ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (9) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

УДК 547.975.057

В.Е. Майзлиш

О «МАКРОГЕТЕРОЦИКЛАХ»

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

Приведен обзор публикаций, касающихся синтеза, свойств и возможных областей применения макрогетероциклических соединений различного строения.

Майзиш Владимир Ефимович -
д.х.н., профессор кафедры технологии тонкого органического синтеза ИГХТУ. Почетный работник высшего профессионального образования РФ, автор около 400 научных работ, свыше 150 статей в отечественных и зарубежных журналах, 75 авторских свидетельств СССР и патентов РФ на изобретения.
Область научных интересов: синтез новых фталоцианиновых и родственных соединений, исследование влияния их строения на физико-химические свойства (спектральные, каталитические, мезоморфные и др.).
Тел.: +7(4932)30-73-46 доб. 2-90,
e-mail: ttoc@isuct.ru

Ключевые слова: макрогетероциклы, порфирины, порфиразины, фталоцианины, краун-эфиры, циклические полиамины, гетероциклы, свойства, синтез

Макрогетероциклические соединения, казалось, составляют сравнительно небольшой раздел органической химии, однако уже почти 100 лет они привлекают внимание ученых и практиков. Понятие макрогетероциклы объединяет различные классы химических соединений, в составе которых имеется более чем 10-членный цикл с несколькими неуглеродными атомами.

Природные макроциклические соединения – порфирины и коррины известны давно. Они входят в состав многих ферментов и коферментов и поэтому представляют особый интерес для биохимии. Синтетические аналоги порфиринов – порфиразины и, в частности, фталоцианины нашли широкое применение в различных областях науки и техники.

Ряд макрогетероциклических металлокомплексов оказалось возможным использовать в качестве адекватных моделей бионеорганических соединений, а многие макроциклические соединения (МГЦС) нашли практическое применение.

В 70-х – 80-х годах прошлого столетия химия МГЦС стала большим самостоятельным разделом химии, она сформировалась на стыке координационной и органической химий как новый интенсивно развивающийся раздел науки. Результаты исследований в этой области широко применяются в неорганической, органической, координационной, аналитической и биологической химии. В химии макроциклических соединений используют подходы физической химии (теории химического строения, химической кинетики и термодинамики) и разнообразные физические методы исследования геометрического и электронного строения синтезированных соединений.

К настоящему времени получены и изучены тысячи макроциклических соединений. Синтезу и исследованию этих соединений посвящено немало статей, монографий, проводятся Международные конференции, издаются несколько специализированных журналов (Химия гетероциклических соединений, Journal Porphyrins & Phtalocyanines).

Идея создать новый специализированный журнал, представляющий интерес для ученых и специалистов, работающих в области химии, биохимии, физики, технологии огромного разнообразия макрогетероциклических соединений, изучающих различные прикладные аспекты, связанные с их применением при создании новых материалов, в т.ч. в нанотехнологиях, а также в медицине, созрела и осуществилась в Ивановском государственном химико-технологическом университете. В международный редакционный совет журнала вошли известнейшие в области макрогетероциклов отечественные и зарубежные ученые. Эта идея возникла не на пустом месте: в 1956 году В.Ф. Бородкин – один из пионеров в изучении фталоцианинов и родственных соединений в СССР начал исследования в области синтеза фта-

лоцианинов [1, 2], в 1959 году вместе с Р.П. Смирновым опубликовал результаты по синтезу макрогетероциклических соединений [3]. Это положило начало изучению в Ивановском химико-технологическом институте (ныне Ивановский государственный химико-технологический университет) химии фталоцианиновых и других пирролсодержащих макрогетероциклических соединений [4-28].

В 1959 году у Б.Д. Березина – основателя Ивановской научной школы по химии порфиринов и их аналогов появились первые публикации, посвященные исследованиям поведения металлофталоцианинов в растворах [29, 30], а в 1962 году – первая статья о химической устойчивости феофитинатов меди и цинка [31], с которой начались широкомасштабные исследования порфиринов, продолженные учениками Б.Д. Березина в различных областях изучения свойств порфиринов (ПФ) и их аналогов. Это исследования кинетических закономерностей образования комплексов порфиринов в зависимости от природы макрокольца и среды, металла-комплексообразователя [32-41], экстракомплексов металлопорфиринов [42, 43]; целый ряд статей связан с разработкой новых методов синтеза ПФ [44-53], изучением кислотной ионизации порфиринов методом растворимости [54, 55], ассоциацией ПФ и их комплексов [56-59], с магнитными свойствами комплексов порфиринов [60], практическим использованием порфиринов [49, 61-63] и др. Позднее начались исследования порфиринполимеров [61, 64-68], супрамолекулярных комплексов порфиринов [69-72].

Первый номер журнала «Макрогетероциклы» вышел в июле 2008 года, а с 2009 года журнал выходит регулярно, периодичностью 4 выпуска в год. За прошедшее время вышло 11 номеров журнала общим объемом свыше 1000 страниц. В них было опубликовано 129 научных работ (5 обзоров, 17 миниобзоров, 82 статьи и 25 кратких сообщений). Из них большинство (95) представлено на английском языке. Основную часть публикаций заняла порфириновая тематика: природные и синтетические порфирины и порфириноиды, порфиразины и порфиразиноиды, фталоцианины. Кроме того, ряд работ посвящен краун-эфирам, криптандам, циклическим полиаминам и полиэфирам, каликс-аренам, олигогетероциклам, макролидам, P,O-макроциклам, P,N-циклофанам, пятичленным N,S-гетероциклам и другим гетероциклам – важным синтетическим предшественникам макрогетероциклов.

Журнал публикует статьи по желанию авторов на русском и английском языках, что привлекает к опубликованию в нем результатов работ зарубежных исследователей.

Среди авторов журнала специалисты как из дальнего (США, Чехия, Испания, Турция, Индия, Франция, Германия, Иран, Бельгия, Италия, Китай, Швейцария), так и ближнего (Белоруссия, Украина, Азербайджан), а также, конечно, российские ученые (Москва, Иваново, Уфа, Казань, Екатеринбург, Нижний Новгород, Астрахань, Ростов-на-Дону, Сыктывкар, Оренбург, Новосибирск).

В журнале отмечены юбилейные даты ученых, внесших значительный вклад в развитие химии макрогетероциклов, (МГЦ) профессора Бориса Дмитриевича Березина [73], профессора Василия Федоровича Бородкина [74], академика РАН Валерия Николаевича Чарушина [75], профессора Клаудио Эрколани [76], профессора Михаэля Ханака [77].

Кроме того, в журнале регулярно появляются заметки-отчеты о прошедших и планирующихся Международных конференциях, на которых рассматриваются вопросы, касающиеся макрогетероциклических соединений [78-83]. С целью сделать научные результаты, обсуждавшиеся на таких научных форумах, доступными для более широкой международной аудитории, ряд докладов также публикуются в журнале. Присутствует в журнале и реклама вышедших из печати монографий на русском языке.

Некоторые выпуски являются тематическими. Так, например, самый первый номер сформирован, в основном, из статей участников 5-й Международной конференции по порфиринам и фталоцианинам (Москва, июль 2008 г). Несколько выпусков посвящены прошедшим в начале июля 2009 года 10-й Международной конференции по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC-10) (Т. 2, № 3-4), в сентябре 2010 г II-й Международной молодежной школе-конференции по физической химии краун-соединений, порфиринов и фталоцианинов (Т. 3, № 4), а также в июле 2011 года 11-й Международной конференции по физической и координационной химии порфиринов и их аналогов (ICPC-11) (Т. 4, № 2), на которых были затронуты наиболее актуальные и практически важные направления исследования порфиринов и родственных соединений, краун-эфиров и других макрогетероциклических соединений. Следует отметить выпуск (Т. 2, № 2), посвященный 80-летию со дня рождения профессора Б.Д. Березина. В нем приводятся обзорные и экспериментальные статьи его учеников, ставших известными специалистами в химии тетрапиррольных МГЦС.

Как уже указывалось выше, подавляющее количество (около 50 %) статей, опубликованных в журнале, составляют результаты исследований по природным и синтетическим порфиринам.

Следует выделить публикации, быстро развивающейся в настоящее время химии порфирин-фуллереновых комплексов. Так, в обзоре А.Ф. Миронова [84] подробно рассмотрены достижения в синтезе, исследовании свойств, а также возможные области применения данного класса соединений. В обзоре Д.В. Конарева и Р.Н. Любовской представлены результаты авторов по синтезу и изучению строения и магнитных свойств молекулярных комплексов анионов фуллеренов с металлопорфиринами, координирующими один или два катиона N-метилдиазабициклооктана [85]. В журнале также опубликованы сообщения о получении порфирин-C_{60} фуллереновых конъюгатов по реакции Прадо [86] и по исследованию термодинамики образования супрамолекулярного комплекса между хлоридом тетрафенилпорфиринатоиндия(III) и пиридинзамещенным пирролидинил[60]фуллереном в хлороформе [87].

Группой российских авторов показана возможность аминометилирования форбиновых производных хлорофилла *a* с использованием бис(N,N-диметиламино)метана [88], использования реакции Манниха при взаимодействии метилфеофорбида *a* с формальдегидом и диалкиламинами с получением соответствующих 13(2)-диалкиламинометильных производных [89] и синтеза природных хлоринов, модифицированных фрагментом холестерина [90].

В миниобзоре М.А. Грин с соавторами [91] рассматривают пути синтеза конъюгатов борных полиэдров с природными ди- и тетрагидропорфиринами.

М.А. Филатов, С.Е. Алещенков и А.В. Чепраков предложили новый подход к получению тетрабензо- и тетранафтопорфиринов [92], В.А. Ольшевская и соавторы – одностадийный синтез борированных *мезо*-тетрафенилпорфиринов [93], а О.Н. Суворова с соавторами получили новые интеркалатные соединения на основе цвиттер-ионных 5,10,15,20-тетракис-[1-(3-сульфонатопропил)-пиридиний-4-ил]порфиринов и ксерогеля пятиокиси ванадия [94].

