1 = 1.0$; $\delta_{12} = v_1/v_2 = 0.667$; ... $\delta_{21} = v_1/v_2 = 0.667$ и т.д. Очевидно, что при таком способе расчета матрица относительных объемов компонентов будет симметричной

$$\|\delta_{ij}\| = \begin{vmatrix} 1.0 & 0.667 & 0.500 & 0.400 \\ 0.667 & 1.0 & 0.750 & 0.600 \\ 0.500 & 0.750 & 1.0 & 0.800 \\ 0.400 & 0.667 & 0.800 & 1.0 \end{vmatrix}.$$

Располагая матрицей $\|\delta_{ij}\|$, по таблице коэффициентов атермальности [9] составляем матрицу $\|q_{ij}\|$, формально принимая элементы главной диагонали равными единице

$$\|q_{ij}\| = \begin{vmatrix} 1.0 & 0.1481 & 0.2500 & 0.3268 \\ 0.1481 & 1.0 & 0.1055 & 0.1858 \\ 0.2500 & 0.1055 & 1.0 & 0.0819 \\ 0.3268 & 0.1858 & 0.0819 & 1.0 \end{vmatrix}.$$

Матрица коэффициентов атермальности также является симметричной.

Таблица 2
Параметры фаз для начала и окончания процесса
фазовых превращений

Table 2. Phase parameters for the beginning and ending
of phase transformations process

i	Начальное установившееся состояние				Равновесное состояние			
	$g^0=0.62291, l^0=0.37709, \lambda^0=6.75542$				$g^*=0.40, l^*=0.60, \lambda^*=1.0$			
	y_i^0	x_i^0	γ_{yi}	γ_{xi}	y_i^*	x_i^*	γ_{yi}^*	γ_{xi}^*
1	0.31140	0.01598	0.55246	0.30730	0.24650	0.16903	0.42752	0.36825
2	0.48086	0.13384	0.70064	0.50142	0.38419	0.32722	0.59693	0.55193
3	0.20542	0.45623	0.52788	0.73231	0.27780	0.31479	0.53243	0.55504
4	0.00232	0.39395	0.33688	0.66009	0.09151	0.18896	0.37263	0.42633

Расчет составов и количества фаз в состоянии термодинамического равновесия проводим по формулам (19)-(21) при $\lambda=1$. В рассматриваемой задаче совпадение составов в итерационной процедуре расчета с точностью 0.00001 произошло за 11 итераций. Полученные при этом результаты приведены в табл. 2.

Пробными подстановками определяем значение параметра λ^0 для начала установившегося неравновесного процесса из условия (25). Необходимые для расчета значения g^0 и y_i^0 находим, применяя рассмотренный ранее итерационный

алгоритм. Значение λ^0 , а также распределения компонентов, коэффициенты активности и количества фаз, соответствующие этому условию, приведены в табл. 2.

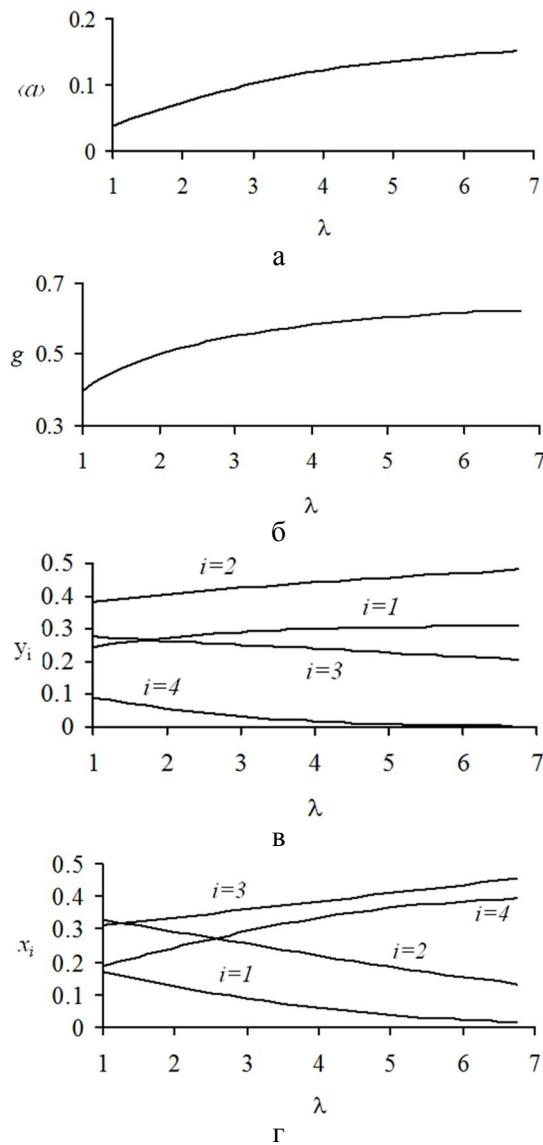


Рис. 2. Изменения параметров системы при её эволюции к термодинамическому равновесию: а – осредненной характеристики; б – количества паровой фазы; в – концентраций компонентов в паровой фазе; г – концентраций компонентов в жидкой фазе

Fig. 2. Changes in system parameters at its evolution towards the thermodynamical equilibrium: а – averaged characteristic; б – vapor phase quantity; в – component concentrations in a vapor phase; г – component concentrations in a liquid phase

Задаваясь последовательно рядом значений λ в интервале $\lambda \dots 1$, рассчитываем состояния, через которые проходит система при эволюции к

термодинамическому равновесию. Изменения параметров фаз в ходе неравновесного процесса приведены на рис. 2.

ВЫВОДЫ

Введение в экстремальный принцип максимальной энтропии в качестве критерия правдоподобия информационной энтропии сложного опыта является его расширением, по крайней мере, на определенный класс неидеальных систем – атермальные смеси. Расширенный принцип позволяет приблизить методы расчета процессов разделения на основе шенноновской энтропии к неидеальным системам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jaynes E.T. // I. The Physical Review. 1957. V. 106. N 4. P. 620–630. II. The Physical Review. 1957. V. 108. N 2. P. 171–190.
2. Майков В.П. Энтропийные методы моделирования технологических процессов. М.: МИХМ. 1982. С. 88; Maiykov V.P. Entropy methods of technological processes modeling. M.: MIKHM. 1982. P. 88 (in Russian).
3. Шеннон К. Э. Математическая теория связи. В кн.: Работы по теории информации и кибернетике. М.: ИЛ. 1963. С. 243–322; Shannon C. E. Mathematical Theory of Communication. // Bell System Technical Journal. 1948. V. 27. P. 379–423, 623–656.
4. Балунов А.И., Майков В.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 9. С. 54–67; Balunov A.I., Maiykov V.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2003. V. 46. N 9. P. 54–67 (in Russian).
5. Трайбус М. Термостатика и термодинамика. М.: Энергия. 1970. 502 с.; Tribus M. // Thermodynamics and Thermodynamics. D. Van Nostrand Co. Princeton. New Jersey. 1961.
6. Яглом А.М., Яглом И.М. Вероятность и информация. М.: Наука. 1973. 512 с.; Yaglom A.M., Yaglom I.M. Probability and information. M.: Nauka. 1973. 512 p. (in Russian).
7. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. Новосибирск: Наука. 1966. 512 с.; Prigozhine I., Defay R. Chemical Thermodynamics. Longmans Green and Co. London-New York-Toronto. 1954.
8. Майков В.П., Балунов А.И. Ректификация атермальных смесей. Системно-информационный подход. М.: МИХМ. 1979. 88 с.; Maiykov V.P., Balunov A.I. Rectification of athermal mixtures. System-information approach. M.: MIKHM. 1979. 88 p. (in Russian).
9. Майков В.П., Балунов А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 8. С. 76–81; Maiykov V.P., Balunov A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2004. V. 47. N 8. P. 76–81 (in Russian).

А.А. Волина*, К.С. Кравчук*, А.А. Русаков, А.С. Усенинов***

ПРИМЕНЕНИЕ АЛМАЗНЫХ НАКОНЕЧНИКОВ С МАЛЫМ УГЛОМ ЗАОСТРЕНИЯ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И РЕЛЬЕФА ПОВЕРХНОСТИ

(*Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов,

**Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»)

e-mail: useinov@mail.ru

Проведено испытание трех пирамидальных инденторов с различными углами при вершине на возможность их использования для получения рельефа поверхности в режиме сканирующей зондовой микроскопии и измерения твердости методом индентирования. Применение инденторов с углом при вершине 20 градусов позволяет получать изображение рельефа поверхности, сравнимое по качеству с традиционными атомно-силовыми микроскопами, а также существенно уменьшить эффект влияния подложки при измерениях механических свойств тонких покрытий.

Ключевые слова: индентирование, индентор, алмазоподобное покрытие, сканирующая зондовая микроскопия, твердомер

ВВЕДЕНИЕ

При исследовании физико-механических свойств поверхности на нанометровых масштабах линейных размеров традиционно применяются алмазные наконечники в форме трехгранной пирамиды с различными углами при вершине. На практике для наномеханических измерений используют два вида трехгранных алмазных наконечников: пирамида Берковича с углом при вершине 65° и «угол куба» с углом при вершине 35° [1]. В данном случае под углом при вершине понимается угол между высотой пирамиды и прилежащей гранью.

Применение алмазных инденторов с углом заточки менее 30° чрезвычайно перспективно при исследованиях рельефа и механических свойств объемных материалов и тонких пленок, имеющих характерные размеры (в т.ч. толщину) менее 200 нм. Причин этому несколько: такие наконечники дают высокое разрешение при работе в режиме сканирующей зондовой микроскопии; при механических испытаниях они обеспечивают более ранний переход к пластической деформации, позволяя проводить измерения при значительно меньшей глубине внедрения. Последний факт позволяет применять такие инденторы для измерения механических свойств наиболее тонких пленок при минимальном влиянии подложки. Острые инденторы также полезны при изучении хрупких свойств материалов: пороговая нагрузка образования трещины, трещиностойкость и т.д. [1]

Целью данной работы явилось исследование пирамидальных алмазных наконечников

(инденторов) с различными углами при вершине с точки зрения возможности их применения для измерения рельефа и механических свойств материалов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе были подготовлены и испытаны три типа алмазных инденторов в форме трехгранной пирамиды с углами при вершине 65°, 35° и 20° и с эффективным размером острия менее 100 нм. Угол при вершине 65° соответствует индентору типа Берковича, 35° – соответствует геометрии «угол куба». Инденторы были изготовлены из синтетического высокочистого монокристалла алмаза, полученного с использованием технологии НРНТ (high pressure high temperature) [2]. Алмазные заготовки были вырезаны лазером, форма острия получена механической полировкой. Финишная обработка проводилась с применением методов термо-химической полировки.

Геометрические параметры наконечников детально исследованы методами электронной и атомно-силовой микроскопии. Как видно на рис. 1, форма 20° наконечника не соответствует идеальной пирамиде, однако аспектное отношение и радиус закругления острия позволяет рассматривать его как острый.

Для испытаний применялся сканирующий нанотвердомер «НаноСкан-3D». В данном приборе реализовано около двух десятков различных методов исследования поверхности, основанных на режимах сканирующего зондового микроскопа (СЗМ), профилометра, нанотвердомера, нанотрибометра и ряда других [3,4].

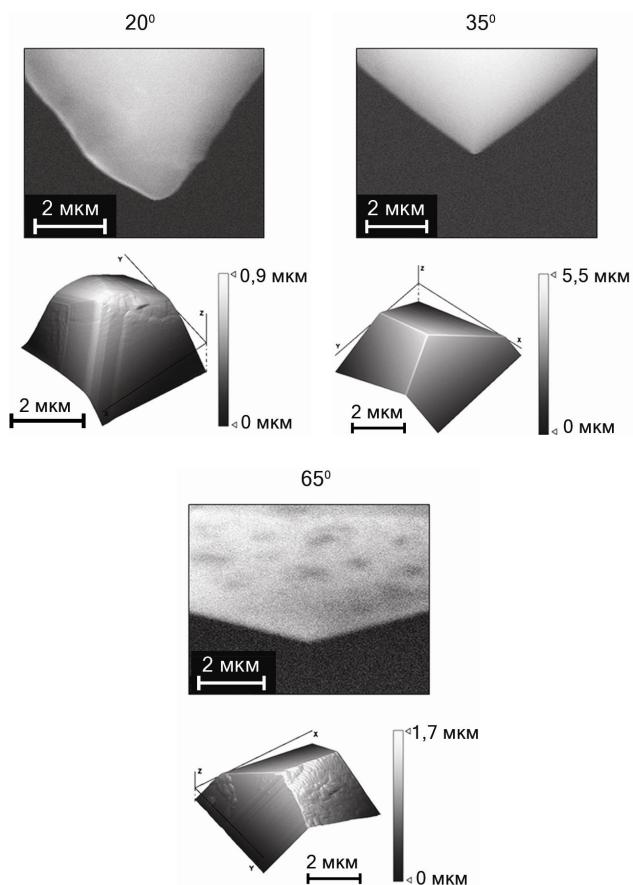


Рис. 1. Форма исследуемых наконечников: изображения в сканирующем электронном микроскопе (сверху) и атомно-силовом микроскопе (снизу)

Fig. 1. The form of indenters under study: scanning electron microscope images (top) and atomic force microscope images (bottom)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сканирование поверхности.

Была исследована возможность использования наконечников для получения рельефа поверхности в режиме СЭМ. Испытание проводилось с использованием линейных мер нанометрового диапазона серии TGZ (Государственный Реестр Средств Измерений (ГРСИ), № 41678-09). Мера представляет собой периодическую структуру в виде ступенек заданной высоты с крутыми стенками (использовались меры с периодом 3 мкм и высотой ступенек до 500 нм). Также рельеф данных мер измерялся в атомно-силовом микроскопе (АСМ).

При сканировании такой структуры наконечниками с углами 65° и 35°, острие наконечника не достает до нижнего уровня ступенек вследствие широкого угла раствора. В то же время, алмазный наконечник с углом 20° позволяет прорисовать большую часть нижнего уровня решетки, что сопоставимо с результатом, полученным на АСМ. Таким образом, применение алмазного индентора с углом 20° позволяет получить про-

странственное разрешение изображения рельефа поверхности, сравнимое с традиционными атомно-силовыми микроскопами, в то время как использование инденторов типа Беркович не позволяют прорисовать мелкие элементы рельефа при наличии на поверхности глубоких впадин или острых пиков.