В ряде статей приведены данные по синтезу и свойствам мезогенных 5,15- и 5.10,15,20-*мезо*-арилзамещенных порфиринов с липофильными длинноцепочечными алкильными и ацильными заместителями, а также алкоксиарилпорфиринов с длинноцепочечными заместителями, имеющими концевые карбокси- и карбоксиметильные группы (коллектив авторов из МГАТХТ им. М.В. Ломоносова и ИвГУ) [95, 96], амфифильных *мезо*-арилзамещенных порфиринов, содержащих гидроксильные группы и длинноцепные гидрофобные заместители [97], металлокомплексов несимметричных тетраарилпорфиринов с 4-гидроксифенильными и 3-(4-)-пиридильными заместителями [98], ферроценильного производного порфирина (восстановительным аминированием ферроценилпиразолкарбоксальдегида тетрафенилпорфирином) [99].

В работах представителей ивановской научной школы приведены данные по синтезу *мезо*-тетрааминотетрабензопорфирината цинка [100]; моно-, ди- и тринитро-5-фенил-2,3,7,12,18–гексаметил-13,17-диэтилпорфиринов, используя в качестве нитрующей смеси систему нитрит/трифторуксусная кислота [101]; каликс[4]арен-биспорфиринового конъюгата на основе биладиен-а,с дигидробромида [102]; тетрабензопорфирина цинка с аннелированным фрагментом N-октилмалеоимида [103]; новых моногидроксизамещенных диарилпорфиринов [104]; разработан синтез *мезо*-монофенилзамещенных *b* октаалкилпорфиринов из 2-формилпирролов и дипиррометанов [105]; *мезо*-дизамещенных тетрабензопорфиринов на основе стеароловой кислоты [106] и дипорфирина с пентаэтиленоксидным спейсором [107].

Большое внимание уделяется и разработке методов исследования порфиринов и определению возможных областей их применения.

Вызывают интерес исследования по использованию дикатиона 3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетрабутилпорфирина в качестве флуоресцентных рецепторов на галогенид-ионы [108], по изучению распределения аминофенилзамещенных порфиринов на поверхности полипропиленовых пленок методом лазерной флуоресцентной микроскопии [109], по магнетокалориметрическому эффекту суспензий (октаэтилпорфиринато)марганца (III), определенного микрокалориметрическим методом [110]. С.Н. Терехов с соавторами использовали резонансную Рамановскую и время-разрешенную оптическую спектроскопию для исследования фотовозбужденных катионных комплексов тетракис(N-метил-4-пиридинимил) порфиринов кобальта (II) с ДНК- и АТ-содержащими нуклеиновыми кислотами [111]. Украинские ученые под руководством Ю.В. Коровина (к сожалению, известный ученый в области химии комплексных соединений лантанидов с органическими лигандами Ю.В. Коровин скоропостижно скончался 1 мая 2011 г) исследовали 4f-люминесценции комплексов лантанидов с синтетическими и природными порфиринами [112, 113] и показали, что *п-трет*-бутилкаликс[4]арены, модифицированные порфириновыми и бензимидазольными фрагментами, являются полифункциональными лигандами с уникальными комплексообразующими и спектрально-люминесцентными свойствами,

которые могут использоваться в качестве эффективных «строительных блоков» в гомо- и гетероядерных ансамблях [114].

Ученики Б.Д. Березина представили некоторые результаты своей многолетней работы. О.А. Голубчиков обобщил результаты исследований по изучению реакций координации порфиринов сольватокомплексами переходных металлов [115], В.А. Андрианов и О.В. Малкова – по влиянию природы растворителя и структуры порфиринов на их кислотно-основные свойства в неводных растворителях [116], Т.А. Агеева, С.А. Сырбу и О.И. Койфман – по методам направленного синтеза тетрапиррольных макрогетероциклов на основе *мезо*-фенилзамещенных порфиринов, которые могут быть использованы для привития на полимерные носители [117]. Рассматриваются также вопросы исследования процесса сольватации порфиринов с использованием спектральных данных, спектрофотометрического титрования, квантовохимических расчетов [118] и ^{1}H ЯМР спектроскопии [119], определения энтальпии растворения N-производных тетра(пиридиний)порфирина в воде калориметрическим методом [120], а также по изучению влияния растворителя на фотоокисление диметилового эфира протопорфирина IX синглетным молекулярным кислородом [121].

В.Б. Шейнин с соавторами использовали спектропотенциометрический метод при исследовании реакции комплексообразования порфиринов в неводных растворах [122], а в совокупности с применением компьютерной химии и при исследовании равновесия протонирования 5,10,15,20-тетракис(4-сульфонатофенил)порфирина хлорной кислотой в воде [123].

Интернациональный авторский коллектив изучил NEXAFS N1s- и C1s-спектры *мезо*-тетракис-(4-пиридил)порфирината цинка и его N-метилированного производного, интеркалированных в ксерогель V_2O_5 [124].

В обзоре М.М. Крука и А.С. Старухина проведен анализ влияния молекулярной структуры порфиринов на спектральные и фотофизические свойства их моно- и дипротонированных форм [125], в ряде статей этих ученых рассмотрены фотофизические свойства монопротонированного 5,10,15,20-тетракис(4-N-метилпиридил)порфирина [126] и спектральные характеристики планарной и седлообразно искаженной формы Pt – порфина [127]. Эти же авторы в соавторстве с О.Л. Гладковой и В. Маэс обнаружили высокую активность вибронных переходов с участием неплоских колебаний в спектрах флуоресценции седлообразно искаженной дважды протонированной формы порфина [128].

В миниобзоре Э.И. Зенькевича и К. фон Борцисковски [129] приведены принципы самосборки (основанные на нековалентном экстралигандировании), разработанные для формирования триад и пентад порфиринов и изучены релаксационные фотопроцессы в порфириновых наноструктурах. Г.Г. Комиссаров с соавторами [130-133] исследовали фотохимические, фотокаталитические и каталитические свойства природных порфиринов, металлокомплексов порфиринов и фталоцианина.

Е.В. Антина с соавторами [134] установили влияние структурных факторов и свойств среды на спектральные и энтальпийные характеристики процессов растворения, сольватации и термодинамическую устойчивость тетра(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфина и ряда его металлокомплексов в органических растворителях. В ряде статей показаны возможные области применения порфиринов в качестве термометрических ЯМР-сенсоров для *in suti* определения температуры в растворах [135], для борнейронозахватной терапии [91], в радикальной полимеризации виниловых мономеров [136]. В работе [137] показано, что комплексы кобальта с *мезо*-арилзамещенными порфиринами в присутствии перекиси бензоила образуют инициирующие системы для радикальной полимеризации метилметакрилата. Ю.Б. Монаков, Р.М. Исламова и О.И. Койфман [138] изучили влияние строения порфиринов и их металлокомплексов на кинетические особенности радикальной полимеризации виниловых мономеров и на молекулярно-массовые характеристики полученных полимеров.

Н.А. Антонова и соавторы исследовали антиоксидантные свойства порфиринов и их металлокомплексов как в условиях автоокисления, так и при промотировании окислительного процесса оловоорганическими соединениями [139], Милаева с соавторами показали, что металлопорфирины, содержащие 2,6-ди-*трет*-бутилфенольные заместители при взаимодействии с 2,2-дифенилпикрилгидразидом являются эффективными антиоксидантами [140] и исследовали влияние порфиринов на каталазную активность гемилизата эритроцитов [141].

А. Гаеми, С.Райяти и С. Закави [142] показали возможность использования β-трибромзамещенного ацетато(*мезо*-тетрафенилпорфиринато)-марганца(III) в качестве катализаторов при окислении углеводородов моноперсульфатом тетрабутиламмония пространственно незатрудненных сопряженных двойных связей и циклоалкенов.

Ряд статей посвящен квантово-химическим расчетам. Так, Р. Силаги-Димитреску расчетными методами показал необычные электронные

структуры для недавно обнаруженных ферри-оксо состояний в гемопротеинах [143], А.К. Фризен с помощью квантово-химических расчетов провел теоретическое исследование процессов полимеризации, контролируемое комплексами порфиринов [144], а В. В. Слизнев и Г. В. Гиричев с использованием теории функционала электронной плотности в варианте (DFT/B3LYP), теории возмущений Меллера – Плессе 2-го порядка (MP2) и корреляционно-согласованных базисов гауссовых функций (c-pvtz) получили геометрические параметры, величины силовых постоянных и значения колебаний для различных геометрических конфигураций молекул порфиринов, порфиразинов и фталоцианинов щелочных металлов [145].

Вторыми по количеству публикаций в журнале являются работы, касающиеся структурных аналогов порфиринов, в том числе порфиразинов и фталоцианинов.

Обзор Т.Д. Лаша по синтезу и комплексообразованию карбапорфириноидов посвящен синтезу и комплексообразованию карбапорфириноидов, которые в качестве органометаллических лигандов не уступают более известным N-инвертированным порфиринам [146].

Коллектив чешских ученых представил миниобзор последних данных по синтезу, спектральным свойствам, агрегации, протонированию и депротонированию макроцикла и квантовым выходам синглетного кислорода и флуоресценции в ряду азафталоцианинов с замещенными пиразиновыми кольцами [147], а также сообщили о синтезе и свойствах азафталоцианинов с 1,2,3,4-тетрагидропиразино[2,3-b]пиразиновыми фрагментами и их комплексов с цинком [148].

А.Б. Корженевский, С.В. Ефимова и О.И. Койфман обобщили свои результаты по разработке стратегии синтеза функционализированных порфиразинов с конденсированными гетероциклами [149].

В.В. Калашников и Л.Г. Томилова предложили новый метод синтеза цинковых комплексов *мезо*-арилзамещенных тетрабензо[5,10,15]-триазапорфиринов [150].

О.Г. Хелевина и О.А. Петров с соавторами приводят экспериментальные данные по реакционной способности порфиразинов в кислотно-основном взаимодействии с N-основаниями в бензоле [151], по координационным свойствам октаэтил- и октафенилтетрапиразинопорфиразинов в протоно-донорных средах [152].

В серии публикаций П.А. Стужина приводятся результаты исследований автора и других исследователей в области порфиразинов. Так, в своем обзоре [153] он обобщает результаты изучения комплексов железа с октафенилтетрааза-порфином, а в соавторстве приводит условия получения диметилформамидопорфиразина [154], 4-*трет*-бутилфенилзамещеного тетра(1,4-диазепино)порфиразина магния [155] и тетрапиразинопорфиразинов с аннелированными тианафтеновыми фрагментами [156], сообщает данные экспериментального и теоретического исследования спектрально-люминисцентных свойств и электронного строения гексафенилзамещенных и трибензоаннелированных 1,2,5-тиадиазоло- и 1,2,5-селенодиазолопорфиразинов [157].

Результаты исследования наноструктурированных Лэнгмюровских слоев и пленок азапорфиринов представлены Л.А. Вальковой с соавторами [158].

Д. Боттари и Т. Торрес рассмотрели многообразие фталоцианин-фуллереновых комплексов и перспективы их использования для получения новых материалов с коллективными физическими свойствами [159].

С.И. Вагин, К.Е. Андерсон и Б. Ригер представили обзор работ, выполненных в лаборатории профессора М. Ханака в последние годы по синтезу несимметричных фталоцианинов и родственных соединений через генерацию арин-аннелированных порфиразинов в качестве реакционноспособных интермедиатов [160].

Привлекает внимание серия публикаций А.Ю. Толбина и Л.Г. Томиловой, посвященная синтезу и свойствам соединений фталоцианинового ряда. Ими разработан метод прямого синтеза моногидроксизамещенных фталоцианинов и показана возможность их использования в селективном синтезе гомо-и гетеролигандных бис-фталоцианинов [161], с использованием квантово-химических расчетов (DFT) изучено нуклеофильное замещение нитрогруппы в мононитрофталоцианинах цинка [162]. Они с соавторами привили 2-(триметоксисилилпропоксиметилбензилокси)-9(10), 16(17),23(24)-три-*трет*-бутилфталоцианин железа (III) ацетат на мезопорное молекулярное сито SBA-15 и показали, что привитой комплекс обладает более высокой активностью в жидкофазном гидроксилировании фенола перекисью водорода по сравнению с непривитым аналогом [163]. Также был разработан метод прямого синтеза комплексов плоских биядерных фталоцианинов, объединенных общим бензольным кольцом с выходами целевого продукта до 40 % [164]. Последние работы интересны и с практической точки зрения. Модифицированные мезопористые поверхности SBA-15 (SiO_2 с размером 4,6-30 нм) и фторированных одностенных углеродных нанотрубок функциональнозамещенными фталоциани-

нами представляет практическую ценность, так как позволяет создавать высокоструктурированные катализаторы, в том числе и для утилизации токсичных химических веществ, а биядерные фталоцианины с общим бензольным кольцом, обладающие поглощением в ближней ИК области, могут быть использованы при создании лазерных материалов нового поколения, в частности оптических ограничителей и ИК-светофильтров.

В работах Е.В. Кудрика, П. Афанасьева и А.Б. Сорокина приведен синтез гетеробиметаллического μ-нитридного дифталоцианинового комплекса [165], Е.Н. Овченковой, М. Ханака и Т.Н. Ломовой – пятикоординационных комплексов марганца (III) с тетраазапорфиринами и фталоцианинами [166], К.П. Бирин, Ю.Г. Горбунова и А.Ю. Цивадзе [167] разработали эффективный метод гетеролептических (порфиринато)(краун-фталоцианинатов) лантанидов, Т. Цейхан с соавторами сообщили полученные результаты по синтезу и свойствам двухпалубных фталоцианинатов лютеция (III) и индия (III) с четырьмя каликс[4]-ареновыми мостиками [168]. В.П. Кулинич, Г.П. Шапошников и Р.А. Бадаукайте синтезировали водорастворимые моно- и дисульфонафтоксизамещенные фталоцианины и их комплексы с кобальтом и медью [169].

Г. Занотти с соавторами получили и изучили фталоцианин-порфириновый μ-нитридный комплекс железа [170]. Интернациональный коллектив (Китай, США, Украина) представил данные по исследованию электрохимических и спектроэлектрохимических свойств β-дикетонатных комплексов фталоцианинов циркония (IV) и гафния (IV) [171]. В работах других авторов показана возможность использования уже известных соединений (димерных μ-нитридофталоцианинов железа) в качестве новых катализаторов для окисления прочных С-Н связей и образования С-С связей [172], а тетрасульфофталоцианина кобальта в качестве эффективного катализатора разложения муравьиной кислоты на водород и двуокись углерода [173]. М.Н. Малинкина с соавторами опубликовали данные по исследованию кинетики восстановления тетрасульфофталоцианина кобальта моносахаридами в щелочных средах [174].

В работе Е.В. Овсянниковой с соавторами изучена агрегация металокомплексов окта-4,5-(бензо-15-краун-5)фталоцианина в смешанных растворителях и полярных средах, в том числе и в воде, а также их иммобилизация на твердых подложках [175].

М. Инсе и соавторы сообщают о синтезе и свойствах замещенного субфталоцианина, содержащего жесткий трифениленовый заместитель, который может быть использован в качестве селективной пробки для каналов в цеолите L [176]. А.А. Черноносов с соавторами получили димерный комплекс фталоцианинов железа и кобальта, который может быть применен как реагент для селективной модификации нуклеиновых кислот [177]. Они установили, что гибридный комплекс между отрицательно заряженным фталоцианином кобальта (II) (синий) и положительно заряженным фталоцианином железа (II) (зеленый) селективно окисляет одно- (оранжевый) и двухцепочечную (темно-красный) цепи ДНК.

Ряд статей посвящен краун-эфирам и другим макрогетероциклам.

В обзоре Е.Н. Ушакова, М.В. Алфимова и С.П. Громова рассматриваются основные концепции дизайна краунсодержащих супрамолекулярных систем, проявляющих свойства оптических молекулярных сенсоров и фотоуправляемых ионофоров [178].

Коллективы авторов из Физико-химического института им. А.В. Богатского (г. Одесса) [179-182] представили ряд статей по синтезу и свойствам различных по структуре краун-эфиров. В них сообщается о синтезе, свойствах и рентгенографическом исследовании строения новых бис(азакраун-эфиров), соединенных мостиком с уреидными фрагментами [181], о твердофазном синтезе комплексов краун-эфиров с хлорохроматом калия [182] и галогенированию бензо- и дибензокраун-эфиров N-галогенсукцинимидами в различных средах [179, 182].

Авторы из Екатеринбурга сообщают о синтезе алкалоидоподобного краунфана из халконо-поданда и 4-аминапент-3-ен-2-она [183], ключевой стадией каскадных превращений в этом случае является внутримолекулярное присоединение по Михаэлю, промотируемое ионом щелочного металла. А.Ю. Ляпунов с соавторами получили новый тип бис(бензокраун-эфиров), в которых два бензокраун-эфира соединены фрагментом дифенилгликольурила и изучили экстракцию катионов пикратов щелочных металлов полученными соединениями из водной фазы в хлороформ [184], а азербайджанские ученые синтезировали диазакраун-эфиры на основе металлопроизводных Шиффовых оснований [185].

Освещен синтез и свойства первых представителей флуореноазакраунофанов, бис(флуоренono)диазакраунофанов, флуоренонокриптана и новых флуоренокраунофанов [186, 187]. Российско-французский коллектив авторов [188] исследовал комплексообразование краунсодержащих моно- и бис(стирил)бипиридинов с перхлоратами переходных металлов.

В.В. Якшин с соавторами показали возможность использования бромпроизводных бензо- и дибензокраун-эфиров в качестве сорбентов [189].

В работах М.К. Исляйкина, Е.А. Даниловой и др. рассматриваются вопросы синтеза тиадизолсодержащих и других макрогетероциклических соединений ABAB, ABBB и ABABAB-типов [190-193], а также диаминотиадиазолов [194], новых трехзвенных систем типа ABA-типа [195] – синтетических предшественников макрогетероциклов.

Испанские и американские ученые сообщили о получении и исследовании свойств новых МГЦС ABAB-типа – аналогов дипирролилхиноксалина триазолгемипиразинопорфиразинов, функционализированных четырьмя пиррольными кольцами [196].

В обзоре Г.Ю. Ишмуратова и соавторов обобщены данные по методам синтеза макролидов с азотсодержащими фрагментами с использованием на ключевой стадии циклизации реакций макролактонизации, макроамидации и метатезиса [197]. Интерес к макролидам объясняется тем, что среди этого класса органических соединений выявлены вещества, обладающие мощным антибиотическим (антимикробным, противовирусным, противопаразитным) и противоопухолевым действием. Кроме того, имеются данные о положительном влиянии фармакофорных азотсодержащих (гидразидный, аминный, амидный, пирролидоновый, пирролизидиновый, оксазольный и др.) фрагментов в молекулах макролидов на проявление или усиление противовоспалительной, анальгетической, противовирусной и антимикробной, фунгицидной, противораковой и противоопухолевой, а также иммуномодулирующей активности.

О.В. Михайлов, М.А. Казымова, Д.В. Чачков предложили перспективный метод получения макрогетероциклических соединений в желатин-иммобилизированных матрицах [198], а коллектив авторов под руководством И.П. Белецкой разработали методики синтезов новых полиазамакроциклов [199, 200].