Наноиндентирование.

Было проведено испытание методом инструментального индентирования [5] на стандартном образце твердости – плавленом кварце. Испытания показали, что при одинаковой нагрузке у «острых» инденторов значительно больше глубина проникновения наконечника в материал. Расчитанное значение твердости примерно одинаково для инденторов любой формы.

Острое индентора с углом 20° было разрушено при нагружении на 50 мН, что соответствует глубине индентирования около 1.8 мкм. При этом, по данным атомно-силовой микроскопии наконечник сохранил исходную геометрию на расстоянии 200 нм и более от вершины пирамиды.

Испытание индентированием алмазоподобных покрытий.

Проведены испытания на алмазоподобных углеродных (DLC – diamond-like carbon) покрытиях толщиной 382 нм и 1059 нм на кремниевой подложке. Каждым индентором была измерена твердость образцов на разных глубинах (см. рис. 2). Обнаружена зависимость между твердостью образца и остротой наконечника: чем меньше угол заострения наконечника, тем меньше влияние подложки и выше измеренная твердость покрытия. Таким образом, использование более острых инденторов позволяет существенно снизить эффект влияния подложки при измерении твердости тонких покрытий.

Индентор с углом 20° показал низкое значение твердости на тонком покрытии и высокую твердость на толстом покрытии, что подтверждает факт сохранения формы индентора на большей глубине. Укалывание тонкого покрытия «острым» индентором на глубину более 500 нм (нагрузка более 25 мН) вызывает образование трещин в покрытиях, что не наблюдалось при использовании других инденторов.

ВЫВОДЫ

Применение алмазного индентора с углом 20° позволяет получить качество изображения, сравнимое с традиционными атомно-силовыми микроскопами и проводить механические измерения на небольшой глубине у относительно мягких материалов. Уменьшение угла заточки индентора позволяет более корректно, с меньшим влиянием подложки, измерять свойства тонких покрытий.

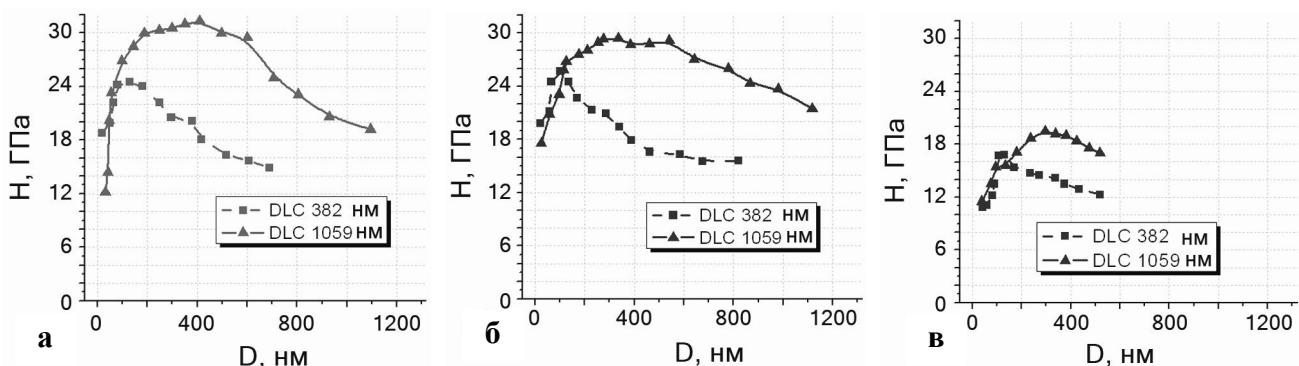


Рис. 2. Зависимость твердости (H) алмазоподобных (DLC) покрытий различной толщины на кремниевом подложке от глубины индентирования (D) при измерении наконечниками с различным углом при вершине: а – 20°, б – 35°, в – 65°

Fig. 2. The dependence of hardness (H) of DLC films of different thickness on silicon substrate on the indentation depth (D) at measurement with indenters having different apical angle: a – 20°, б – 35°, в – 65°

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках соглашения № 14.577.21.0088.

ЛИТЕРАТУРА

- Головин Ю.И. Наноиндентирование и его возможности: М.: Машиностроение. 2009. 312 с.; Golovin Yu.I. Nanoidentation and its possibilities: M.: Mashinostroenie. 2009. 312 p. (in Russian).
- Sumiya H., Satoh S. // Diamond and Related Materials 1996. V. 11. N 5 P. 1359-1365.
- Усеинов С.С., Соловьев В.В., Гоголинский К.В., Львова Н.А., Усеинов А.С., Кулибаба В.Ф., Петржик М.И. // Нанотехника. 2008. N 13. C. 111-115; Useinov S.S., Soloviev V.V., Gogolinskiy K.V., L'vova N.A., Useinov A.S., Kulibaba V.F., Petrzhik M.I. // Nanotekhnika. 2008. N 13. P. 111-115 (in Russian).
- Useinov A.S., Useinov S.S. // Philosophical Magazine. 2012. V. 92. N 25-27. P. 3188-3198.
- ГОСТ Р 8.748-2011(ISO 14577-1:2002) «Измерение твердости и других характеристик материалов при инструментальном индентировании»; State Standard R 8.748-2011(ISO 14577-1:2002) Measuring hardness and other materials' characteristics using instrumental indentation test (in Russian).

УДК 544.723+502.55

А.С. Антонова, Т.Н. Кропачева, В.И. Корнев

КОМПЛЕКСОНЫ КАК РЕАГЕНТЫ ДЛЯ РЕКУЛЬТИВАЦИИ НИКЕЛЬ-ЗАГРЯЗНЕННЫХ СЕДИМЕНТОВ

(Удмуртский государственный университет)
e-mail: an.alexandra2010@yandex.ru, krop@uni.udm.ru

Показана возможность применения различных комплексонов (этилендиаминетрауксусная кислота (ЭДТА), нитрилтриуксусная кислота (НТА), иминодиуксусная кислота (ИДА), этилендиаминтетра(метиленфосфоновая) кислота (ЭДТФ), нитропил(триметиленфосфоновая) кислота (НТФ)) для извлечения никеля из загрязненных седиментов на основе (гидро)оксидов железа (III). Исследовано влияние нескольких комплексонов на сорбцию катионов Ni(II) гематитом ($\alpha\text{-FeOOH}$) в широком интервале рН. С целью снижения подвижности (иммобилизации) Ni(II) эффективно использование ЭДТФ и НТФ ($\text{pH} = 3-5$). Напротив, для ремобилизации Ni(II) наилучшим комплексоном является ЭДТА ($\text{pH} = 2-10$). Исследован процесс деметаллизации гемата под действием комплексонов. Установлено, что десорбирующее воздействие комплексонов на Ni(II) уменьшается в ряду: ЭДТА>>НТА>ИДА>НТФ≈ЭДТФ>глицин.

Ключевые слова: рекультивация седиментов, тяжелые металлы, сорбция, гематит, комплексоны

Тяжелые металлы (ТМ), такие как медь, ртуть, свинец, кадмий, никель, цинк и т.д., являются одними из приоритетных загрязнителей ок-

ружающей среды. Они могут накапливаться и долгое время удерживаться в различных седиментах как природного, так и техногенного происхож-

Таблица 1

Строение изучаемых комплексонов и константы устойчивости комплексонатов Ni(II) ($I=0,1$
моль/дм³, $t=25$ °C)

Table 1. The structure of complexones under study and stability constants of Ni(II) complexonates ($I=0,1$
mol/dm³, $t=25$ °C)

Комплексон	$\lg\beta$ [8]	
 Этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА, EDTA) H ₄ Edta	NiL ²⁻	18,4
	NiHL ⁻	21,8
	NiH ₂ L ⁻	22,4
 Нитрилтриуксусная кислота (НТА, NTA) H ₃ Nta	NiL ⁻	11,5
	NiL ₂ ⁴⁻	16,4
 Иминодиуксусная кислота (ИДА, IDA) H ₂ Ida	NiL	8,1
	NiL ₂ ²⁻	14,2
 Аминоуксусная кислота (глицин, GLY) HGly	NiL ⁺	5,8
	NiL ₂	10,5
	NiL ₃ ⁻	14,1
 Этилендиаминтетра(метиленфосфоновая) кислота (ЭДТФ, EDTMP) H ₈ Edtf	NiL ⁶⁻	16,4
	NiHL ⁵⁻	25,6
	NiH ₂ L ⁴⁻	32,9
	NiH ₃ L ³⁻	38,3
	NiH ₄ L ²⁻	42,6
 Нитрилтри(метиленфосфоновая) кислота (НТФ, NTMP) H ₆ Ntmp	NiL ⁴⁻	11,3
	NiHL ³⁻	19,6
	NiH ₂ L ²⁻	25,3
	NiH ₃ L ⁻	28,7

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Препарат синтетического гетита был получен по общепринятой методике [4] путем смешивания 250 см³ 0,1 моль/дм³ раствора Fe(NO₃)₃ «х.ч.» и 100 см³ 2 моль/дм³ раствора KOH «х.ч.». Полученный осадок выдерживали при температуре 70 °C в течение 60 ч, промывали водой до pH≈7, отфильтровывали и сушили на воздухе. Удельная площадь поверхности гетита, определенная мно-

ждения (почва, донные отложения, шламы сточных вод, активный ил и пр.) [1]. Поэтому в настоящее время актуальным становится поиск методов, направленных на снижение токсичности ТМ и/или удаление их из различных седиментов. Одним из новых способов ремедиации загрязненных осадков является экстракционное извлечение ТМ с использованием синтетических комплексообразующих агентов – комплексонов (табл. 1) [2]. Образование прочных плохо сорбирующихся комплексонатов металлов в растворе приводит к эффективному извлечению ТМ. Комплексоны как экстрагенты имеют преимущества перед кислотными реагентами (H₂SO₄, HCl), в результате применения которых происходит разрушение структуры самого седимента и требуется его последующая нейтрализация. Экстракционное извлечение ТМ комплексонами уже применяется на практике для удаления ТМ из почв и промышленных отходов [2,3].

Во многих случаях взаимодействие ионов ТМ с седиментами носит сорбционный характер. Природные и антропогенные сорбенты представляют собой сложные поликомпонентные системы, в которых значительная доля емкости связана с аморфными и кристаллическими оксидами, оксигидроксидами и гидроксидами железа (III) (гематит, магнетит, гетит, ферригидрит, лепидокрите, фероксигит и пр.) [4].

К числу приоритетных ТМ-загрязнителей относится никель. Основными источниками поступления никеля в окружающую среду являются предприятия горнорудной промышленности, цветной металлургии, машиностроительные, металлообрабатывающие, химические предприятия и тепловые электростанции. Содержание никеля в почвах колеблется от 3 до 1000 мг/кг (ПДК_{подв.}=4 мг/кг) при среднем уровне 4-20 мг/кг [5]. При экстракционном фракционировании никель обнаруживается в остаточной фракции, и во фракциях, связанных с органическим веществом и (гидр)оксидами железа и марганца [6]. В промышленных шламах и осадках сточных вод содержание никеля достигает 2-10 г/кг, что делает необходимым обезвреживание таких опасных отходов [7].

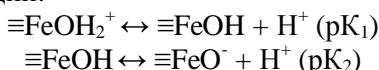
В связи с этим, целью настоящей работы являлось изучение возможности применения комплексонов для рекультивации никель (Ni²⁺)-загрязненных седиментов на основе (гидр)оксидов Fe(III), в качестве представителя которых был выбран наиболее термодинамически стабильный кристаллический оксигидроксид железа(III) – гетит (α -FeOOH). Полученные лабораторные результаты позволяют выработать ряд практических рекомендаций по экстракционному извлечению никеля комплексонами.

готочечным методом БЭТ [4] на приборе серии Sorbi®, составила $61 \text{ м}^2/\text{г}$. Раствор Ni(II) был приготовлен из навески $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ («ч.д.а.»), с последующим комплексонометрическим установлением концентрации. Растворы комплексонов готовили из навесок препаратов («х.ч.») и стандартизировали pH-метрическим титрованием растворами KOH/HNO₃.

Сорбция Ni(II) изучалась в статическом режиме в присутствии фонового электролита ($0,1 \text{ моль}/\text{дм}^3 \text{ KNO}_3$). Время установления сорбционного равновесия, определенное в ходе предварительных кинетических экспериментов, составляло около 1 ч. Для изучения десорбирующего действия комплексонов использовался препарат гетита, полученный в ходе обработки сорбента раствором соли Ni(II) при pH 6-7 с последующим фильтрованием и высушиванием на воздухе. Кислотность растворов регулировали с помощью HNO₃ и KOH; измерение pH растворов проводили на иономере И-160МИ (рабочий электрод ЭС-10603/7, электрод сравнения ЭСр-10103). Все исследования проводили при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Остаточную концентрацию Ni(II) в растворах после сорбции/десорбции устанавливали спектрофотометрически, используя реакцию образования окрашенного комплекса Ni(III) с диметилглиоксимом в щелочной среде в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [9]. Оптическая плотность растворов измерялась на спектрофотометре СФ-2000 при длине волн $\lambda=470 \text{ нм}$. Для устранения мешающего анализу Ni(II) влияния комплексонов, предварительно проводилась их окисление на фотоминерализаторе МУФ-3 (ООО «ЮМХ») в течение 15-30 мин с добавлением к 10 см^3 анализируемого раствора $0,5 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{SO}_4$ ($5 \text{ моль}/\text{дм}^3$) и $0,2 \text{ см}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ (~30%).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

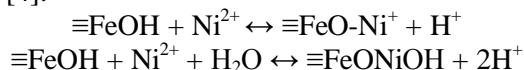
Сорбционные свойства оксидов, гидроксидов и оксигидроксидов железа (III), в том числе и гетита, определяются гидроксильными OH-группами поверхности, которые в зависимости от pH могут вступать в реакции протонирования и диссоциации:



Были определены константы этих равновесий ($\text{pK}_1=5,9 \pm 0,2$ и $\text{pK}_2=8,2 \pm 0,6$) и точка нулевого заряда поверхности ($\text{pH}_{\text{тнз}}=1/2 (\text{pK}_1+\text{pK}_2)=7,1 \pm 0,4$) [10].