Индийские ученые сообщили о синтезе серии 2-арил-4,5-дифенил-1H-имидазолов, из которых путем N-гликозирования получены соответствующие 2-арил-4,5-дифенил-1-(N-β-D-глюкопиранозил)имидазолы [201].

Г.Ю. Ишмуратов с коллегами получили макрогетероциклические соединения, содержащие сложноэфирные и гидразидные фрагменты, из тетрагидропирана [202], П.В. Слитиков с соавторами – макрогетероциклы, содержащие по два, три и четыре остатка 2,7-дигидроксинафталина и остатков фосфорных кислот [203], О.Г. Синяшин и соавторы – новый P,N-циклофан с хиральной гидрофобной полостью, используя самосборку с участием фенилфосфина, формальдегида и рацемических N-алкил-2,6-диамино-9,10-дигидро-9,10-этаноантрацен-11,12-дикарбоксиимидов [204].

Д. Катербоу и У. Цинер предложили эффективный подход к синтезу олигопиридинов и их производных на основе реакции циклизации Кронке, что позволило получить серию олигопиридинов с широким разнообразием электронодонорных и электроноакцепторных заместителей [205].

В журнале рассмотрены и теоретические вопросы. Для предсказания устойчивости значительного числа комплексов гемисферандов с литием Я.Б. Гасеми с соавторами разработана модель множественной линейной регрессии для количественной оценки влияния структуры на свойства [206]. Серия статей Д.В. Чачкова и О.В. Михайлова посвящена расчетам геометрических параметров комплексов различных макрогетероциклов с использованием метода DFT B3LYP [207-210].

Большое внимание уделяется и перспективам практического использования макрогетероциклических соединений. В работах индийских авторов предложено применение производных каликс-пирролов в аналитических целях для определения ионов ванадия [211], разработаны эффективные методики синтеза новых 4-тиазолилдинонов и 5-арилиденпроизводных 2-метилимидазолов, являющихся перспективными биологически важными блоками для медицинской химии [212].

Таким образом, в журнале освещаются вопросы синтеза, методов исследования и перспектив практического использования многообразных макрогетероциклов и их прекурсоров.

За столь небольшой срок существования журнал «Макрогетероциклы», безусловно, заслужил признание среди отечественных и зарубежных специалистов, о чем свидетельствует относительно широкое представительство авторов. У журнала появились постоянные авторы, с каждым номером расширяется тематика публикаций, охватывающая широчайший круг макрогетероциклических соединений и их синтетических предшественников. С 2009 года журнал включен в Российский индекс научного цитирования (РИНЦ) и поисковую систему Российской электронной библиотеки (hhhp://e-library.ru), реферируется в Chemical Abstracts Service, с 2011 года включен в базу “Scopus”, а с 2010 года решением Президиума ВАК (№ 6/6 от 19 февраля 2010 г) журнал вошел в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы

основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней доктора и кандидата наук. Импакт-фактор РИНЦ журнала за 2010 г составил 0,444. Кроме того, Ивановский государственный химико-технологический университет с декабря 2011 г стал членом CrossRef, и каждой статье, публикуемой в журнале «Макрогетероциклы», присваивается индивидуальный индекс DOI, использование которого облегчает ее поиск в Интернете.

Пожелаем редакции журнала и его авторам успехов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бородкин В.Ф., Ерыкалов Ю.Г., Усачева К.В.** // ЖПХ. 1956. Т. 29. С. 1383-1387;
   Borodkin V. F., Erykalov Yu.G., Usacheva K.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1956. V. 29. P. 1383-1387 (in Russian).
2. **Бородкин В.Ф., Усачева К.В.** //ЖПХ. 1956. Т. 29. С. 1606-1608;
   Borodkin V. F., Usacheva K.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1956. V. 29. P. 1606-1608 (in Russian).
3. **Бородкин В.Ф., Смирнов Р.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1959. Т. 2. Вып. 4. С. 619-621;
   Borodkin V. F., Smirnov R.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1959. V. 2. P. 619-621 (in Russian).
4. **Бородкин В.Ф.** // ЖОХ. 1960. Т. 30. Вып. 3. С. 1547-1553;
   Borodkin V. F. // Russian Journal General Chemistry. 1960. V. 30. N 3. P. 1606-1608.
5. **Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е., Кулинич В.П., Воробьев Ю.Г., Исляйкин М.К.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 22-31;
   Shaposhnikov G.P., Maiyzlish V.E., Kulinich V.P., Vorobyov Yu.G., Islyaiykin M.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 22-31 (in Russian).
6. **Майзлиш В.Е., Мочалова Н.Л., Снегирева Ф.П., Бородкин В.Ф.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 1. С. 3-20;
   Maizlish V.E., Mochalova N.L., Snegiryova F.P., Borodkin V. F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 1. P. 3-20 (in Russian).
7. **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. 42-45;
   Maiyzliysh 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. 42-45 (in Russian).
8. **Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Снегирева Ф.П., Колесникова Е.Е., Величко А.В., Смирнов Р.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1992. Т. 35. Вып. 2. С. 37- 43;
   Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Snegireva F.P., Kolesnikova E.E., Velichko A.V., Smirnov R.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1992. V. 35. N 2. P. 37-43 (in Russian).
9. **Кулинич В.П., Васильев С.М., Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е., Дорошина О.А., Смирнов Р.П.** // Координац. химия. 1997. Т. 23. № 10. С. 785-788;
   Kulinich V.P., Vasil'ev S.M., Shaposhnikov G.P., Maiyzlish V.E., Doroshina O.A., Smirnov R.P. // Koordinats. Khimiya. 1997. V. 23. N 10. P. 785-788 (in Russian).
10. **Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П.** // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 10.С. 1712-1714;
    Shishkina O.V., Maiyzlish V.E., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P., Smirnov R.P. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1999. V. 69. N 10. P. 1712-1714 (in Russian).
11. **Жарникова М.А., Балакирев А.Е., Майзлиш В.Е., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П.** // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 11. С. 1870 -187;
    Zharnikova M.A., Balakirev A.E., Maiyzlish V.E., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1999. V. 69. N 11. P. 1870-1871 (in Russian).
12. **Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.** // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 271-273;
    Shishkina O.V., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 2001. V. 71. N 2. P. 271-273 (in Russian).
13. **Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Любимцев А.В., Смирнов Р.П., Бараньски А.** // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 5. С. 842-845;
    Shishkina O.V., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Lyubimtsev A.V., Smirnov R.P., Baran'ski A. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1997. V. 67. N 5. P. 842-845 (in Russian).
14. **Майзлиш В.Е., Корженевский А.Б., Клюев В.Н.** // ХГС. 1984. № 9. С. 1257-1259;
    Maiyzlish V.E., Korzhenevskyi A.B., Klyuev V.N. // Khimiya geterotsiklicheskikh soedineniy. 1984. N 9. P. 1257-1259 (in Russian).
15. **Майзлиш В.Е., Широков А.В., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П.** // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 10. С. 1740-1744;
    Maiyzlish V.E., Shirokov A.V., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. // Russian Journal General Chemistry. 1999. V. 69. N 10. P. 1712-1714 (in Rusian).
16. **Базанов М.И., Шишкина О.В., Майзлиш В.Е., Петров М.И., Шапошников Г.П., Смирнов Р.П., Гжейдзяк А.** // Электрохимия. 1998. Т. 34. С. 912-916;
    Bazanov M.I., Shishkina O.V., Maiyzlish V.E., Petrov M.I., Shaposhnikov G.P., Smirnov R.P., Gzheiydzyak A. // Elektrokhimiya. 1998. V. 34. P. 912-916 (in Russian).
17. **Борисов А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.** // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 7. С. 1215-1220;
    Borisov A.V., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 2005. V. 75. N 7. P. 1215-1220 (in Russian).
18. **Борисов А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П.** // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 10. С. 1656-1660;
    Borisov A.V., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 2005. V. 75. N 10. P. 1656-1660 (in Russian).
19. **Lebedeva N.Sh., Pavlycheva N.A., Petrova O.V., Vyugin A.I., Parfenyuk E.V., Mayzhlish V.E., Shaposh-nikov G.P.** // Mendeleev Com. 2003. V. 13. N 5. P. 237-238.
20. **Криушкина М.А., Борисов А.В., Шапошников Г.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 21-26;
    Kriushkina M.A., Borisov A.V., Shaposhnikov G.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 7. P. 21-26 (in Russian).
21. **Данилова Е.А., Исляйкин М.К., Смирнов Р.П.** // ЖОХ. 1995. Т. 65. Вып. 11. С. 1882-1884;
    Danilova E.A., Islyaiykin M.K., Smirnov R.P. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1995. V. 65. N 11. P. 1882-1884 (in Russian).

22. **Исляйкин М.К., Данилова Е.А.** // Изв. АН. Серия химическая. 2007. № 4. С. 663-679;
Islyaiykin M.K., Danilova E.A. // Izvestiya AN. Seriya Khimicheskaya. 2007. N. 4. P. 663-679 (in Russian).
23. **Zakharov A.V., Shlykov S.A., Bumbina N.V., Danilova E.A., Krasnov A.V., Islyaikin M.K., Girichev G.V.** // Chem. Comm. 2008. P. 3573-3575.
24. **Кудрик Е.В., Исляйкин М.К., Смирнов Р.П.** // ЖОХ. 1997. Т. 33. Вып. 7. С. 1107-1110;
Kudrik E.V., Islyaiykin M.K., Smirnov R.P. // Zhurn. Org. Khimii. 1997. V. 33. N 7. P. 1107-1110 (in Russian).
25. **Кудрик Е.В., Исляйкин М.К., Шапошников Г.П.** // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 821-824;
Kudrik E.V., Islyaikin M.K., Shaposhnikov G.P. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 2000. V. 70. N 5. P. 821-824 (in Russian).
26. **Галанин Н.Е., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П.** // ЖОХ. 1997. Т. 67. Вып. 8. С. 1393-1397;
Galanin N.E., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1997. V. 67. N 8. P. 1393-1397 (in Russian).
27. **Галанин Н.Е., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П.** // ЖОХ. 1999. Т. 69. Вып. 9. С. 1542-1543;
Galanin N.E., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1999. V. 69. N 9. P. 1542-1543 (in Russian).
28. **Галанин Н.Е., Кудрик Е.В., Шапошников Г.П.** // ЖОХ. 2005. Т. 75. Вып. 4. С. 689-693;
Galanin N.E., Kudrik E.V., Shaposhnikov G.P. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 2005. V. 75. N 4. P. 689-693 (in Russian).
29. **Березин Б.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1959. Т. 2. Вып. 1. С. 10-14;
Berezin B.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1959. V. 2. N 1. P. 10-14 (in Russian).
30. **Березин Б.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1959. Т. 2. Вып. 2. С. 165-172;
Berezin B.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1959. V. 2. N 2. P. 165-172 (in Russian).
31. **Березин Б.Д.** // Укр. хим. журнал. 1962. Вып. 3. С. 532-536;
Berezin B.D. // Ukr. Khimicheskiy Zhurnal. 1962. N 3. P. 532-536 (in Russian).
32. **Березин Б.Д., Койфман О.И.** // Успехи химии. 1993. Т. 42. Вып. 11. С. 2008-2036;
Berezin B.D., Koifman O.I. // Uspekhi Khimii. 1993. V. 42. N 11. P. 2008-2036 (in Russian).
33. **Койфман О.И., Березин Б.Д.** Межвуз. сб. Проблемы сольватации и комплексообразования. Иваново. 1978. С. 124-132;
Koifman O.I., Berezin B.D. Inetuniversity collecton Problems of solvation and compexation. Ivanovo. 1978. P. 124-132 (in Russian).
34. **Березин Б.Д., Койфман О.И.** // ЖОХ. 1970. Т. 40. Вып. 12. С. 2701-2705;
Berezin B.D., Koifman O.I. // Zhurn. Obshcheiy Khimii. 1970. V. 40. N 12. P. 2701-2705 (in Russian).
35. **Рашидова С.Т., Березин Б.Д., Койфман О.И.** Матер. III Всесоюзн. конф. по химии и биохимии порфиринов. Самарканд. 1983. С. 70-77;
Rashidova S.T., Berezin B.D., Koifman O.I. Proceedings of III All Russia conference on chemistry and bio chemistry of porphirines. Samarkand. 1983. P. 70-77 (in Russian).
36. **Койфман О.И., Березин Б.Д.** Труды ИХТИ. 1970. Вып. 12. С. 42-46;
Koifman O.I., Berezin B.D. Proceedings IKHTI. 1970. N 12. P. 42-46 (in Russian).
37. **Березин Б.Д., Койфман О.И.** // ЖФХ. 1971. Т. 45. № 6. С. 1451-1453;
Berezin B.D., Koifman O.I. // Zhurn. Phys. Khimii 1971. V. 45. N 6. P. 1451-1453 (in Russian).
38. **Королева Т.А., Койфман О.И., Березин Б.Д.** Сб. Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1978. С. 54-59;
Koroleva T.A., Koifman O.I., Berezin B.D. Collection. Problems of kinetics and catalysis. Ivanovo. 1978. P. 54-59 (in Russian).
39. **Королева Т.А., Койфман О.И., Березин Б.Д.** Сб. Химическая кинетика и катализ. М.: Наука. 1979. С. 59-63;
Koroleva T.A., Koifman O.I., Berezin B.D. Collection. Chemical kinetics and catalysis. M.: Nauka. 1979. P. 59-63 (in Russian).
40. **Березин Б.Д., Рашидова С.Т., Койфман О.И., Койфман З.Ц., Аскаров К.А., Ениколопов Н.С.** // ЖФХ. 1984. Т. 58. Вып. 7. С. 1662-1666;
Berezin B.D., Rashidova S.T., Koifman O.I., Koifman Z.Ts., Askarov K.A., Enikolopov N.S. // Zhurn. Phys. Khimii. 1984. V. 58. N 7. P. 1662-1666 (in Russian).
41. **Рашидова С.Т., Аскаров К.А., Койфман О.И., Березин Б.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. Вып. 5. С. 34-38;
Rashidova S.T., Askarov K.A., Koifman O.I., Berezin B.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1985. V. 28. N 5. P. 34-38 (in Russian).
42. **Березин Б.Д., Койфман О.И.** // Успехи химии. 1980. Т. 49. Вып. 12. С. 2389-2417;
Berezin B.D., Koifman O.I. // Uspekhi Khimii. 1980. V. 49. N 12. P. 2389-2417 (in Russian).
43. **Койфман О.И., Королева Т.А., Березин Б.Д.** Труды ИХТИ. 1976. Вып. 20. С. 78-83;
Koifman O.I., Koroleva T.A., Berezin B.D. Proceedings IKHTI. 1976. N 20. P. 78-83 (in Russian).
44. **Семейкин А.С., Койфман О.И., Березин Б.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1981. Т. 24. Вып. 5. С. 566-569;
Semeiykin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.1981. V. 24. N 5. P. 566-569 (in Russian).
45. **Семейкин А.С., Кузьмин Н.Г., Койфман О.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1988. Т. 31. Вып. 6. С. 1426-1429;
Semeiykin A.S., Kuzmin N.G., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.1988. V. 31. N 6. P. 1426-1429 (in Russian).
46. **Койфман О.И., Семейкин А.С.** Сб. Химия и технология крашения, синтеза красителей и полимерных материалов. Иваново.1979. С. 133-140;
Koifman O.I., Semeiykin A.S. Collection. Chemistry and technology of dyeing, dye synthesis and polymer materials. Ivanovo, 1979. P. 133-140 (in Russian).
47. **Семейкин А.С., Койфман О.И., Березин Б.Д.** //ХГС. 1982. Вып. 10. С. 1354-1355.
Semeiykin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D. //Khimiya geterotsyklicheskikh soedineniy. 1982. N 10. P. 1354-1355 (in Russian).
48. **Семейкин А.С., Березин М.Б., Койфман О.И., Крестов Г.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. Вып. 1. С. 48-51;
Semeiykin A.S., Berezin M.B., Koifman O.I., Krestov G.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.1987. V. 30. N 1. P. 48-51 (in Russian).
49. **Семейкин А.С., Голубчиков О.А., Койфман О.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 14-21;

Semeikin A.S., Golubchikov O.A., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.2005. V. 48. N 7. P. 14-21 (in Russian).