Было установлено, что с увеличением pH раствора степень сорбции Ni(II) увеличивается; значение pH, при котором 50% ионов Ni(II) находится в адсорбированном состоянии, составляет $\text{pH}_{50}=6,8$; коэффициент распределения $K_D=7 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ (при

pH=6). Полученные значения свидетельствуют о менее прочном связывании Ni(II) с поверхностью гетита по сравнению с катионами Pb(II), Cu(II), Zn(II) [10,11]. Сорбция катионов Ni(II) не связана с электростатическим притяжением к поверхности, поскольку в исследуемом интервале pH ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{тнз}}$) поверхность гетита несет положительный заряд. Сорбционное связывание катионов Ni(II) гетитом, как и многих других ТМ, является специфическим с образованием ковалентной связи с поверхностными гидроксильными группами (внутрисферное комплексообразование) по схемам [4]:



Наличие в растворе комплексонов изменяет сорбционные свойства Ni(II) вследствие образования в растворе комплексонатов состава $\text{NiH}_j\text{Edta}^{i-2}$ ($i=0-2$) и $\text{NiH}_j\text{EdtF}^{j-6}$ ($j=0-4$) [8]. Было установлено, что в присутствии эквимолярного количества ЭДТА при pH>5 наблюдается снижение сорбции Ni(II) до уровня 15-20% (рис. 1).

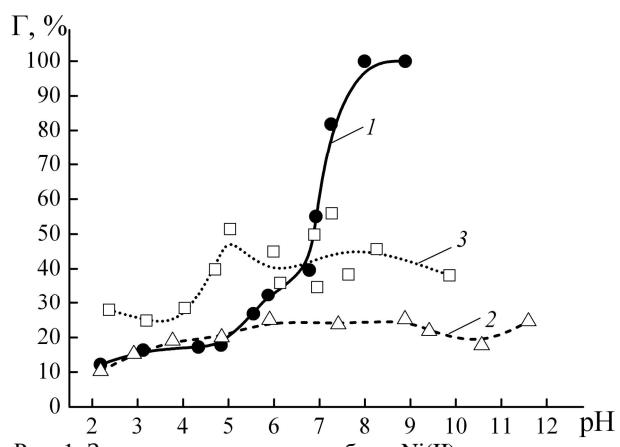
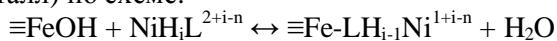


Рис. 1. Зависимость степени сорбции Ni(II) гетитом от кислотности среды: 1 - Ni(II), 2 - Ni(II) в присутствии ЭДТА (1:1), 3 - Ni(II) в присутствии ЭДТФ(1:1). $C_{\text{Ni(II)}}=10^{-4} \text{ моль}/\text{дм}^3$, $C_{\text{гетит}}=1 \text{ г}/\text{дм}^3$

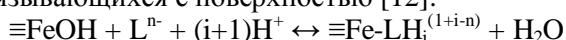
Fig. 1. The dependence of Ni(II) sorption level by goethite on the acidity of medium: 1 - Ni(II), 2 - Ni(II) in the presence of EDTA (1:1), 3 - Ni(II) in the presence of EDTMP(1:1). $C_{\text{Ni(II)}}=10^{-4} \text{ mol}/\text{dm}^3$, $C_{\text{goethite}}=1 \text{ g}/\text{dm}^3$

В системе Ni(II)-ЭДТФ падение сорбции Ni(II) при pH>6 менее значительно (до 40%), а в кислой среде (pH 2-6) связывание катионов Ni(II) гетитом, напротив, несколько возрастает (до уровня 25-40%). Десорбирующее действие ЭДТА и ЭДТФ обусловлено формированием в растворе устойчивых комплексонатов NiEdta^{2-} и $\text{NiH}_j\text{EdtF}^{j-6}$ ($j=0-2$). Координационная насыщенность Ni(II) в этих комплексах (гексадентатная координация комплексонов) (рис. 2) исключает возможность их связывания с поверхностью за счет формирования тройных поверхностных комплексов типа $\equiv\text{Fe-NiL}$

(поверхность-металл-лиганд). Однако, комплексы Ni(II) с ЭДТФ, в отличие от комплексов с ЭДТА, могут сорбироваться на гетите (преимущественно в кислой среде) с образованием поверхностных комплексов типа $\equiv\text{Fe-LNi}$ (поверхность-лиганд-металл) по схеме:



Этому способствует высокая сорбционная способность ЭДТФ (как и других фосфороганических комплексонов (ФК), обусловленная наличием фосфоновых $-\text{PO}(\text{OH})_2$ групп, специфически связывающихся с поверхностью [12]:



Наличие нескольких фосфоновых групп в комплексонах (ЭДТФ, НТФ) делает возможным их одновременное связывание с катионами Fe(III) поверхности гетита и с катионами Ni(II) (рис. 2). Образование подобных тройных комплексов на гетите с участием ЭДТА не происходит ввиду меньшего сродства $-\text{COOH}$ -групп к поверхности (гидр)оксидов. Таким образом, замена карбоксильных групп на фосфоновые (в парах структурных аналогов ЭДТА-ЭДТФ и НТА-НТФ) уменьшает ремобилизацию Ni(II) в щелочной среде и способствует иммобилизации в кислой. В целом, полученные закономерности согласуются с результатами экспериментальных исследований по сорбции катионов ТМ (Cu(II), Zn(II), Cd(II)) в присутствии комплексонов на различных поверхностях [10,11,13,14].

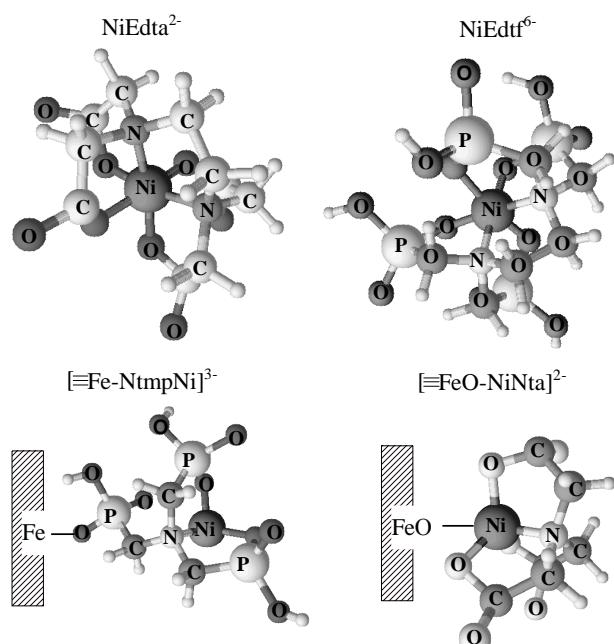


Рис. 2. Структуры комплексов Ni(II) в растворе и на поверхности гетита

Fig. 2. Strutures of Ni(II) complexes in a solution and on goethite surface

Таблица 2

Степень извлечения Ni(II) из загрязненного гетита под действием эквимолярного количества комплексонов при pH 7,5

Table 2. The degree of Ni(II) extraction from contaminated goethite under the action of equimolar amount of complexones at pH 7.5

Комплексон	Степень извлечения Ni(II), %	Рассчитанное мольное распределение различных форм Ni(II) в растворах комплексонов (Ni(II):L=1:1)
Глицин	35±5	Ni ²⁺ – 60% NiL ⁺ – 38% NiL ₂ – 2 %
ИДА	49±3	Ni ²⁺ – 11% NiL – 83 % NiL ₂ ²⁻ – 6 %
НТА	56±2	Ni ²⁺ – 1% NiL ⁻ – 99 %
ЭДТА	82±4	NiL ²⁻ – 100 %
НТФ	43±5	NiL ⁴⁻ – 13 % NiHL ³⁻ – 85 % NiH ₂ L ²⁻ – 2 %
ЭДТФ	42±10	NiL ⁶⁻ – 2 % NiHL ⁵⁻ – 60 % NiH ₂ L ⁴⁻ – 38 %

Нами был исследован процесс деметаллизации гетита, «загрязненного» катионами Ni(II) до очень высокого, согласно классификации [1], уровня (0,05 ммоль/г или 2,6 г/кг). Такое количество никеля не фиксируется в почвах, но может присутствовать в промышленных (металлургических, гальванических) шламах, осадках сточных вод [7]. Десорбция Ni(II) проводилась путем обработки загрязненного гетита (1 г/дм³) в течении 1 ч растворами комплексонов (0,05 ммоль/дм³), т.е. при мольном соотношении комплексон:Ni(II)=1:1, и кислотности среды pH 7,5±0,5. Было установлено, что для амино(поли)карбоксилатов степень деметаллизации увеличивается в ряду: глицин–ИДА–НТА–ЭДТА (табл. 2). Полученная последовательность хорошо объясняется повышением устойчивости образующихся в растворе комплексонатов Ni(II). Однако, не исключено, что меньшая эффективность десорбции под действием низкодентатных лигандов может быть связана и с возможностью образования на поверхности тройных комплексов типа А (рис. 2), т.к. в комплексах Ni(II) с НТА, ИДА и особенно глицином, координационная сфера металла не насыщена. При переходе к ФК эффективность десорбции в парах структурных аналогов (ЭДТА-ЭДТФ, НТА-НТФ) снижается, что связано с образованием в растворе не только средних, но и менее прочных протонированных комплексов (табл. 1 и 2). Другой причиной

может быть более высокая сорбционная способность фосфонатов Ni(II), обсуждавшаяся выше. Более сильное связывание ЭДТФ гетитом по сравнению с НТФ [12] приводит к тому, что, несмотря на большую прочность комплексов с ЭДТФ, эффективность десорбции катионов Ni(II) под действием ЭДТФ примерно такая же, как НТФ.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в ходе работы нами показана принципиальная возможность использования различных комплексонов для рекультивации никель-загрязненных седиментов на основе гетита. Для снижения/предотвращения сорбции ТМ техногенными и природными осадками необходимо выбирать комплексоны, образующие устойчивые и плохо сорбирующиеся комплексонаты. С этой целью наиболее эффективным является применение ЭДТА. Экстрагирующее действие данного комплексона по отношению к Ni(II) при pH 6-11 (извлечение 80-90%) сопоставимо с обработкой сорбента 0,1 моль/дм³ раствором HNO₃. Применение фосфонатов для извлечения Ni(II) гораздо менее эффективно, чем аминополикарбоксилатов. Однако, фосфорорганические комплексоны можно использовать так же, как и неорганические фосфаты, с целью фиксации (снижения подвижности) Ni(II). Полученные результаты могут быть использованы для разработки технологий ремедиации почв и других осадков, загрязненных Ni(II), и дальнейшей реализации их на практике.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дабахов М.В., Добахова Е.В., Титова В.И. Тяжелые металлы: экотоксикология и проблемы нормирования. Н.Новгород: ВВАГС. 2005. 165 с.;
Dabakhov M.V., Dobakhova E.V., Titova V.I. Heavy metals: ecotoxicology and problems of normalisation. N. Novgorod: VVAGS. 2005. 165 p. (in Russian).
2. Dermont G., Bergeron M., Mercier G., Richer-Lafleche M. // J. Hazard Mater. 2008. V. 152. N 1. P. 1-31.
3. Leštan D., Luo C.L., Li X.D. // Environ. Pollut. 2008. V. 153. N 1. P. 3-13.
4. Cornell R. M., Schwertmann U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses. Wiley-VCH. 2003. 664 p.
5. Cempel M., Nikel G. // Polish J. Environ. Stud. 2006. V. 15. N 3. P. 375-382.
6. Плеханова И.О., Бамбушева В.А. // Почвоведение. 2010. № 9. С. 1081-1088;
Plekhanova I.O., Bambusheva V. A. // Pochvovedenie. 2010. V. 43. N 9. P. 1004-1010.
7. Петров В.Г. // Вестн. Удмурт. ун-та. 2013. Вып. 2. С. 3-15; Petrov V.G. // Vestn. Udmurt. Univers. 2013. N 2. P. 3-15 (in Russian).
8. www.acadsoft.co.uk (Academic Software. IUPAC Stability Constants Database (SC-Database, data version 4.74))
9. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. М.: Наука. 1966. 205 с.;
Peshkova V.M., Savostina V.M. Analytical chemistry of nickel. M.: Nauka. 1966. 205 p. (in Russian).
10. Антонова А.С., Кропачева Т.Н., Дицк М.В., Корнев В.И. // Вестн. Удмурт. ун-та. 2013. Вып. 1. С. 3-10; Antonova A.S., Kropacheva T.N., Didik M.V., Kornev V.I. // Vestn. Udmurt. univers. 2013. N 1. P. 3-10 (in Russian).
11. Антонова А.С., Кропачева Т.Н., Дицк М.В., Корнев В.И. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Т. 14. Вып. 2. С. 65-72;
Antonova A.S., Kropacheva T.N., Didik M.V., Kornev V.I. // Sorbtionnye i khromatographicheskie protcessy. 2014. V. 14. N 2. P. 65-72 (in Russian).
12. Nowack B., Stone A.T. // J. Colloid Interf. Sci. 1999. V. 214. P. 20-30.
13. Zenobi M. C., Rueda E.H. // Quím. Nova. 2012. V. 35. N 3. P-505-509.
14. Антонова А.С., Кропачева Т.Н., Дицк М.В., Корнев В.И. // Вестн. Казан. технол. ун-та. 2014. Т. 17. № 4. С. 48-52;
Antonova A.S., Kropacheva T.N., Didik M.V., Kornev V.I. // Vestn. Kazan. Tekhnol. Univers. 2014. V. 17. N 4. P. 48-52 (in Russian).

Кафедра неорганической и аналитической химии

Х.А. Павлова, А.А. Зуев, М.Е. Соловьев

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИЙ ИНИЦИРОВАНИЯ ОКИСЛЕНИЯ ХЛОРОПРЕНОВОГО КАУЧУКА

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail:kri9796@yandex.ru, antonzuev76@gmail.com, soloviev56@gmail.com

*Квантово-химическим методом DFT B3LYP/6-31G** рассчитаны энталпии реакций отрыва водорода и хлора звеньев цепей полихлоропрена в различной конфигурации, а также реакций присоединения кислорода и образования гидропероксидов. Показано, что существенную роль в термоокислении хлоропренового каучука играет механизм, связанный с отщеплением хлора от звеньев хлоропрена в конфигурации 1,2.*

Ключевые слова: хлоропреновый каучук, квантово-химический расчет, термоокисление

Хлоропреновые каучуки, относящиеся к числу каучуков специального типа, выпускаются промышленностью в больших объемах и находят применение как при производстве резиновых технических изделий, так и kleev. Эластомерные клеи на основе хлоропреновых каучуков благодаря сочетанию хороших адгезионных свойств при высокой когезионной прочности, за счет способности полихлоропрена к кристаллизации в ненапряженном состоянии и в процессе деформации, имеют адгезию к большому числу различных материалов: резине, металлам, дереву, стеклу, бетону, коже, керамике [1-3]. В процессе изготовления и хранения, а также при эксплуатации адгезионных соединений клея могут подвергаться тепловым воздействиям, что оказывает влияние на прочность соединений [4].