50. **Сырбу С.А., Семейкин А.С., Койфман О.И., Березин Б.Д.** // ХГС. 1987. Вып. 6. С. 781-786;
Syrbu S.A., Semeiykin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D. // Khimiya geterotsyklicheskikh soedineniy. 1987. N 6. P. 781-786 (in Russian).
51. **Семейкин А.С., Койфман О.И., Березин Б.Д.** // ХГС. 1986. Вып. 4. С. 486-490.
Semeiykin A.S., Koifman O.I.,Berezin B.D. // Khimiya geterotsyklicheskikh soedineniy. 1986. N 4. P. 486-490 (in Russian).
52. **Семейкин А.С., Койфман О.И., Березин Б.Д.** // ХГС. 1986. Вып. 6. С. 798-801;
Semeiykin A.S., Koifman O.I., Berezin B.D. // Khimiya geterotsyklicheskikh soedineniy. 1986. N 6. P. 798-801 (in Russian).
53. **Сырбу С.А., Семейкин А.С., Березин Б.Д., Койфман О.И.** // ХГС. 1989. Вып. 10. С. 1373-1377;
Syrbu S.A., Semeiykin A.S., Berezin B.D., Koifman O.I. // Khimiya geterotsyklicheskikh soedineniy. 1989. N 10. P. 1373-1377 (in Russian).
54. **Березин Б.Д., Койфман О.И., Андрианов В.Г.** // ЖФХ. 1973. Т. 47. № 6. С. 1464-1466;
Berezin B.D., Koifman O.I., Andrianov V.G. // Zhurn. Phys. Khimii 1973. V. 47. N 6. P. 1464-1466 (in Russian).
55. **Березин Б.Д., Койфман О.И., Андрианов В.Г.** Докл. научн. техн. конференции. Иваново. 1973. С. 64-66;
Berezin B.D., Koifman O.I., Andrianov V.G. Presentations of Sci. Pract. Conference. Ivanovo. 1973. P. 64-66 (in Russian).
56. **Березин Б.Д., Койфман О.И., Голубчикова Н.Л., Лыжникова И.А.** Сб. Химия и технология крашения, синтеза красителей и полимерных материалов. Иваново. 1973. Вып.1. С. 83-87;
Berezin B.D., Koifman O.I., Golubchikova N.L., Lyzhnikova I.A. Collection. Chemistry and technology of dyeing, synthesis of dyes and polymer materials. Ivanovo. 1973. N 1. P. 83-87 (in Russian).
57. **Койфман О.И., Голубчикова Н.Л., Березин Б.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1976. Т. 19. Вып. 12. С. 1853-1858;
Koifman O.I., Golubchikova N.L., Berezin B.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.1976. V. 19. N 12. P. 1853-1858 (in Russian).
58. **Койфман О.И., Голубчикова Н.Л., Березин Б.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1977. Т. 20. Вып. 6. С. 938-940;
Koifman O.I., Golubchikova N.L., Berezin B.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1977. V. 20. N 6. P. 938-940 (in Russian).
59. **Березин Б.Д., Койфман О.И., Голубчикова Н.Л.** Сб. Термодинамика и строение растворов. Иваново. 1977. Вып. 4. С. 133-138;
Berezin B.D., Koifman O.I., Golubchikova N.L. Collection. Termodynamics and solution structure. Ivanovo. 1977. N 4. P. 133-138 (in Russian).
60. **Зеленцов В.В., Строеску А.К., Королева Т.А., Койфман О.И.** // Кординац. химия. 1983. Т. 9. Вып. 2. С. 168-171;
Zelentcov V.V., Stroesku A.K., Koroleva T.A., Koif-man O.I. // Koordinatsionaya Khimiya. 1983. T. 9. Вып. 2. C. 168-171 (in Russian).
61. **Койфман О.И., Агеева Т.А., Николаева О.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 5. С. 91-101;
Koifman O.I., Ageeva T.A., Nikolaeva O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 5. P. 91-101 (in Russian).
62. **Березин Б.Д., Койфман О.И., Голубчиков О.А., Бочин В.П., Маркешин А.В., Звездина В.В., Голубчикова Н.Л.** Сб. Вопросы атомной науки и техники. Сер. Атомно-водородная энергетика и технология. М.: ИАЭ. 1987. Вып. 3. С. 23-25;
Berezin B.D., Koifman O.I., Golubchikov O.A., Bochin V.P., Markeshin A.V., Zvezdina V.V., Golubchikova N.L. Collection. Problems of atomic science and techniks. M.: IAE. 1987. N 3. P. 23-25 (in Russian).
63. **Белокурова А.П., Семейкин А.С., Койфман О.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1989. Т. 32. Вып. 11. С. 83-85;
Belokurova A.P., Semeiykin A.S., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.1989. V. 32. N 11. P. 83-85 (in Russian).
64. **Койфман О.И., Агеева Т.А.** // Высокомол. соединения. Сер. С. 2004. Т. 46. № 12. С. 2187-2215;
Koifman O.I., Ageeva T.A. // Vysokomolekulyarnye soedineniya. Ser. C. 2004. V. 46. N 12. C. 2187-2215 (in Russian).
65. **Говоров А.Г., Корженевский А.Б., Койфман О.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. Вып. 3. С. 75-81;
Govorov A.G., Korzhenevskyi A.B., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1993. V. 36. N 3. P. 75-81(in Russian).
66. **Говоров А.Г., Корженевский А.Б., Койфман О.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. Вып. 9. С. 86-90;
Govorov A.G., Korzhenevskyi A.B., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.1993. V. 36. N 9. P. 86-90 (in Russian).
67. **Койфман О.И., Агеева Т.А.** // Российский химич. журнал им. Д.И. Менделеева. 2004. Т. 48. № 4. С. 140-153;
Koifman O.I., Ageeva T.A. // Rossiyskiy Khihimicheskhiy Zhurnal by D.I. Mendeleev. 2004. V. 48. N 4. P. 140-153 (in Russian).
68. **Сырбу С.А., Агеева Т.А., Семейкин А.С., Койфман О.И.** // Изв. АН. Сер. химич. 2007. Т. 56. № 4. С. 680-703;
Syrbu S.A., Ageeva T.A., Semeiykin A.S., Koifman O.I. // Izv. AN. Ser.Khimicheskaya. 2007. V. 56. N. 4. P. 680-703 (in Russian).
69. **Мамардашвили Г.М., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И.** // Успехи химии. 2005. Т. 74. Вып. 8. С. 839-855;
Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. // Russian Chem. Reviews. 2005. V. 74. N 8. P. 765-780.
70. **Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И.** // ЖОХ. 2005. Т. 41. Вып. 6. С. 807- 826;
Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. // Russian Journ. Org. Chemistry. 2005. V. 6. P. 787-806.
71. **Мамардашвили Г.М., Мамардашвили Н.Ж., Койфман О.И.** // Успехи химии. 2008. Т. 77. Вып. 1. С. 61-77;
Mamardashvili G.M., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I. // Russian Chem. Reviews. 2008. V. 77. N 1. P. 59-75.
72. **Койфман О.И., Мамардашвили Н.Ж.** // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 5-6. С. 59-65.
Koifman O.I., Mamardashvili N.Zh. // Rossiyskie nanotekhnologii. 2009. V. 4. N 5-6. P. 59-65 (in Russian).
73. **Koifman O.I., Lomova T.N. //** Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 2. P. 87-91.

74. **Danilova E.A., Islyaikin M.K.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 10-15.
75. Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 1. P. 7.
76. Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 3. P. 147-153.
77. Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 4. P. 235-237.
78. **Berezin D.B.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 187-189.
79. **Selektor S.L., Tsivadze A.Yu.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 93-94.
80. **Golubchikov O.A., Klyueva M.E.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 95-96.
81. **Selektor S.L., Tsivadze A.Yu.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 4. P. 187-188.
82. Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 3. P. 184-185.
83. Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 296.
84. **Mironov A.F.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 3. P. 186-208.
85. **Konarev D.V., Lyubovskaya R.N.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 190-197.
86. **Krutikova E.S., Bragina N.A., Mironov A.F.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 2. P. 130-131.
87. **Lomova T.N., Malov M.E., Rlyuev M.V., Troshin P.A.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 2. P. 164-167.
88. **Belykh D.V., Tarabukina I.S., Gruzdev I.V., Kuchin A.V.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 2-3. P. 145-149.
89. **Belykh D.V., Nikiforov A.V.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 1. P. 34-36.
90. **Nikolaeva I.A., Morozova J.V., Zavialova M.G., Novikov R.A., Tkachev Ya.V., Timofeev V.P., Misharin A.Yu., Ponomarev G.V.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 2-3. P. 150-156.
91. **Grin M.A., Brittal D.I., Tsiprovskiy A.G., Bregadze V.I., Mironov A.F.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 4. P. 222-227.
92. **Filatov M.A., Aleshchenkov S.E., Cheprakov A.V.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 198-205.
93. **Ol'shevskaya V.A., Zaitsev A.V., Dutikova Y.V., Luzgina V.N., Konovalova E.G., Petrovsky P.V., Kalinin V.N.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 221-227.
94. **Suvorova O.N., Wöhrle D., Shupak E.A., Kirillov A.I., Lopatina T.I., Zabrodina G.S.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 2-3. P. 134-138.
95. **Bragina N.A., Fedulova I.N., Krutikova E.S., Novikov N.V., Mironov A.F., Bykova V.V., Usol'tseva N.V., Ananieva G.A.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 228-236.
96. **Formirovsky K.A., Bragina N.A., Mironov A.F., Ananieva G.A., Bykova V.V., Usol'tseva N.V.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 2. P. 127-129.
97. **Bragina N.A., Mishkina K.A., Formirovsky K.A., Mironov A.F.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 2. P. 116-121.
98. **Fedorova L.D., Rumyantseva V.D., Roshchina N.V., Mironov A.F., Markushev V.M., Shilov I.P.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 2. P. 122-123.
99. **Osipova E.Yu., Rodionov A.N., Simenel A.A., Konovalova N.V., Kachala V.V.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 2. P. 124-126.
100. **Yakubov L.A., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 2. P. 111-115.
101. **Lyubimtsev A.V., Syrbu S.A., Zheglova N., Semeikin A.S., Koifman O.I.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 4. P. 265-269.
102. **Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 1. P. 30-32.
103. **Galanin N.E., Yakubov L.A., Spaposhnikov G.P.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 41-47.
104. **Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 1. P. 30-33.
105. **Kolodina E.A., Lubimova T.V., Syrbu S.A., Semeikin A.S.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 1. P. 33-41.
106. **Yakubov L.A., Galanin N.E., Shaposhnikov G.P.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 1. P. 64-68.
107. **Sheinin V.B., Semeikin A.S., Ratkova E.L., Lubimova T.V.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 2. P. 168-171.
108. **Kruk M.M., Ivanova Yu.B., Sheinin V.B., Starukhin A.S., Mamardashvili N.Zh., Koifman O.I.** // Macroheterocycles. 2008. V. 1. N 1. P. 50-58.
109. **Zenkevich E.I., Martin J., von Borczyskowski C., Ageeva T.A., Titov V.A., Knyukshto V.N.** // Macroheterocycles. 2008. V. 1. N 1. P. 59-67.
110. **Korolev V.V., Klyueva M.E., Arefyev I.M., Ramazanova A.G., Lomova T.N., Zakharov A.G.** // Macroheterocycles. 2008. V. 1. N 1. P. 68-71.
111. **Terekhov S.N., Chirvony V.S., Galievsky V.A., Turpin P.Y.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 2. P. 89-92.
112. **Semenishyn N.N., Rusakova N.V., Mazepa A.V., Korovin Yu.V.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 1. P. 57-59.
113. **Zhuravlyov S.A., Ponomarev G.V., Rusakova N.V., Korovin Yu.V.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 1. P. 60-63.
114. **Shurnikova O.V., Lukyantnko A.P., Alekseeva E.A., Korovin Yu.V., Rusakova N.V.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 2. P. 93-96.
115. **Golubchikov O.A.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 2. P. 92-102.
116. **Andrianov V.A., Malkova O.V.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 2. P. 130-138.
117. **Ageeva T.A., Syrbu S.A., Koifman O.I.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 2. P. 139-150.
118. **Berezin D.B., Karimov D.R.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 1. P. 42-51.
119. **Aleksandriiskii V.V., Islyaikin M.K., Burmistrov V.A., Syrbu S.A.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 1. P. 52-56.
120. **Berezin M.B., Berezina N.M., Bazanov M.I., Semeikin A.S.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 1. P. 26-29.
121. **Venediktov E.A., Tulikova E.J.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 2. P. 172-174.
122. **Sheinin V.B., Simonova O.R., Ratkova E.L.** // Macroheterocycles. 2008. V. 1. N 1. P. 72-78.
123. **Sheinin V.B., Shaburin S.A., Bobritskaya E.V., Koifman O.I.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 2. P. 80-84.
124. **Sivkov V.N., Zabrodina G.S., Nekipelov S.V., Petrova O.V., Shchupak E.A., Vyalikh D.V., Molodtsov S.L.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 3. P. 213-215.
125. **Kruk M.M., Starukhin A.S., Maes W.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 2. P. 69-79.
126. **Kruk M.M., Starukhin A.S.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 251-254.
127. **Starukhin A.S., Kruk M.M.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 255-257.
128. **Starukhin A.S., Kruk M.M., Gladkova O.L., Maes W.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 2. P. 85-88.
129. **Zenkevich E.I., von Borczyskowski C.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 206-220.
130. **Nevrova O.V., Lobanov A.V., Komissarov G.G.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 264-267.
131. **Lobanov A.V., Vasiliev S.M., Komissarov G.G.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 268-270.
132. **Lobanov A.V., Kobzev G.I., Davydov K.S., Koumantikina L.V., Komissarov G.G.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 2. P. 106-110.