Полихлоропрены меркаптанового регулирования, применяемые в производстве kleev, представляют собой статистические полимеры 2-хлор-1,3-бутадиена, включающие звенья различной микроструктуры: транс-1,4; цис-1,4; 1,2- и 3,4-, количество которых составляет приблизительно 86-87,2; 11,7-12,8; 0,5-0,7 и 0,5 % соответственно [5]. Их реакционная способность в реакциях окисления может существенно различаться. Кроме того, особенностью окисления полихлоропрена является возможность участия в радикальных реакциях, протекающих в процессе окисления, атомов хлора, входящих в структуру полимерных звеньев. В связи с тем, что окисление полихлоропрена, в отличие от каучуков общего назначения, изучено сравнительно мало [5], представляло интерес теоретически оценить реакционную способность звеньев различной структуры в реакциях инициирования окисления и отщепления хлора.

Расчет энталпий данных реакций производили квантово-химическим методом функционала плотности [7,8] с гибридным обменно-кор-

реляционным функционалом Беке (Becke) [9], Ли, Янга и Парра (Lee, Yang and Parr) [10] DFT B3LYP/6-31G** с открытыми оболочками [11] с использованием программного комплекса NWChem [12]. Вычисления производились на кластере Fujitsu Primergy RX300 S6 со следующими характеристиками: емкость оперативной памяти 32 Гб; емкость дисковой памяти 1,7; тип процессоров Intel(R) Xeon(R) CPU E5645 @2.40GHz; общее количество ядер 12; тип системной сети Gigabit Ethernet; операционная система Arch Linux 64bit. В процессе вычислений производилась оптимизация геометрии исследуемых соединений, в ходе которой для каждого из них была найдена конформация, отвечающая минимуму потенциальной энергии. В данной конформации рассчитывалась энталпия соединения как сумма полной электронной энергии DFT в описанном выше приближении и термодинамической составляющей в приближении "жесткий ротор-гармонический осциллятор" при T=298.15 K, вычисленной на основе вибрационного анализа. Энталпии реакций вычислялись как разности суммарных энталпий продуктов реакции и реагирующих веществ.

В качестве молекулярных моделей при расчете использовались диады из двух звеньев хлоропрена различной микроструктуры с концевыми метильными группами вместо продолжения цепи. В качестве примера в приведенных ниже схемах реакций рассмотрена диада, состоящая из звеньев хлоропрена в конфигурациях 1,2 и транс-1,4 с концевыми метильными группами (3,5-дихлор-3-этилокта-1,5-диен). Выбор в качестве примера именно данной диады обусловлен тем обстоятельством, что согласно экспериментальным данным [6], звенья в конфигурации 1,2 являются наиболее активными в различных радикальных реакциях, в связи с чем их исследование представляет наибольший практический интерес,

а содержание звеньев в конфигурации транс-1,4 является превалирующим, так что их появление в качестве вторых звеньев диады является наиболее вероятным.

Основным фактором, определяющим скорость окисления непредельных карбоцепных каучуков является уменьшение по сравнению с насыщенными полимерами энергии отрыва атома водорода от углерода в α -положении к двойной связи [13], которая на 50-80 кДж/моль ниже, чем у алканов [14]. Квантово-химический расчет в рамках принятого в настоящей работе уровня теории показывает хорошее согласие с этими значениями. В частности вычисленные значения энталпий реакций отрыва водорода у атомов углерода C2 и C4 в моделях, представленных на рисунке (схемы 1 и 2) составили соответственно 418 и 368 кДж/моль. Последнее значение приблизительно на 30 кДж/моль превышает рассчитанное нами значение энталпии реакции отрыва водорода от углерода в α -положении к двойной связи для модели диады цис-полиизопрена. То есть α -С-H связь в полихлоропрене, хотя и несколько менее активна чем в полизопрене, но, тем не менее, является потенциальным реакционным центром при окислении.

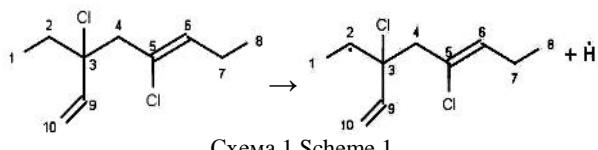


Схема 1 Scheme 1

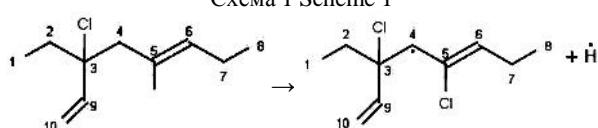


Схема 2 Scheme 2

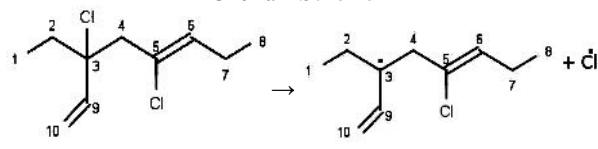


Схема 3 Scheme 3

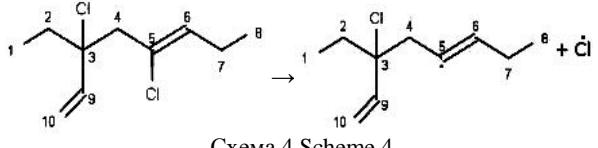


Схема 4 Scheme 4

Рис. Схемы реакций отрыва водорода и хлора в звеньях полихлоропрена

Fig. Schemes of hydrogen and chlorine abstraction reactions in polychloroprene units

Вторым реакционным центром при окислении могут являться атомы хлора. Расчет энталпий реакций отрыва хлора у атомов C3 и C5 в рассматриваемой модели (рис., схемы 3 и 4) дал значения 241 и 378 кДж/моль соответственно. Аналогичные результаты были получены нами и для

других типов диад, где присутствуют звенья в присоединении 1,2. Следовательно, атом хлора в звене хлоропрена-1,2 является наиболее активным реакционным центром, а дехлорирование звеньев в присоединении 1,4 будет происходить со значительно меньшей скоростью. Это согласуется с известными экспериментальными фактами, свидетельствующими о чрезвычайной активности хлора в звеньях 1,2 в радикальных реакциях полихлоропрена [6].

Дальнейшее развитие цепных реакций окисления каучука связано с акцептированием молекулярного кислорода образовавшимися алкильными радикалами: $R^* + O_2 \rightarrow ROO^*$. Согласно расчету энталпии реакций присоединения кислорода к алкильным радикалам полихлоропрена для звеньев 1,2 и 1,4-транс составили значения -47 и -68 кДж/моль соответственно. Пероксирадикалы продолжают цепи окисления, отрывая водород у углеводородных звеньев полимера: $ROO^* + RH \rightarrow R^* + ROOH$. Расчет показал, что энталпия реакции образования гидропероксидов для звеньев хлоропренового каучука в конфигурации 1,2 и 1,4-транс составили значения 52 и 3 кДж/моль соответственно. То есть активность радикалов находится в обратном соотношении к активности исходных реакционных центров, что является общим правилом в радикальных реакциях.

Таким образом, квантово-химический расчет показывает, что при окислении полихлоропрена наряду со стандартным для насыщенных углеводородов механизмом, сопровождающимся накоплением и последующим распадом гидропероксидов, существенную роль будет играть механизм, связанный с отщеплением хлора, результатом которого будет накопление в системе хлорида водорода в результате дегидрирования радикалами хлора углеводородных фрагментов каучука.

ЛИТЕРАТУРА

- Люсова Л.Р., Польсман Г.С., Резниченко В.С., Глаголов В.А. Клей на основе галогенсодержащих полимеров. М: ЦНИИТЭнефтехим. 1987. 70 с.;
Lyusova L.R., Polsman G.S., Reznichenko V.S., Glagolev V.A. Adhesives based on halogenated polymers. M.: TSNIIITEneftekhim. 1987. 70 p. (in Russian).
- Lee Lieng-Huang Adhesion science and technology. American Chemical Society: Plenum Press. 1975. 882 p.
- Кардашев Д.А., Петрова А.П. Полимерные клеи. Создание и применение. М.:Химия. 1983. 256 с.;
Kardashev D.A., Petrova A.P. Polymer adhesives. Creation and application. M.: Khimiya. 1983. 256 p. (in Russian).
- Фрейдин А.С. Прочность и долговечность kleевых соединений. М.: Химия. 1981. 272 с.;
Freiydin A.S. The strength and durability of adhesive compounds. M.: Khimiya. 1981. 272 p. (in Russian).
- Захаров Н.Д. Хлоропреновые каучуки и резины на их основе. М.: Химия. 1978. 272 с.;

- Zakharov N.D.** Chloroprene rubbers and vulcanized rubbers based on them. M.: Khimiya. 1981. 374 p. (in Russian).
6. **Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шепинев В.А.** Химия эластомеров. М.: Химия. 1981. 374 с.; **Dogadkin B.A., Dontsov A.A., Shershnev V.A.** Chemistry of elastomers. M.: Khimiya. 1981. 374 p. (in Russian)
 7. **Hohenberg P.,Kohn W., Inhomogeneous Electron Gas** // Phys. Rev. 1964. V. 136. N 3B. P. B864-B871.
 8. **Kohn W., Sham L.** // Phys. Rev. 1965. V. 140. N 4A. P. A1133-A1138.
 9. **Becke A.D.** // J. Chem. Phys. 1993. V. 98. P. 5648.
 10. **Miehlich B.A., Savin H.S., Preuss H.** // Chem. Phys. Letters. 1989. V. 157. N 3. P. 200-206.
 11. **Mueller M.** Fundamentals of Quantum Chemistry. Molecular Spectroscopy and Modern Electronic Structure Computation. New York: Kluwer Academic Publishers. 2002. 265 p.
 12. **Valiev M., Bylaska E.J., Govind N.** // Comput. Phys. Commun. 2010. V. 181. P. 1477–1489.
 13. **Денисов Е.Т.** Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. Л.: Химия. 1990. 288 с.; **Denisov E.T.** Oxidation and degradation of carbon-chain polymers. M.: Khimiya. 1990. 288 p. (in Russian).
 14. Comprehensive Chemical Kinetics. Degradation of Polymers. Ed. C.H. Bamford and C.F.H. Tipper. 1975. V. 14. P. 425-538.

Кафедра химии и технологии переработки полимер

УДК 547.262:614.841.412

С.Г. Алексеев, А.В. Пищальников, Н.М. Барбин*

ЗАВИСИМОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ ВСПЫШКИ ОТ УСЛОВИЙ ХРАНЕНИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭТАНОЛА

(НИЦ «Надежность и ресурс больших систем и машин» УрО РАН,

*Уральский государственный аграрный университет)

e-mail: 3608113@mail.ru

Изучено влияние температурных условий хранения на температуру вспышки 20%, 40%, 60% и 80% водных растворов этанола. Показано, что она чувствительна к этим воздействиям. Данный эффект объясняется присутствием гидратных кластеров этанола в паровой фазе.

Ключевые слова: этанол, раствор, температура вспышки, пожарная опасность

Взрывы газо-паровоздушных смесей представляют большую опасность на производстве. На них долю приходится не менее 40 % всех техногенных аварий, связанных с взрывами. Водно-спиртовые растворы с содержанием этанола до 15 % (об.) и продукция на их основе относятся к классу легковоспламеняющихся жидкостей. Это означает, что они способны образовывать пожароопасные смеси с воздухом. В жидкой фазе системы этанол-вода существует более десятка различных гидратных кластеров [1,2]. Необычные свойства водных растворов этанола при температурах ниже 0 °C и выше 30 °C были отмечены еще Д.И. Менделеевым [3].

В настоящей работе исследовано поэтапное влияние температуры окружающей среды на температуру вспышки 20 %, 40 %, 60 % и 80 % растворов этанола. Температура вспышки в открытом тигле определена на аттестованной установке ТВ-2 по ГОСТ 12.1.044-89* с точностью ±0,5 °C. Относительная погрешность измерений составила 1,09–1,95 %.

На рисунке представлены изменения значений температур вспышки в зависимости от семидневного этапа температурного воздействия: 0 (без воздействия) → 1 (-23 °C) → 2 (+20 °C) → 3 (+53 °C) → 4 (+20 °C) → 5 (-23 °C) → 6 (+20 °C) → 7 (+53 °C) → 8 (+20 °C). Изменение температур вспышки носят синусоидный характер.

В связи с тем, что метод определения температуры вспышки связан с паровой фазой жидкости, то наблюдаемые эффекты ее изменения го-

воят о существовании в паровой фазе гидратных кластеров наряду с молекулами этанола. Периодическая перестройка кластерной структуры Е-а_q показывает, что растворы этанола по-разному реагируют на однотипные температурные воздействия, разделенные во времени.

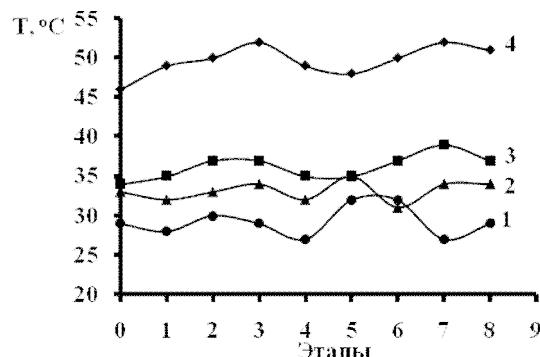


Рис. Изменение температуры вспышки в зависимости от этапа внешнего температурного воздействия на этанольные растворы.

Концентрация этанола: 1 – 80 %, 2 – 60 %, 3 – 40 %, 4 – 20 %
Fig. Change in a flash point depending on a step of exterior temperature action on ethanolic solutions. Concentration of ethanol:

1 - 80 %, 2 - 60 %, 3 - 40 %, 4 - 20 %

ЛИТЕРАТУРА

1. Hu N., Schaefer D.W. // J. Mol. Liquids. 2011. V. 159. N 3. P. 189-195.
2. Hu N., Cross K., Burikov S. // J. Agricult. Food Chemi. 2010. V. 58. N 12. P. 7394–7401.
3. Менделеев Д.И. Сочинения. Под ред. В.Е. Тищенко. Л.: ОНТИ-ХИМТЕОРЕТ. 1937. Т. IV. С. 2;
Mendeleev D.I. Works. Ed. V.E. Timoshchenko. L.: ONTI-KHIMTEORET. 1937. V. IV. P. 2 (in Russian).