133. **Lobanov A.V., Nevrova O.V., Ilatovskii V.A., Sin'ko G.V., Komissarov G.G.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 2. P. 132-134.
134. **Antina E.A., Balantseva E.V., Berezin M.B.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 228-233.
135. **Babailov S.P.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 218-221.
136. **Islamova R.M., Nazarova S.V., Koifman O.I.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 2. P. 97-105.
137. **Glazkova M.E., Ageeva T.A., Alexandriyskiy V.V., Koifman O.I.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 1. P. 22-25.
138. **Monakov Yu.B., Islamova R.M., Koifman O.I.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 237-242.
139. **Antonova N.A., Osipova V.P., Kolyada M.N., Movchan N.O., Milaeva E.R., Pimenov Yu.T.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 2-3. P. 139-144.
140. **Tyurin V.Yu., Zhang Jingwei, Glukhova A., Milaeva E.R.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 3. P. 211-212.
141. **Mukhatova E.M., Limonova N.T., Kolyada M.N., Osipova V.P., Berberova N.T., Pimenov Yu.T., Milaeva E.R.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 3. P. 216-221.
142. **Ghaemi A., Rayati S., Zakavi S.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 1. P. 18-21.
143. **Silaghi-Dimitrescu R.** // Macroheterocycles. 2008. V. 1. N 1. P. 79-81.
144. **Friesen A.K.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 243-245.
145. **Sliznev V.V., Girichev G.V.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 1. P. 8-17.
146. **Lash T.D.** // Macroheterocycles. 2008. V. 1. N 1. P. 9-20.
147. **Zimcik P., Novakova V., Miletin M., Kopecky K.** // Macroheterocycles. 2008. V. 1. N 1. P. 21-29.
148. **Kopecky K., Novakova V., Miletin M., Plistilova L., Berka P., Zimcik P.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 3. P. 171-176.
149. **Korzhenevskyi A.B.,Efimova S.V., Koifman O.I.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 2. P. 103-113.
150. **Kalashnikov V.V., Tomilova L.G.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 3. P. 209-210.
151. **Petrov O.A., Osipova G.A., Khelevina O.G.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 2. P. 151-156.
152. **Kokareva E.A., Petrov O.A., Khelevina O.G.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 2. P. 157-163.
153. **Stuzhin P.A.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 2. P. 114-129.
154. **Ul-Hag A., Stuzhin P.A.** // Macroheterocycles. 2008. V. 1. N 1. P. 82-84.
155. **Tarakanov P.A., Donzello M.P., Koifman O.I., Stuzhin P.A.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 3. P. 177-183.
156. **Taraymovich E.S., Enakieva Yu.Yu., Mitasova Yu.V., Stuzhin P.A.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 48-50.
157. **Solovyov K.N., Stuzhin P.A., Kuzmitsky V.A., Volkovich D.I., Knyukshto V.N., Borisevich E.A., Ul-Haque A.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 51-62.
158. **Valkova L.A., Glibin A.S., Koifman O.I.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 3. P. 222-226.
159. **Bottari G., Torres T.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 16-18.
160. **Vagin S.V., Anderson C.E., Rieger B.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 4. P. 238-244.
161. **Tolbin A.Yu., Tomilova L.G.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 258-260.
162. **Tolbin A.Yu., Tomilova L.G.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 1. P. 37-41.
163. **Tolbin A.Yu., Sirotin S.V., Moskovskaya I.F., Tomilova L.G., Romanovsky B.V.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 261-263.
164. **Tolbin A.Yu., Pushkarev V. E., Tomilova L.G., Zefirov N.S.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 30-32.
165. **Kudrik E.V., Afanasiev P., Sorokin A.B.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 19-22.
166. **Ovchenkova E.N., Hanack M., Lomova T.N.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 63-67.
167. **Birin K.P., Gorbunova Yu.G., Tsivadze A.Yu.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 210-217.
168. **Ceyhan T., Yağliğlu G., Ünver H., Salin B., Erbil M.K., Elmali A., Bekaroğlu Ö.** // Macroheterocycles. 2008. V. 1. N 1. P. 44-49.
169. **Kulinich V.P., Spaposhnikov G.P., Badaukaite R.A.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 23-29.
170. **Zanotti G., Mattioli G., Notarantonio S., Paoletti A.M., Rossi G., Bonapasta A.A., Pennesi G.** // Macroheterocycles. 2011. T. 4. N 3. P. 161-163.
171. **Ou Z., Zhan R., Tomachynski L.A., Chernii V.Ya., Kadish K.M.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 3. P. 164-170.
172. **Kudrik E.V., Sorokin A.B.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 3. P. 154-160.
173. **Kudrik E.V., Makarov S.V., Ageeva E.S., Dereven'kov I.A.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 1. P. 69-70.
174. **Malinkina M.N., Makarova A.S., Makarov S.V., Salnikov D.S.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 1. P. 42-46.
175. **Ovchinnikova E.V., Goldshleger N.F., Kurochkina N.M., Baulin V.E., Tsivadze A.Yu., Alpatova N.M.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 2-3. P. 125-133.
176. **Ince M., Claessens C.G., Brühwiler D., Calzaferri G., Torres T.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 4. P. 245-248.
177. **Chernonosov A.A., Solov'eva L.I., Luk'yanets E.A., Knorre D.G., Fedorova O.S.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 2. P. 135-138.
178. **Ushhakov E.N., Alfimov M.V., Gromov S.P.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 4. P. 189-200.
179. **Kotlyar S.A., Pluzhnik-Gladyr S.M.** // Macroheterocycles. 2008. V. 1. N 1. P. 85-89.
180. **Luk'yantnko N.G., Pastushok V.N., Lyapunov A.Yu., Onys'ko P.P., Sinitsa A.D., Povolotsky M.I., Shishkin O.V., Zubatyk R.I.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 1. P. 11-15.
181. **Pluzhnik-Gladyr S.M., Kotlyar S.A.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 1. P. 16-19.
182. **Pluzhnik-Gladyr S.M., Rakhypov I.M., Kotlyar S.A.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 1. P. 20-22.
183. **Ovchinnikova I.G., Fedorova O.V., Matochkina E.G., Kodess M.I., Tumashov A.A., Rusinov G.L., Charushin V.N.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 2-3. P. 108-113.
184. **Lyapunov A.Yu., Pastushok V.N., Kirichenko T.I., Kulygina C.Yu., Kikot' L.S., Bogaschenko T.Yu., Luk'yantnko N.G.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 86-92.
185. **Shabanov A.L., Asadov M.M., Hasanova U.A., Gahramanova Z.O., Hasanova M.M.** // Macrohetero-cycles. 2010. V. 3. N 2-3. P. 121-124.
186. **Lobach A.V., Yakovenko I.S., Lukyanenko N.G.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 286-289.
187. **Kirichenko N.I., Lobach A.V., Lyapunov A.Yu., Kulygina C.Yu., Yakovenko I.S., Lukyantnko N.G.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 290-295.
188. **Shepel N.E., Fedorova O.A., Gulakova E.N., Jonusauskas G., Fedorov Yu.V.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 201-209.

189. **Yakshin V.V., Vilkova O.M., Pluzhnik-Gladyr S.M., Kotlyar S.A.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 2-3. P. 114-120.
190. **Islyaikin M.K., Trukhina O.N., Romanenko Y.V., Danilova E.A., Khelevina O.G.** // Macroheterocycles. 2008. V. 1. N 1. P. 30-39.
191. **Danilova E.A., Melenchuk T.V., Trukhina O.N., Zakharov A.V., Islyaikin M.K.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 33-37.
192. **Stryapan M.G., Efimova S.V., Koifman O.I., Islyaikin M.K.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 38-40.
193. **Danilova E.A., Bumbina N.V., Islyaikin M.K.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 1. P. 47-49.
194. **Danilova E.A., Melenchuk T.V., Trukhina O.N., Islyaikin M.K.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 68-81.
195. **Danilova E.A., Melenchuk T.V., Melekhonova E.E., Tyutina M.A., Islyaikin M.K.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 246-250.
196. **Rodriguez-Morgade M.S., Pantos G.D., Caballero E., Sessler J.L., Torres T.** // Macroheterocycles. 2008. V. 1. N 1. P. 40-43.
197. **Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Mingaleeva G.R., Tolstikov A.G.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 4. P. 270-310.
198. **Mikhailov O.V., Kazymova M.A., Chachkov D.V.** // Macroheterocycles. 2008. V. 1. N 1. P. 90-97.
199. **Averin A.D., Uglov A.N., Buryak A.K., Beletskaya I.P.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 275-280.
200. **Averin A.D., Shukhaev A.V., Buryak A.K., Denat F., Guilard R., Beletskaya I.P.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 281-285.
201. **Taile V.S., Hatzade K.M., Umare, Ingle V.N.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 2-3. P. 157-160.
202. **Ishmuratov G.Yu., Yakovleva M.P., Mingaleeva G.R., Muslukhov R.R., Viripaev E.M., Galkin E.G., Tolstikov A.G.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 1. P. 50-57.
203. **Slitikov P.V., Evdokimenkova Yu.B., Rasadkina E.N., Vasyanina L.K., Nifantiev E.E.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 4. P. 311-323.
204. **Karasik A.A., Kulikov D.V., Kuznetsov R.M., Balueva A.S., Akhmetgaliev A.A., Kataeva O.N., Lönnecke P., Sharapov O.R., Zhelezina Yu. A., Ignat'eva S.N., Hey-Hawkins E., Sinyashin O.G.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 4. P. 324-330.
205. **Caterbow D., Ziener U.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 4. P. 249-264.
206. **Ghasemi J.B., Ahmadi Sh., Ayati M.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 4. P. 234-242.
207. **Chachkov D.V., Mikhailov O.V.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 3-4. P. 271-274.
208. **Chachkov D.V., Mikhailov O.V.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 2-3. P. 161-166.
209. **Chachkov D.V., Mikhailov O.V.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 2-3. P. 167-170.
210. **Chachkov D.V., Mikhailov O.V.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 2-3. P. 171-175.
211. **Jain V.R., Mandalia H.C.** // Macroheterocycles. 2009. V. 2. N 1. P. 23-29.
212. **Dua R., Srivastava S.K., Srivastava S.D.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 82-85.