В.Г. Соломоник, А.Н. Смирнов, И.С. Наваркин

**СТРОЕНИЕ, КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ СПЕКТРЫ И ЭНТАЛЬПИЯ АТОМИЗАЦИИ МОЛЕКУЛ
ДИФТОРИДОВ ЦИНКА, КАДМИЯ И РТУТИ**

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

Методом связанных кластеров CCSD(T) в пределе полного базисного набора вычислены геометрические параметры, частоты колебаний и энталпия атомизации молекул MF_2 ($M=Zn, Cd, Hg$). Результаты вычислений прекрасно согласуются с имеющимися экспериментальными данными.

Ключевые слова: свойства молекул, дифторид цинка, дифторид кадмия, дифторид ртути, метод связанных кластеров CCSD(T), предел полного базисного набора, эффект спин-орбитального взаимодействия второго порядка

Одним из направлений исследований, проводимых в нашей лаборатории, является разработка эффективных методов и процедур высокоточного *ab initio* определения структурных, спектроскопических и термохимических характеристик молекул, содержащих атомы d- и f-элементов. В данном сообщении дано краткое изложение результатов применения одной из таких процедур к молекулам дифторидов цинка, кадмия и ртути.

Как показали исследования, скорость приближения к точному результату величины вклада в свойство молекулы при расширении набора базисных функций является различной для теоретических эффектов разной природы. Эффекты, величина которых сходится медленно, следует учитывать на самых высоких уровнях теории. В рассматриваемых молекулах к этой группе относятся эффекты электронной корреляции, являющиеся самыми значимыми по величине. Величину остальных эффектов допустимо оценивать с применением менее полных базисов. Суммарный вклад этих эффектов в свойства молекулы зависит от характера изучаемого соединения. Он может быть и незначительным (в случае их малости или взаимной компенсации), и весьма заметным. Последний вариант чаще всего реализуется в молекулярных системах, обладающих сложной электронной структурой и/или содержащих тяжелые атомы, и в первую очередь атомы d- и f-элементов.

Процедура вычисления параметров молекул MF_2 ($M=Zn, Cd, Hg$) в соответствии с изложенной выше идеологией состояла в следующем. Учет корреляции движения электронов, в том числе s- и p-электронов внешней части остова атома металла, а также 4f-электронов атома Hg, выполнен на самом высоком теоретическом уровне: методом связанных кластеров CCSD(T) с экстраполяцией результатов вычислений к пределу

полного базисного набора (CBS). Впервые при изучении спектров молекул, содержащих атомы d-металлов, испытан более совершенный метод CCSD(T)-F12, включающий электронную корреляцию непосредственно.

Влияние неполноты базисного набора функций на результаты вычислений было устранено экстраполяцией энергии молекулы $E(n)$, вычисляемой с базисом n , к пределу полного базисного набора (CBS), т.е. к $n = \infty$. Здесь n – целое положительное число, характеризующее полноту набора базисных функций. Было испытано несколько схем экстраполяции с применением трех-, четырех- и пятиэкспонентных базисов aug-pwCV n Z-DK и aug-pwCV n Z-PP ($n=3, 4$ и 5) в методе CCSD(T), и базисов с $n=2, 3$ и 4 в методе CCSD(T)-F12. Расчеты показали, что наибольшей точностью и эффективностью обладает схема, основанная на применении формулы [1]:

$$E(n) = E(CBS) + A(n + 1/2)^{-4}$$

Найдено, что предел полного базиса в методе CCSD(T)-F12 может быть достигнут с применением базисов гораздо меньшего размера, чем в обычном методе CCSD(T). Это позволяет в десятки и сотни раз снизить затраты времени на вычисления и потребляемые ресурсы ЭВМ.

Остальные вклады и поправки в вычисляемые свойства молекул учтены с применением базисов ограниченного размера. В расчетах методом Дирака–Фока с релятивистской четырехкомпонентной волновой функцией найдены вклады спин-орбитального взаимодействия второго порядка. Во 2-м порядке теории возмущений Мёллера–Плессе вычислены ангармонические силовые поля молекул. Во 2-м порядке колебательной теории возмущений получены ангармонические поправки к частотам колебаний. С учетом ангармоничности колебаний и вращательной поправки

вычислен температурный вклад $r_g - r_e$ в эффективное межъядерное расстояние r_g (Zn–F) в молекуле ZnF₂. Он необходим для сопоставления результата теоретического предсказания r_e с величиной межъядерного расстояния r_g , измеренной методом газовой электронографии [2]. Детальное описание результатов исследования будет представлено в более полной публикации. Здесь лишь отметим важную роль остаточно-валентной (CV) корреляции, а для молекулы HgF₂ – также и спин-орбитального взаимодействия (SOC). Вклад CV (SOC) в длину связи r_e достигает 0.005 (0.003) Å, в частоты колебаний

баний v_i – 6 (3) см⁻¹, в энталпию атомизации $\Delta_{at}H^{\circ}_{0-1}$ (1) ккал/моль.

Предсказанные теорией молекулярные параметры прекрасно согласуются с имеющимися экспериментальными данными (таблица). Незначительные отличия вычисленных нами частот колебаний свободных молекул от частот, наблюдавшихся в инфракрасных (ИК) спектрах и спектрах комбинационного рассеяния (КР) молекул, изолированных в кристаллических матрицах, построенных из атомов инертных газов (Ne, Ar, Kr), обусловлены влиянием матрицы на молекулу.

Таблица

Предсказанные теорией и измеренные на опыте параметры молекул MF₂. Единицы измерения r – Å, v_i – см⁻¹, Δ_{at}H°₀ – ккал·моль⁻¹

Table. Theoretical and experimental molecular parameters of MF₂. Units: r – Å, v_i – cm⁻¹, Δ_{at}H°₀ – kcal/mol⁻¹

Параметр		r _e	r _g	v ₁	v ₂	v ₃	Δ _{at} H° ₀
ZnF ₂	Теория	1.7166	1.7414	617	166	786	188.0
	Опыт		1.742 (4) ^a	595.5 ^b Kr	150 ^b Kr	781.5 ^b Ne 763.5 ^b Ar 758.0 ^b Kr	187.4±1.0 ^c
CdF ₂	Теория	1.9143		556	135	656	159.0
	Опыт			555.0 ^b Kr	121 ^b Kr	661.7 ^b Kr	158.6±3.0 ^d
HgF ₂	Теория	1.9052		590	179	661	123.8
	Опыт			567.6 ^b Kr	170 ^b Kr	657.5 ^b Ne 645.9 ^b Ar 641.7 ^b Kr	

Примечание: ^a Электронография газа при T = 1323 K [2]; ^b ИК и КР спектры молекул в матрицах [3–6], рядом указан материал матрицы; ^c [7]; ^d [8]

Note: ^a gas electron diffraction at T = 1323 K [2]; ^b IR and Raman spectra of molecules in matrixes [3-6], the matrix material is given near; ^c [7]; ^d [8]

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект №1800).

ЛИТЕРАТУРА

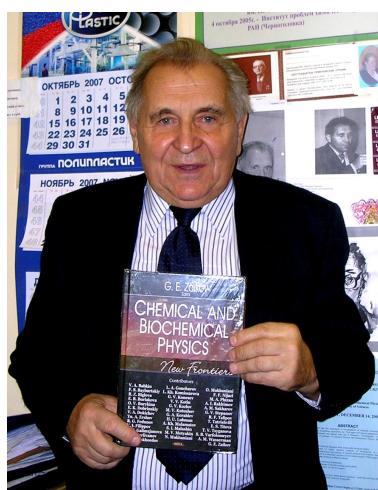
1. Martin M.L. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 259. N 5-6. P. 669-678.
2. Гиричев Г.В., Гершиков А.Г., Субботина Н.Ю. // Журн. структ. хим. 1988. Т. 29. № 6. С. 139-142; Girichev G.V., Gershikov A.G., Subbotina N.Yu. // Zhurn. Strukt. Khimii. 1988. V. 29. N 6. P. 139-142 (in Russian).
3. Givan A., Loewenschuss A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. N 6. P. 3809-3821.
4. Hastie J.W., Hauge R., Margrave J.L. // Chem. Commun. 1969. V. 24. P. 1452-1253.
5. Tevault D., Strommen D.P., Nakamoto K. // J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. N 9. P. 2997-3003.
6. Wang X.F., Andrews L., Riedel S., Kaupp M. // Angew. Chem. 2007. V. 119. N 44. P. 8523-8527.
7. <http://www.chem.msu.su/Zn/Zn/ivtan0011.html>.
8. Besenbruch G., Kana'an A.S., Margrave J.L. // J. Phys. Chem. 1965. V. 69. N 9. P. 3174-3176.

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,
Лаборатория квантовой химии

ПРОФЕССОР ГЕННАДИЙ ЕФРЕМОВИЧ ЗАИКОВ. ШЕСТЬДЕСЯТ ЛЕТ В НАУКЕ

7 января 2015 г. исполняется 80 лет со дня рождения и 60 лет научной деятельности Заикова Геннадия Ефремовича. Заиков Г.Е. родился в г. Омске и там же окончил среднюю общеобразовательную школу и музыкальную школу по классу скрипки и фортепиано. Родители решили, что сын должен пойти по стопам матери. Его отец Ефрем Ксенофонтович (1902 – 1987 гг.) был математиком и топографом, а мать Матрена Трофимовна (1907 – 1973 гг.) преподавала химию в средней школе и в Омском медицинском институте. В 1952 г. Геннадий поехал в Москву и поступил на химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, который окончил в декабре 1957 г. Его дипломная работа была посвящена проблеме разделения изотопов Li^6 и Li^7 . В феврале 1958 г. Геннадий Ефремович был принят на работу в Институт химической физики (г. Москва). В 1996 г. этот институт разделился на два: Институт химической физики им. Н.Н. Семенова (ИХФ) и Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля (ИБХФ). В настоящее время Заиков Г.Е. работает в ИБХФ. Таким образом, Геннадий Ефремович за весь период своей деятельности ни разу не менял место работы.

На работу в ИХФ Заикова Г.Е. пригласил профессор Николай Маркович Эмануэль. Под его руководством Геннадий Ефремович в 1963 г. защитил кандидатскую диссертацию по теме «Сравнение кинетики и механизма окисления органических соединений в газообразной и жидкой фазах», результаты которой нашли применение в промышленности. В Москве на нефтехимическом заводе в Капотне был построен цех для производства уксусной кислоты (10000 т/г) и метилэтилкетона (5000 т/г) путем окисления н-бутана в жидкой фазе в критических условиях (50 атм, 150 °C). Существенный вклад в налаживание и развитие этого производства внесли Н.М. Эмануэль, Э.А. Блюмберг, З.К. Майзус, М.Г. Булыгин, Е.Б. Чижов, Л.И. Кораблев и Г.Е. Заиков. В 1968 г. Г.Е.



Заиков защитил докторскую диссертацию по теме «Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления», а в 1970 г. получил звание профессора.

В 1966 г. Геннадий Ефремович начал активно заниматься полимерами. Под руководством Н.М. Эмануэля он организовал работу, связанную с решением проблем старения и стабилизации полимеров, а позже начал работать над проблемой горения полимеров.

В 70-х гг. ХХ в. более 1000 ученых из 50 научно-исследовательских центров СССР занимались этими проблемами, и в их числе 200 ученых из ИХФ, которыми руководил Г.Е. Заиков. Научные исследования в области полимеров проводились по таким направлениям, как термическая деструкция, окисление, озонолиз, фотодеструкция, гидролиз, биодеструкция, механическое разрушение, пиролиз и горючесть. Ученые из лабораторий отдела, занимающихся органическим синтезом, В.В. Ершов, Е.Г. Розанцев, К.М. Дюмаев синтезировали несколько очень полезных и оригинальных стабилизаторов полимеров и организовали их производство.

После распада СССР в 1991 г. новое российское правительство существенно сократило финансирование науки. В результате этого в настоящее время в лаборатории, где работает Г.Е. Заиков в ИБХФ имеется лишь 15 научных сотрудников (вместо 200 в 1970-1980 гг.).

Геннадий Ефремович компенсирует сокращение научных сотрудников в Институте путем расширения научных связей с учеными из различных зарубежных научно-исследовательских центров:

Prof. Victor Manuel de Matos Lobo and dr. Artur Valente (Coimbra University, Coimbra, Portugal), Prof. Alfonso Jimenez (Alicante University, Alicante, Spain), Dr. Nekane Guarrotxena Arlun-duaga (Institute of Polymer Science and Technology, Madrid, Spain), Prof. Alberto D'Amore (Second Naples University, Naples, Italy), Dr. Antonio Ballada (Former Vice-President of Himont Co., Milan, Italy),

Prof. Goerg Michler (Martin Luther University, Halle-Saale, Germany), Dr. Frank Pudel (OHMI Consulting Co., Magdeburg, Germany), Prof. Ryszard Kozlowski (Institute of Natural Fibers, Poznan, Poland), Prof. Jan Pielichowski (Cracow University of Technology, Cracow, Poland), Dr. Daniel Horak (Institute of Macromolecular Science, Prague, Czech Republic), Prof. Slavi Kirillov Rakov-sky (Institute of Catalysis, Sofia, Bulgaria), Prof. Cornelia Vasile (Polymer Research Institute, Iassi, Romania), Prof. Richard A. Pethrick (University of Strathclyde, Glasgow, Scotland, UK), Dr. Gerald Kirshenbaum (Brooklyn Polytechnic University, Brooklyn, New York, USA), Prof. David Schiraldi (Case Western Reserve University, Cleveland, Ohio, USA), Prof. Bob Howell (Central Michigan University, Mount Pleasant, Michigan, USA), Dr. James Summers (Former Head of Division of PolyOne Co., Cleveland, Ohio, USA), Dr. LinShu Liu (US Department of Agriculture, Windmoor, Pennsylvania, USA), Dr. Rajesh Ananjiwala, Research Textile Institute, Port Elisabeth, South Africa), проф. А.А. Туровский, проф. Р.Г. Макитра и проф. Ю.Г. Медведевских, доктор Л.И. Базыляк (Институт физической химии им. Писаржевского, г. Львов, Украина), проф. Н.А. Туровский (Донецкий государственный университет, г. Донецк, Украина), проф. А.И. Буря (Днепропетровский государственный сельскохозяйственный университет, г. Днепропетровск, Украина), проф. Н.Г. Лекишвили и проф. О. Мукбаниани (Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили, Грузия), проф. Д.Н. Анели (Институт кибернетики, г. Тбилиси, Грузия), проф. Ж.А. Джаманбаев (Институт органической химии, г. Бишкек, Киргизия), проф. Н.Р. Прокопчук (Белорусский государственный технический университет, г. Минск, Белоруссия), проф. Н. Бейлерян (Институт химической физики, г. Ереван, Армения).

Г.Е. Заиков также активно сотрудничает с учеными из различных научных центров России, в числе которых: акад. А.А. Берлин, проф. А.Л. Иорданский и доктор К.З. Гумаргалиева (Институт химической физики им. Н.Н. Семенова, г. Москва); доктор Н.А. Сивов (Институт нефтехимического синтеза им. Д.И. Топчиева, г. Москва); к.х.н. Н.Н. Комова, к.х.н. А.А. Ольхов, профе. Б. Цой (Московская государственная академия тонкой химической технологии им. МВ. Ломоносова, г. Москва); проф. В.С. Осипчик (Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, г. Москва); проф. Ю.А. Ершов (Второй московский медицинский государственный университет, г. Москва); проф. Н.Я. Ярошенко (Институт чистых химических реагентов, г. Москва); проф. Ю.Г. Яновский (институт прикладной математи-

ки, г. Москва); к.х.н. В.В. Ананьев (Московский государственный университет прикладной биотехнологии, г. Москва); проф. А.К. Микитаев (Физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, г. Москва); проф. А.М. Егоров (Онкологический центр, г. Москва); доктор Е.В. Калугина (Фирма «Пластик», г. Москва); проф. А.К. Микитаев, доктор Г.В. Козлов, проф. М.Х. Лигидов, проф. Н.И. Машуков, проф. С.Ю. Хаширова (Кабардино-Балкарский государственный университет им. К.Х. Бербекова, г. Нальчик, Кабардино-Балкария); проф. О.В. Стоянов, проф. Р.Я. Дебердеев, проф. Т.Р. Дебердеев (Казанский Национальный Исследовательский Технологический Университет); проф. М.И. Абдуллин, проф. В.П. Захаров, профессор С.В. Колесов, проф. Р.З. Биглова, проф. С.И. Кулиш (Башкирский государственный университет, г. Уфа, Башкирия); проф. С.С. Злотский (Уфимский государственный нефтяной технологический университет, г. Уфа, Башкирия); проф. Ф.Ф. Ниязи (Курский государственный университет, г. Курск); проф. В.А. Бабкин (Волгоградский государственный технический университет, г. Волгоград); проф. А.И. Рахимов (Институт экологии, г. Волгоград); проф. В.Ф. Каблов (Волжский политехнический институт (филиал) Волгоградского государственного технического университета, г. Волжский, Волгоградская область); проф. Т.Н. Ломова (Научно-исследовательский институт растворов, г. Иваново); проф. Г.А. Кораблев (Научно-образовательный центр по химической физике и мезоскопии, Удмуртский научный центр, Уральское отделение РАН, г. Ижевск)

Таким образом, Г.Е. Заиков имеет научные связи с 20 научными центрами за рубежом, с 8 научно-исследовательскими институтами в СНГ и с 20 – в России.

В сентябре 2007 г. Геннадий Ефремович ушел с должности заведующего лабораторией и стал руководителем отдела полимеров в ИБХФ. Этот отдел включает 3 лаборатории, общая численность которых составляет 50 человек.

Г.Е Заиков является выдающимся ученым в различных областях химии таких, как химическая и биологическая кинетика, химия и физика полимеров, история химии, биохимия. Он успешно сочетает научную работу в ИБХФ с преподавательской деятельностью в Московской государственной академии тонкой химической технологии и с научной работой в Казанском Национальном Исследовательском Технологическом Университете, а также в Волжском отделении Волгоградского государственного технологического университета. Геннадий Ефремович обучает студентов по собственным книгам: «Деструкция и стабилизация полимеров» (Издательство УГИС, 2006), «Химия и физика полимеров» (Издательство УГИС, 2008), «Химия и физика полимеров. Учебное пособие для студентов высших учебных заведений» (Издательство УГИС, 2010).

зации полимеров», «Физические методы в химии» и «Кислотные дожди и проблемы окружающей среды». Г.Е. Заиков является автором 4000 статей, 400 монографий (100 – на русском и 300 – на английском языке) и 370 глав в 60 книгах. Результаты его научной деятельности указывают на значительный вклад, который он внес в теорию и практику полимеров. Это – разработка новых стабилизаторов полимеров и организация их промышленного производства, прогнозирование сроков использования и хранения полимеров, разработка механизмов окисления, озонолиза, гидролиза, биодеструкции, решение проблем снижения горючести полимеров. Г.Е. Заиков ввел в практику новые методы модификации полимеров с использованием процессов деструкции. Эти методы позволяют получать новые полимерные материалы с улучшенными свойствами. В настоящее время он очень активно работает в области химии полупроводников и электропроводности полимеров, а также занимается проблемами полимерных смесей и полимерных композитов, включая нанокомпозиты.

Г.Е. Заиков является членом редколлегий различных журналов, которые издаются в России, Польше, Болгарии, США и Англии. Это такие журналы, как:

- *Chemistry International*, UK, 1987 – 1991;
- *Russian Journal of Highmolecular Compounds*, 1970 - 1984;
- *Polymer Degradation and Stability*, UK, 1982 - 2004;
- *Polymer News*, USA, 1988 - 2002;
- *International Journal of Polymeric Materials*, USA, associate editor, 1989–2000; Member of Editorial Board: 2001–2002;
- *Polymers in Medicine*, Poland, 1982–1998;
- *Polymer Yearbook*, associate editor, Gordon and Breach, UK, 1985–2000;
- *Polymer Yearbook*, Co-editor, Rapra Technology, UK, 2000 - 2003;
- *Polymer Yearbook*, Co-editor, Nova Science Publishers, USA, 2005 – to date;
- *Polymer and Polymer Composites*, UK, 1994–2000;
- *Journal of Chemical and Biochemical Kinetics*, USA, editor-in-chief, 1992–2000;
- *Russian Journal of Textile Chemistry*, 1992–to date;
- *Oxidation Communications*, Sofia, Bulgaria, 1994–to date;
- Главный редактор серии “Polymer Science and Engineering,” Gordon and Breach Publ., USA, 1990–2000;
- Редактор серии “Polymer Books for the 21st

Century,” Nova Science Publ., New York, USA, 1990–2006;

• Редактор серии “Chemistry and Biochemistry,” Nova Science Publishers, New York, USA, 2002–to date;

• Главный редактор серии “New Achievement in Polymer Science”, VSP International Sci. Publ., Leiden and Brill Academic Publishers, Amsterdam, the Netherlands, 1990 – 2004;

• Редактор серии “Chemical and Biochemical Physics on the Edge of XXI Century,” Nova Science Publ., USA 2000 - 2006;

• *Russian Polymer News Journal*, Associate Editor, New Jersey, USA, 1996–2003;

• *Journal of Balkan Tribological Association*, Sofia, Bulgaria, 2001–по настоящее время;

• *Polymer Plastic Technology and Engineering*, USA, 1997–2001;

• Member of Research Board and Advisers, American Biographical Institute, Inc., NC, USA, 2001 – по настоящее время;

• *Polymer International*, 2004 – по настоящее время;

• *Journal of Chemical Physics and Mesoscopy*, Russian Academy of Sciences, Izhevsk, Russia, 2004 – по настоящее время;

• *Natural Fibers*, Poznan, Poland, 2005 – по настоящее время;

Polymers Research Journal, New York, USA, 2010 – по настоящее время

• Журнал Менделеевского химического общества, Москва, 2006 г – по настоящее время;

• Энциклопедия инженера-химика, Москва, 2006 г – по настоящее время;

• Журнал «Лакокрасочные материалы», Москва, 1990 – 2000 гг.

Г.Е. Заиков является членом Академии творчества (Сан-Диего, США – Москва, Россия), Международной академии наук (Мюнхен, Германия), Американского химического общества, Американского общества полимерных пластиков и Королевского химического общества (Великобритания).

После ухода из жизни Н.М. Эмануэля Геннадий Ефремович возглавил направление, связанное с проблемами старения полимеров. Это направление активно развивалось в СССР и странах Западной Европы. В настоящее время он возглавляет отдел в ИБХФ РАН, является членом дирекции Института. Область его научных интересов распространяется на такие области, как химическая физика, химическая кинетика, проблемы горения, деструкции и стабилизации полимеров, диффузия в полимерах, полимерные материалы, кинетические закономерности в биологии, история химии.

Несколько слов о личной жизни Геннадия Ефремовича. Его родная сестра Зинаида Ефремовна Заикова была учительницей математики в старших классах, она ушла из жизни в 2008 г. Две других сестры умерли от голода во время Сталинского периода коллективизации в конце 1920-х гг. - начале 1930-х гг. Супруга Г.Е. Заикова Марина Израилевна Арцис работает в ИБХФ РАН и имеет степень кандидата химических наук. Его сын Вадим Заиков является исследователем на фирме Avery Dennison (Ohio, USA). Он становился кандидатом химических наук дважды: первый раз он получил эту степень, работая в СССР в Московском текстильном институте у профессора Л.С. Гольдбрайха, а второй раз, работая в лаборатории профессора William H. Starnes (College of William and Mary, Williamsburg, VA, USA). Его внучка Александра (23 г) и внук Денис (14 лет) живут и учатся в США: Александра – студентка Университета в Чикаго (Иллинойс), а Денис – школьник старших классов в Пери (Огайо).

Следует процитировать казахскую пословицу: «Шестьдесят лет пришел – ума назад пошел». Казахский народ правильно подметил генетологические изменения у пожилых людей и здесь мы не можем спорить с народной мудростью. Однако вопрос заключается в том, какова скорость движения «ума» назад (т.е. в детство)? В случае Г.Е. Заикова эта скорость пренебрежимо мала. Он сейчас такой же активный, как и в 60 лет.

Свой 80-летний юбилей Геннадий Ефремович встречает полным сил и творческих планов. Зная Геннадия Ефремовича достаточно давно, восхищаюсь его удивительной энергией, способностью мгновенно оценивать научные проблемы и находить пути их решения. В этом способствует и его колossalная эрудиция, огромный опыт, поистине юношеский энтузиазм. Особенно стоит отметить его доброжелательность и особое обаяние, с которым он общается со своими научными коллегами, независимо от их ранга и положения в науке. Он способен воодушевить молодых исследователей, помочь им с публикациями и признанием их работ. Десятки исследователей получили огромное наслаждение от общения с ним. Он щедро дарит блестательные идеи при обсуждении научных результатов и является настоящим научным корифеем России, возможно еще недостаточно оцененным. Фактически профессор Заиков выполняет роль и функции крупного научного учреждения, координирующего работу десятков ученых в России и за рубежом.

Несмотря на то, что наука в России в настоящее время находится далеко не в лучшем состоянии, он надеется на позитивные изменения в ближайшем будущем.

Высокий уровень науки в России существует до сих пор, и Г.Е. Заиков вносил и вносит значительный вклад в ее развитие. И его деятельность во многом этому способствует.

Мы поздравляем его с юбилеем и желаем ему здоровья и дальнейших успехов в его работе.

*С.Д. Варфоломеев,
член-корр. РАН, д.х.н., проф.,
директор Института биохимической
физики им. Н.М. Эмануэля*

СОДЕРЖАНИЕ**ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ****Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Смирнова Д.Н., Кочетков С.П., Попова А.В.**

Очистка экстракционной фосфорной кислоты и попутное извлечение редкоземельных элементов на угольных адсорбентах	3
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	---

ХИМИЯ(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)**Юровская М.А., Герасимова Н.П., Алов Е.М., Данилова А.С., Филимонова Е.И., Соболева Л.М.**

Хлоросульфонилирование метакриловой кислоты и метилметакрилата	11
----------------------------------------------------------------------	----

Карунная М.В., Кофанов Е.Р., Соснина В.В., Красовская Г.Г., Данилова А.С.

Синтез 3-(3-нитрофенил)-5-стирил-1,2,4-оксациазола	15
----------------------------------------------------------	----

Гиричева Н.И., Ищенко А.А., Юсупов В.И., Баграташвили В.Н., Гиричев Г.В.

Колебательные спектры метановых гидратов	17
------------------------------------------------	----

Соломоник В.Г., Смирнов А.Н., Васильев О.А., Старостин Е.В., Наваркин И.С.

Неэмпирическое исследование электронного строения молекул тригалогенидов церия, празеодима и иттербия	26
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Кувшинова Е.М., Родионов А.В., Майзлиш В.Е., Сырбу С.А., Голубчиков О.А.

Синтез и координационные свойства тетра-4- <i>трем</i> -бутилфталоцианина и его нитрозамещенных	28
-------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Мухтарова З.М.

Физико-химический анализ системы $S_M T_E - S_{M5} G_{E3}$	32
------------------------------------------------------------------	----

Борисов И.М., Газизова З.Ш., Шаяхметова Г.Р., Файзрахманов И.С.

Кинетика перекисного окисления нефтяных сульфидов в присутствии молибденовой кислоты и оксида молибдена (VI).....	34
-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Плотникова М.Д., Медведева Н.А., Шеин А.Б.

Исследование электрохимических характеристик ингибиторов «ФЛЭК» в нейтральных средах	38
--------------------------------------------------------------------------------------------	----

Залузкий А.А.

Определение коэффициентов диффузии мёссбауэровских атомов железа в пленках воды, адсорбированных на поверхности наноглин	41
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Шабанов О.М., Качаев Р.Т., Казиева Л.А., Сулейманов С.И.

Высоковольтные явления в расплавленных и твердых электролитах. 3. Активация суперионных проводников и их расплавов	48
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)**Габов А.Л., Хренова А.А., Медведева Н.А., Скрябина Н.Е., Фрушар Д., Кузнецова Е.Ф.**

Влияние способов и условий интенсивной пластической деформации на электрохимическое наводороживание магния	52
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Филимонов С.В., Шорникова О.Н., Малахо А.П., Авдеев В.В.

Влияние способа получения компактированного пенографита на его теплопроводящие свойства.....	56
----------------------------------------------------------------------------------------------	----

Голубчиков О.А., Ларинов А.В., Майзлиш В.Е., Балмасов А.В.

Фталоцианиновые модификаторы электролитов никелирования.....	60
--------------------------------------------------------------	----

Соловьев А.С., Соловьев М.С., Соболева Е.С., Кошель С.Г.

Исследование влияния присутствия воды на процесс хромирования из ионной жидкости	62
----------------------------------------------------------------------------------------	----

Солодов А.С., Солодов М.С., Соболева Е.С., Кошель С.Г.	
Исследование антикоррозионных свойств хромовых покрытий, осажденных из ионной жидкости.....	65
Сычев М.М., Черемисина О.А.	
Взаимосвязь кислотно-основных свойств поверхности наполнителя и диэлектрической проницаемости полимерных композиционных материалов на его основе.....	67
Разговоров П.Б., Нагорнов Р.С., Разговорова М.П.	
Использование голубой глины для выделения примесных веществ из льняного масла.....	72
Бегиева М.Б.	
Полимеры и сополимеры на основе N,N-диаллиламиноэтановой кислоты	75
Алешина А.П., Балагуров И.А., Мизонов В.Е., Огурцов В.А.	
Нелинейная ячеичная модель кинетики вибрационного грохочения	81
Липин А.А., Шибашов А.В., Липин А.Г.	
Моделирование процесса полимеризации акриламида в концентрированных водных растворах.....	85
Лучейко И.Д.	
Математическое моделирование системы «проточный реактор смешения + реакция $A_1 \leftrightarrow \alpha A_2$ » в условиях дезактивации катализатора.....	88
Балунов А.И., Майков В.П.	
Расширенный принцип максимальной энтропии для описания процесса фазовых превращений в атермальной системе	93
Волина А.А., Кравчук К.С., Русаков А.А., Усенинов А.С.	
Применение алмазных наконечников с малым углом заострения для исследования механических свойств и рельефа поверхности.....	100
Аntonova A.C., Кропачева Т.Н., Корнев В.И.	
Комплексоны как реагенты для рекультивации никель-загрязненных седиментов.....	102
Павлова Х.А., Зуев А.А., Соловьев М.Е.	
Квантово-химическое моделирование реакций инициирования окисления хлоропренового каучука	107

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Алексеев С.Г., Пищальников А.В., Барбин Н.М.	
Зависимость температуры вспышки от условий хранения водных растворов этанола	110
Соломоник В.Г., Смирнов А.Н., Наваркин И.С.	
Строение, колебательные спектры и энталпия атомизации молекул дифторидов цинка, кадмия и ртути.....	111

ПЕРСОНАЛИИ

Профессор Геннадий Ефремович Заиков. Шестьдесят лет в науке.....	113
-------------------------------------------------------------------------	-----

CONTENTS

REVIEWS

Smirnov N.N., Ilyin A.P., Smirnova D.N., Kochetkov S.P., Popova A.V.

- Purification of extraction phosphoric acid and simultaneous extraction of rare earth elements on carbon adsorbents 3

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Yurovskaya M.A., Gerasimova N.P., Alov E.M., Danilova A.S., Filimonova E.I., Soboleva L.M.

- Chlorosulfonylation of methacrylic acid and methyl methacrylate 11

Karunnaya M.V., Kofanov E.R., Sosnina V.V., Krasovskaya G.G., Danilova A.S.

- Synthesis of 3-(3-nitrophenyl)-5-styryle-1,2,4-oxadiazole 15

Giricheva N.I., Ishchenko A.A., Yusupov V.I., Bagratashvili V.N., Girichev G.V.

- Vibrational spectra of methane hydrates 17

Solomonik V.G., Smirnov A.N., Vasiliev O.A., Starostin E.V., Navarkin I.S.

- Nonempirical study on the electronic structure of cerium, praseodymium, and ytterbium trihalide molecules 26

Kuvshinova E.M., Rodionov A.V., Maizlish V.E., Syrbu S.A., Golubchikov O.A.

- Synthesis and coordination properties of tetra-4-tert - butylphthalocyanine and its nitro derivatives 28

Mukhtarova Z.M.

- Physical-chemical analysis of $S_M T_E - S_{M5} G_{E3}$ system 32

Borisov I.M., Gazizova Z.Sh., Shayakhmetova G.R., Faiyzrakhmanov I.S.

- Kinetics of peroxyde oxidation of oil sulphides in presence of molybdenum acid and molybdenum oxide (VI) 34

Plotnikova M.D., Medvedeva N.A., Shein A.B.

- Investigation of electrical and kinetic properties of inhibitors "FLEK" in neutral media 38

Zalutskiy A.A.

- Determination of diffusion coefficients of mossbauer iron atoms in water films adsorbed on surface of nanoclay 41

Shabanov O.M., Kachaev R.T., Kazieva L.A., Suleymanov S.I.

- High-voltage phenomena in melted and solid electrolytes. 3. Activation of superionic conductors and their melts 48

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Gabov A.L., Khrenova A.A., Medvedeva N.A., Skryabina N.E., Frushart D., Kuznetsova E.F.

- Influence of methods and conditions of intensive plastic deformation on electrochemical hydrogenation of magnesium 52

Filimonov S.V., Shornikova O.N., Malakho A.P., Avdeev V.V.

- Influence of production method on heat conducting properties of compacted expanded graphite 56

Golubchikov O.A., Larionov A.V., Maiyzlish V.E., Balmasov A.V.

- Phthalocyanine modifiers of nickel-plating electrolyte 60

Solodov A.S., Solodov M.S., Soboleva E.S., Koshel S.G.

- Investigation of influence of water present on chromium plating process from ionic liquid 62

Solodov A.S., Solodov M.S., Soboleva E.S., Koshel S.G.	
Study of anticorrosive properties of chromium coatings deposited from ionic liquid.....	65
Schygov M.M., Cheremisina O.A.	
Interconnection of acid-base properties of filler surface and dielectric constant of polymer composites based on it	67
Razgoverov P.B., Nagornov R.S., Razgoverova M.P.	
Utilization of blue clay for separation of impurities from linseed oil.....	72
Begieva M.B.	
Polymers and copolymers on basis of N,N-diallylaminooethane acid	75
Aleshina A.P., Balagurov I.A., Mizonov V.E., Ogurtzov V.A.	
Non-linear cell model of vibration screening kinetics	81
Lipin A.A., Shibashov A.V., Lipin A.G.	
Modelling acrylamide polymerization in concentrated water solutions	85
Lucheyko I.D.	
Mathematical modeling system “mixing flow reactor + reaction $A_1 \leftrightarrow \alpha A_2$ ” at conditions of catalyst deactivation	88
Balunov A.I., Maiykov V.P.	
Extended principle of maximal entropy for description of process of phase transformations in athermal system	93
Volina A.A., Kravchuk K.S., Rusakov A.A., Useinov A.S.	
Using extremely sharp pyramid indenters for study of mechanical properties and surface topography	100
Antonova A.S., Kropacheva T.N., Kornev V.I.	
Complexons as reagents for remediation of nickel-contaminated sediments.....	102
Pavlova Kh.A., Zuev A.A., Soloviev M.E.	
Quantum chemical modeling initiation reactions of chloroprene rubber oxidation	107

SHORT COMMUNICATIONS

Alekseev S.G., Pishchalnikov A.V., Barbin N.M.	
Dependence of flash temperature on storage conditions of water–ethanol solutions	110
Solomonik V.G., Smirnov A.N., Navarkin I.S.	
Molecular structure, vibrational spectra, and atomization enthalpy of zinc, cadmium, and mercury difluorides	111

PERSONALS

Professor Gennadiy Efremovich Zaikov . Sixty Years in a Science.....	113
-----------------------------------------------------------------------------	-----

A B S T R A C T S

N.N. SMIRNOV, A.P. ILYIN, D.N. SMIRNOVA, S.P. KOCHETKOV, A.V. POPOVA

**PURIFICATION OF EXTRACTION PHOSPHORIC ACID AND SIMULTANEOUS EXTRACTION
OF RARE EARTH ELEMENTS ON CARBON ADSORBENTS**

The analysis of methods for producing purified phosphoric acid indicates that the main problem is the decomposition and removal of soluble complex compounds of fluorine with metals. The required product quality is achieved by using universal methods of complex purification of extraction phosphoric acid by applying carbon adsorbents. The efficiency of the proposed method of production of purified phosphoric acid was shown to achieve by combination of venting stapes of fluoride compounds, adsorption purification and simultaneous extraction of rare earth elements.

Key words: extraction phosphoric acid, purification, fluorine compounds, carbon adsorbents, defluorination, rare earth elements extraction

M.A. YUROVSKAYA, N.P. GERASIMOVA, E.M. ALOV, A.S. DANIOVA, E.I. FILIMONOVA,
L.M. SOBOLEVA

CHLOROSULFONYLATION OF METHACRYLIC ACID AND METHYL METHACRYLATE

The addition reaction of aromatic sulfonyl chlorides to methacrylic acid and methyl methacrylate was investigated. It was shown that the reaction leads to adducts without their simultaneous dehydrochlorination. Convenient conditions for dehydrochlorination of sulfonyl chloride and methacrylic acid adducts without isolating them in a pure form were chosen. Herewith, vinyl or allylic sulfones are selectively formed.

Key words: chlorosulfonylation, adducts, methacrylic acid, methyl methacrylate, vinilic and allylic sulfones

M.V. KARUNNAYA, E.R. KOFANOV, V.V. SOSNINA, G.G. KRASOVSKAYA, A.S. DANIOVA
SYNTHESIS OF 3-(3-NITROPHENYL)-5-STYRYLE-1,2,4-OXADIAZOLE

The reaction of 3-(3-nitrophenyl)-5-styryle-1,2,4-oxadiazole obtaining from 3-nitrobenzeneamido-oxime and chloranhydride of cinnamic acid was considered.

Key words: 3-nitrobenzeneamido-oxime, cinnamic acid chloranhydride, 3-(3-nitrophenyl)-5-styryle-1,2,4-oxadiazole

N.I. GIRICHEVA, A.A. ISHCHEKO, V.I. YUSUPOV, V.N. BAGRATASHVILI, G.V. GIRICHEV
VIBRATIONAL SPECTRA OF METHANE HYDRATES

Calculations of the vibrational spectra of $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$, $\text{H}_2\text{O}[6^25^{12}]$, $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[5^{12}]$, $\text{CH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}[6^25^{12}]$ clusters were implemented by the DFT (LC-wPBE/6-311+G(d,p)) method. It was shown that the model of small and large frames can be successfully used to interpret the experimental vibrational spectra of methane hydrates. It was found that the frequency shift of the O-H stretching vibrations in related water molecules to longer wavelengths, as compared with the vibrations of the free molecule, due to the formation of intermolecular hydrogen O-H bonds requiring to a lengthening of the intramolecular O-H bonds, reduction of the $f_{\text{O}-\text{H}}$ force constants and respectively, the frequency of stretching vibrations, and the frequency shift of the deformation vibrations in the short wavelength region, due to the increase in the deformation force constants, which is due to the interaction between neighboring water molecules, stabilizing the structure of the water framework. It was noted that with decreasing size skeletons $\text{H}_2\text{O}[5^{12}]$ and $\text{H}_2\text{O}[6^25^{12}]$ marked trends are enhancing. In contrast to the frequency of stretching vibrations of skeleton molecules, stretching vibration frequencies of the guest CH_4 molecule are increase with the decreasing size of the frame, which can be explained by the repulsive part of the host-guest interaction.

Key words: methane hydrates, vibrational spectra, structure, clathrates, quantum-chemical calculations, vibration frequencies

**V.G. SOLOMONIK, A.N. SMIRNOV, O.A. VASILIEV, E.V. STAROSTIN, I.S. NAVARKIN
NONEMPIRICAL STUDY ON THE ELECTRONIC STRUCTURE OF CERIUM, PRASEODYMIUM,
AND YTTERBIUM TRIHALIDE MOLECULES**

The molecules LnX_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Yb}$; $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) are studied at the multireference configuration interaction MRCISD+Q level of theory with an accounting for relativistic effects. The species are shown to possess a manifold of low-lying electronic states. A significant spin-orbital coupling effect on the molecular properties is emphasized.

Key words: lanthanide trihalide molecules, low electronic states, multireference configuration interaction, spin-orbital interaction

**E.M. KUVSHINOVA, A.V. RODIONOV, V.E. MAIZLISH, S.A. SYRBU, O.A. GOLUBCHIKOV
SYNTHESIS AND COORDINATION PROPERTIES OF TETRA-4-TERT – BUTYLPHTHALO-
CYANINE AND ITS NITRO DERIVATIVES**

Tetra (4-tert-butyl) phthalocyanine (I) and nitro-tetra (3-nitro-5-tert-butyl) phthalocyanine (II) and tetra (4 - tert-butyl-5-nitro) phthalocyanine (III) were synthesized. The kinetics of complexation reactions of phthalocyanines I-III with acetates of copper, cobalt and manganese in a mixed solvent of pyridine and acetic acid (9:1) was studied. The influence of the structure of phthalocyanines I-III on the kinetic parameters of the formation of metal complexes was established.

Key words: synthesis, phthalocyanines, complexation, kinetics, metal-complexes, 3d metals acetates

**Z.M. MUKHTAROVA
PHYSICAL-CHEMICAL ANALYSIS OF SmTe-Sm₅Ge₃ SYSTEM**

The state diagram of Ge-Te-Sm system was studied using DTA, X-ray and microstructure methods, and measurements of micro hardness. The SmTe-Sm₅Ge₃ system was established to be an eutectic type. Eutectics coordinates are found to be 52 mol% of SmTe at 1600 K.

Key words: phase diagram, eutectic, thermogram, quasi-binary sections, non-quasi-binary sections, microhardness

**I.M. BORISOV, Z.Sh.GAZIZOVA, G.R. SHAYAKHMETOVA, I.S. FAIYZRAKHMANOV
KINETICS OF PEROXYDE OXIDATION OF OIL SULPHIDES IN PRESENCE OF MOLYBDENUM
ACID AND MOLYBDENUM OXIDE (VI)**

The kinetics of reaction of peroxide oxidation of oil sulphides up to sulfoxides was studied in the presence of catalytic system of molybdenum acid- molybdenum oxide (VI). The scheme of occurring reactions was proposed.

Key words: oil sulfides, oxidation, hydrogen peroxide, molybdenum acid, molybdenum oxide (VI), kinetics

**M.D. PLOTNIKOVA, N.A. MEDVEDEVA, A.B. SHEIN
INVESTIGATION OF ELECTRICAL AND KINETIC PROPERTIES OF INHIBITORS “FLEK”
IN NEUTRAL MEDIA**

Results of investigation of electrical and kinetic properties of inhibitors “FLEK” are presented. The influence of particles size as well as of their charge on the inhibitive effect on mild steel in a neutral media containing hydrogen sulfide was estimated. ζ -potential of steel surface in solutions under study was determined.

Key words: corrosion, inhibitor, micelle, ζ -potential

**A.A. ZALUTSKIY
DETERMINATION OF DIFFUSION COEFFICIENTS OF MOSSBAUER IRON ATOMS IN WATER
FILMS ADSORBED ON SURFACE OF NANOCLAY**

Parameters of diffusion movement and data on geography of iron exchange complexes on aluminum silicate surface of clay are presented. The data were obtained using original method based on Mossbauer spectroscopy. Analyzed physical reasons of temperature behavior of dynamic Mossbauer parameters allow determining the character of atoms movement using the different models of diffusion movement. For iron atoms adsorbed to interlayer space of mineral the uneven progressive diffusion is typical. It allows determining the size of fluctuation cavity ($r \approx 0.16$ nm) which is required for atoms diffusion. The anisotropic character of diffusion was established for inter layers and surface iron atoms due to structural anisotropy of clay substrate and

structure of iron complexes itself. The surface dissusion of iron dimers takes place in limited area ($L \approx 0.25$ nm) and has rotational character.

Key words: Mossbauer spectroscopy, diffusion, nanoclays

**O.M. SHABANOV, R.T. KACHAEV, L.A. KAZIEVA, S.I. SULEIYMANOV
HIGH-VOLTAGE PHENOMENA IN MELTED AND SOLID ELECTROLYTES.**

3. ACTIVATION OF SUPERIONIC CONDUCTORS AND THEIR MELTS

Experimental data on the dependence of the electrical conductivity of halide super ionic conducting electrolytes and of their melts on the electric field are presented, as well as the phenomenon of their activation by the action of microsecond pulses. An abnormally long relaxation of some electrolytes in non-equilibrium state with increased electrical conductivity was discovered.

Key words: super ionics and their melts, Veen's effect, activation, long relaxation

**A.L. GABOV, A.A. KHRENOVA, N.A. MEDVEDEVA, N.E. SKRYABINA, D. FRUSHART,
E.F. KUZNETSOVA**

**INFLUENCE OF METHODS AND CONDITIONS OF INTENSIVE PLASTIC DEFORMATION
ON ELECTROCHEMICAL HYDROGENATION OF MAGNESIUM**

The influence of different methods of plastic deformation (forging, isochannel angle pressing, rolling) on sorption of electrolytic hydrogen with magnesium was studied. The equivalent electric scheme of impedance was chosen for materials under study. The limiting step of hydrogen evolution reaction was shown to be the step of electrochemical desorption. The formation of non-equilibrium material structure promotes to the increase in its sorption capacity. Magnesium forging results in the structure inclined to high reversible parameters of sorption/desorption of hydrogen.

Key words: magnesium, intensive plastic deformation, hydrogen electrochemical sorption, hydrogen energetics

**S.V. FILIMONOV, O.N. SHORNIKOVA, A.P. MALAKHO, V.V. AVDEEV
INFLUENCE OF PRODUCTION METHOD ON HEAT CONDUCTING PROPERTIES
OF COMPACTED EXPANDED GRAPHITE**

The graphite nitrate of the first step was obtained by anodic oxidation of natural graphite in the 90% solution of nitric acid. Structural, heat-conducting properties of compacted expanded graphite were studied. It was shown that both the plenty of structural defects and low critical density allow to obtain material with reduced thermal conductivity up to 0.4 W/(mK).

Key words: graphite anodic oxidation, compacted expanded graphite, critical density, heat conductivity, high temperature heat insulation

**O.A. GOLUBCHIKOV, A.V. LARIONOV, V.E. MAIYZLISH, A.V. BALMASOV
PHTHALOCYANINE MODIFIERS OF NICKEL-PLATING ELECTROLYTE**

Phthalocyanine tetrasulfoacid, its cobalt and nickel complexes as well as phthalocyanine disulfoacid inserted in standard sulfuric acid electrolyte for nickel-plating at content of 10 – 50 mg/l is decreased the roughness of electrodeposited coating. Ligand possess of brightener effect at that.

Key words: electrochemical nickel-plating, water soluble sulfophthalocyanines

**A.S. SOLODOV, M.S. SOLODOV, E.S. SOBOLEVA, S.G. KOSHEL
INVESTIGATION OF INFLUENCE OF WATER PRESENT ON CHROMIUM PLATING PROCESS
FROM IONIC LIQUID**

The influence of water content was studied on the electrical conductivity of ionic liquid based on choline chloride and chromium chloride hexahydrate. The influence of water on the nature of the polarization dependency of chromium plating process was established. The properties of the chromium coatings obtained from the ionic liquid containing trivalent chromium were studied.

Key words: chromium-plating, polarization studies, conductivity, ionic liquid, viscosity

A.S. SOLODOV, M.S. SOLODOV, E.S. SOBOLEVA, S.G. KOSHEL
STUDY OF ANTICORROSION PROPERTIES OF CHROMIUM COATINGS DEPOSITED
FROM IONIC LIQUID

The polarization study was carried out for anticorrosion properties of chromium coatings deposited from ionic liquid based on choline chloride and chromium chloride hexahydrate. The effect of electrodeposition conditions on the corrosion currents of steel with chrome plating was determined. The effect of the additional processing the chromium coatings on their anti-corrosive properties was established.

Key words: chromium-plating, corrosion protection, corrosion current, ionic liquid

M.M. SYCHYOV, O.A. CHEREMISINA
INTERCONNECTION OF ACID-BASE PROPERTIES OF FILLER SURFACE
AND DIELECTRIC CONSTANT OF POLYMER COMPOSITES BASED ON IT

We have studied the relationship of acid-basic properties of the surface of ceramic materials with the processes of structure formation in their polymer composites with polar and non-polar polymer binders, as well as the electrical properties of the obtained dielectric films. Modified Lichtenecker equation was proposed to approximate concentration dependences of films dielectric constant.

Key words: surface properties, rheological properties, ferroelectric materials, dielectric constant, composit

P.B. RAZGOVOROV, R.S. NAGORNOV, M.P. RAZGOVOROVA
UTILIZATION OF BLUE CLAY FOR SEPARATION OF IMPURITIES FROM LINSEED OIL

The possibility of using blue clay of different composition to separate the impurity bioactive ingredients from linseed oil under standard conditions was shown. Natural sorbent composition, particularly the presence of kaolin, effects positively on the extraction of aliphatic acids, in particular, ω -3 from the oil-containing media.

Key words: blue clay, linseed oil, acid number, peroxide number, color number

M.B. BEGIEVA
POLYMERS AND COPOLYMERS ON BASIS OF N,N-DIALYLAMINOETHANE ACID

The conditions of synthesis of new monomer - N, N-diallylaminooethane acid were discussed. By radical polymerization reaction a new polymer poly-N, N-diallylaminooethane acid was obtained. By the reaction of radical co-polymerization of N, N-diallylaminooethane acid and vinylacetate in the water environment and the water- organic environment (a mix of methanol- water in a ratio of 70:30 mol. %) polymers of statistical nature were obtained. It was established that vinylacetate possesses higher reactionary ability in comparison with N, N-diallylaminooethane acid. Kinetic regularities of reactions were investigated and the copolymer structure was established.

Key words: radical polymerization, polymer, monomer, monomer- N,N-diallylaminooethane acid, poly-N,N- dialylaminooethane acid, copolymer, copolymerization, kinetics

A.P. ALESHINA, I.A. BALAGUROV, V.E. MIZONOV, V.A. OGURTZOV
NON-LINEAR CELL MODEL OF VIBRATION SCREENING KINETICS

A non-linear cell mathematical model of the kinetics of fine fraction extraction into the sub-grid product of a vibration screen was proposed. The model takes into account the dependence of the rate of fine fraction migration to the screen surface on its content in a material layer of material located lower. Results of numerical experiments showed that it is important to take into account this non-linearity.

Key words: vibration screen, segregation, Markov chain, extraction degree

A.A. LIPIN, A.V. SHIBASHOV, A.G. LIPIN
MODELLING ACRYLAMIDE POLYMERIZATION IN CONCENTRATED WATER SOLUTIONS

The mathematical model of acrylamide polymerization in concentrated water solutions taking into account the change in an initiation efficiency and chain termination rate with the growth in viscosity of the polymerization system is presented. The model predicts the degree of monomer conversion and molecular weight of synthesized polyacrylamide.

Key words: mathematical model, polymerization, solution, acrylamide, polyacrylamide

I.D. LUCHEYKO
**MATHEMATICAL MODELING SYSTEM "MIXING FLOW REACTOR + REACTION $A_1 \leftrightarrow \alpha A_2$ "
AT CONDITIONS OF CATALYST DEACTIVATION**

The problem of the description of a non-stationary operating mode of a perfect-mixing flow reactor caused by deactivation of the solid catalyst with a simple reversible reaction is analytically solved. It was established that the relative deviation ϵ_{η} of the product yield from nominal value is defined by an algebraic difference between a simplex of rates of the catalyst deactivation and a simplex of nominal reaction rates. The existence of effect of self-regulation ($\epsilon_{\eta} = 0$) of stationary mode was proved. In the case of first order reaction the nomogram for determination of rational exploitation time of the industrial catalyst on maximum-admissible value $|\epsilon_{\eta}|^{adm} \ll 1$ is given.

Key words: perfect-mixing flow reactor, simple reversible reaction, solid catalyst deactivation, catalyst lifetime, mathematical modeling

A.I. BALUNOV, V.P. MAIYKOV

**EXTENDED PRINCIPLE OF MAXIMAL ENTROPY FOR DESCRIPTION OF PROCESS
OF PHASE TRANSFORMATIONS IN ATHERMAL SYSTEM**

The paper presents the extended principle of maximum entropy that uses entropy of a complex experiment as the plausibility criterion. The extended version was used to describe the non-equilibrium processes of the phase transitions during the evolution of the athermal system toward the thermodynamic equilibrium. It is shown, that taking into account the athermal mixture properties in general formulation and solving of the problem leads to relations in which there are the activity coefficients in typical for thermodynamics form. The relations for ideal systems can be reproduced as a special case of the method. An example of calculation that illustrates the technique of the consideration of the athermal mixture properties is shown.

Key words: athermal system, phase transformations, maximal entropy principal, complex experiment entropy, conditional probability, entropy activity coefficient

A.A. VOLINA, K.S. KRAVCHUK, A.A. RUSAKOV, A.S. USEINOV

**USING EXTREMELY SHARP PYRAMID INDENTERS FOR STUDY OF MECHANICAL
PROPERTIES AND SURFACE TOPOGRAPHY**

Three pyramidal indenters with different apex angles were tested for suitability of their use to obtain the surface topography by scanning probe microscopy and measurement of hardness by indentation. Sharp indenters enable obtaining images of the surface topography comparable with atomic force microscopy and allow measuring the mechanical properties of thin coatings more correctly with less influence of the substrate.

Key words: indentation, indenter, diamond-like coating, scanning probe microscopy, durometer

A.S. ANTONOVA, T.N. KROPACHEVA, V.I. KORNEV

COMPLEXONS AS REAGENTS FOR REMEDIATION OF NICKEL-CONTAMINATED SEDIMENTS

The use of various complexones for extraction of nickel from contaminated sediments containing Fe (III) hydroxides was shown. The influence of some complexones on Ni (II) cations sorption by goethite (α -FeOOH) in a wide pH range was studied. For the reducing Ni (II) mobility (immobilization) the use of EDTMP and NTMP is efficient (pH = 3-5). Conversely, for Ni(II) remobilization the best chelating agent is EDTA (pH = 2-10). Goethite demetallization under the action of complexones was studied. The desorbing effect of complexones on Ni(II) is reduced in the order: EDTA >> NTA > IDA > NTMP \approx EDTMP > Glycine.

Key words: sediments remediation, heavy metals, sorption, goethite, complexones

Kh.A. PAVLOVA, A.A. ZUEV, M.E. SOLOVIEV

**QUANTUM CHEMICAL MODELING INITIATION REACTIONS OF CHLOROPRENE
RUBBER OXIDATION**

The quantum-chemical method DFT B3LYP/6-31G** was used for calculation of enthalpies of hydrogen and chlorine abstraction from chain units of polychloroprene in various configurations, as well as reactions of oxygen addition and the formation of hydroperoxides. A significant role in a thermal oxidation of chloroprene rubber was shown to play the mechanism associated with elimination of chlorine from chloroprene units in 1,2 configuration.

Key words: chloroprene rubber, quantum-chemical calculations, thermal oxidation

**S.G., ALEKSEEV A.V. PISHCHALNIKOV, N.M. BARBIN
DEPENDENCE OF FLASH TEMPERATURE ON STORAGE CONDITIONS
OF WATER-ETHANOL SOLUTIONS**

The influence of storage temperature conditions was studied on the flash temperature of water-ethanol solutions. The flash temperature of the ethanol-water system was shown to be sensitive to this action. This effect is caused by the presence of hydrated clusters of ethanol in a vapor phase.

Key words: ethanol, solution, flash point, fire hazard

**V.G. SOLOMONIK, A.N. SMIRNOV, I.S. NAVARKIN
MOLECULAR STRUCTURE, VIBRATIONAL SPECTRA, AND ATOMIZATION ENTHALPY
OF ZINC, CADMIUM, AND MERCURY DIFLUORIDES**

The geometries, vibrational frequencies, and atomization enthalpies of MF_2 molecules ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) have been calculated at the complete basis set coupled cluster CCSD(T) level of theory. The results are in excellent agreement with the available experimental data.

Key words: molecular properties, zinc difluoride, cadmium difluoride, mercury difluoride, coupled cluster CCSD(T) method, complete basis set limit, second-order spin-orbital coupling effect

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 несущественных разногласий верным будет считаться электронная версия материала). Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

**ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ.
ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ
В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).
(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).**

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.
Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125; **Martynov M.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).
- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгено-графия полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Начн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.
При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ:** применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**