НИИ макрогетероциклических соединений,
кафедра технологии тонкого органического синтеза

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (9) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

УДК 544.354.081:547.461.4-145.2/4

Н.В. Тукумова, Т.Р. Усачева, Чан Тхуан, В.А. Шарнин

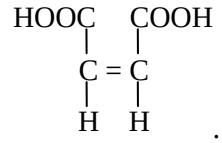
ОБРАЗОВАНИЕ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ИОНОВ КОБАЛЬТА (II) С АНИОНОМ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: oxt-503@isuct.ru

Методом потенциометрического титрования при температуре 298,15 К и ионной силе 0,1 ($NaClO_4$) определены состав и устойчивость координационных соединений ионов кобальта (II) с анионом малеиновой кислоты в водно-этанольных растворах. При увеличении содержания этилового спирта в растворе происходит упрочнение монолигандных комплексов Co^{2+} с анионом малеиновой кислоты. Проведено сравнение полученных результатов с литературными данными по родственным соединениям. Установлено, что в изученных составах растворителя ионы Co^{2+} образуют с анионом малеиновой кислоты менее прочные комплексы, чем ионы Ni^{2+}, что соответствует традиционному ряду Ирвинга-Уильямса.

Ключевые слова: малеиновая кислота, константы устойчивости, координационные соединения, сольватационный вклад

Малеиновая кислота (H_2L) – *цис*-этилен-1,2-дикарбоновая кислота имеет следующую структурную формулу:



Литературные данные по исследованию комплексообразования ионов кобальта (II) с малеиновой кислотой в водно-органических растворителях отсутствуют. В настоящее время имеется только одна работа [1], авторы которой определили состав и устойчивость координационных соединений ионов Co^{2+} с анионом малеиновой кислоты в водном растворе при ионной силе 0,1, создаваемой нитратом натрия и температуре 298,15 К. Результаты работы [1] и полученные в данном исследовании логарифмы констант устойчивости монолигандных комплексов ионов Co^{2+} с анионом малеиновой кислоты в водно-этанольных растворах приведены в таблице.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Константы устойчивости координационных соединений определяли потенциометрическим методом с использованием электродной пары, состоящей из хлорсеребряного и стеклянного электродов. Потенциометрические измерения проводили с помощью потенциометра Р-363-3, в качестве нуль-инструмента использовали рН-340. Для проведения потенциометрического титрования точные навески малеиновой кислоты, перхлоратов натрия и кобальта растворяли в калиброванной колбе в водно-этанольном растворе с соответствующим содержанием этилового спирта. Все реактивы марки «ч.д.а.» перекристаллизовывали из бидистиллята. Этиловый спирт «ректификат» очищали по стандартной методике [2].

Рабочий раствор объемом 19,85 мл помещали в термостатированную ячейку. Температура в ячейке поддерживалась термостатом UT-2 на уровне 25±0,1°С.

Каждый раз после добавления очередной порции титранта (0,1 М раствора гидроксида на-

трия, соответствующего по содержанию этилового спирта раствору в ячейке) измеряли ЭДС цепи состоящей из стеклянного и хлорсеребряного электрода.

Равновесие считалось установившимся, если значение ЭДС не изменялось в пределах 0,001 В в течение 5 минут.

При выполнении эксперимента в водном растворе хлорсеребряный электрод заполняли насыщенным раствором хлорида калия. В водно-этанольных растворах заливка хлорсеребряного электрода содержала раствор хлорида лития, однородный по содержанию этилового спирта исследуемому. Перед началом работы проводили калибровку стеклянного электрода по серии стандартных растворов хлорной кислоты. Для их приготовления в калиброванную колбу отбирали определенные объемы раствора $HClO_4$ с точной концентрацией (C=0,1042 моль/л), добавляли необходимое для создания ионной силы 0,1 количество перхлората натрия и растворяли в водно-этанольном растворителе соответствующего состава. ЭДС растворов измеряли при 298,15 К и использовали для нахождения величин $E^0_{каж}$ и tgα по методу наименьших квадратов. По значениям ЭДС, полученным в ходе потенциометрического титрования, рассчитывали p$C_{н+}$ растворов по уравнению:

$$pC_{н+} = (E^0_{каж} - E) / tg\alpha,$$

где $E^0_{каж}$=0,3821±0,0004tgα = 0,0570±0,0004.

Потенциометрическое титрование проводили при соотношении Co^{2+}:H_2L=1:1 и начальных концентрациях ~0,01 моль/л.

При каждом содержании этилового спирта в растворе выполняли по 4 параллельных опыта.

Математическую обработку экспериментальных данных проводили по универсальной программе «PHMETR», предназначенной для расчета равновесий с произвольным числом реакций в растворе, алгоритм которой приведен в [3].

Для исследуемой системы предполагали протекание процессов кислотно-основного взаимодействия малеиновой кислоты (1-2); взаимодействия Co^{2+} с продуктами кислотной диссоциации малеиновой кислоты (3-5) и с гидроксид-ионом (6); комплексообразования ионов Na^+ с малеиновой кислотой (7); диссоциации воды (8).

$$H_2L \Leftrightarrow H^+ + HL^- \quad (1)$$

$$HL^- \Leftrightarrow H^+ + L^{2-} \quad (2)$$

$$Co^{2+} + HL^- \Leftrightarrow CoHL^+ \quad (3)$$

$$Co^{2+} + L^{2-} \Leftrightarrow CoL \quad (4)$$

$$Co^{2+} + 2L^{2-} \Leftrightarrow CoL_2^{2-} \quad (5)$$

$$Co^{2+} + OH^- \Leftrightarrow CoOH^+ \quad (6)$$

$$Na^+ + L^{2-} \Leftrightarrow NaL^- \quad (7)$$

$$H_2O \Leftrightarrow H^+ + OH^- \quad (8)$$

Значения констант ступенчатой диссоциации малеиновой кислоты определены нами методом потенциометрического титрования при температуре 298,15 К и ионной силе 0,1 создаваемой перхлоратом натрия в водно-этанольных растворах при содержании этилового спирта 0-0,7 мол.д. (таблица).

Данные о значении pK_{CoOH^+} для процесса (6) в водно-этанольных растворах в литературе отсутствуют. Величина константы гидролиза ионов Co^{2+} в водном растворе составляет 8,96 [4].

Значение константы образования малеата натрия, приведенное в [5] для Т=298,15 К и I=0, было пересчитано нами на I=0,1 моль/л по уравнению Девис [6] и составило lgβ_{NaL^-} = 0,73.

Таблица

Значения pK диссоциации малеиновой кислоты и логарифмы констант устойчивости lgβ частицы CoL в водно-этанольных растворах при температуре 298,15 К и I=0,1

***Table.* pK values of maleic acid dissociation and the logarithms of stability constants lgβ of CoL particle in water-ethanol solutions at 298.15 K and I = 0.1**

Содержание этанола в растворителе, мол. д.	pK_1	pK_2	lgβ_{CoL}
0	1,76±0,04	5,78±0,04	2,07±0,04
0,1	1,80±0,04	5,90±0,06	2,49±0,04
0,3	1,83±0,03	6,53±0,07	3,07±0,06
0,5	1,88±0,03	7,89±0,07	3,63±0,03
0,7	2,31±0,02	8,38±0,10	3,85±0,05
0			2,11±0,11 [1]

Значение константы равновесия процесса (8) [7] пересчитано нами по уравнению с одним индивидуальным параметром на ионную силу 0,1, а также с учетом процесса ионизации воды в водно-этанольных растворителях [8].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Математическая обработка экспериментальных данных показала, что при всех содержаниях этилового спирта максимальный выход частиц состава $CoHL^+$, CoL_2^{2-} не превышает 5%, что не позволяет при данных условиях надежно рас-

считать их константы устойчивости. Система хорошо описывается, если предположить наличие частиц состава CoL, выход которых увеличивается с ростом pH раствора и составляет ~50 % в конце опыта.

Средневзвешенные значения логарифмов констант устойчивости образующихся комплексов CoL при различном содержании этанола приведены в таблице. Максимальная погрешность lgβ не превышала ±0,06 и определялась как стандартное среднеквадратичное отклонение с учётом критерия Стьюдента при доверительной вероятности 0,95 для серии параллельных опытов в каждом составе смешанного растворителя.

Как видно из таблицы, значения $lg\beta_{CoL}$, полученные в водном растворе, хорошо согласуются с данными, приведенными авторами работы [1]. С увеличением содержания этанола в растворе происходит упрочнение монолигандных комплексов ионов Co^{2+} с анионом малеиновой кислоты. Аналогичное влияние состава водно-этанольного растворителя на устойчивость монолигандных комплексов ионов Ni^{2+} с анионом малеиновой кислоты было установлено нами ранее (рисунок) [9]. Во всей области составов водно-этанольного растворителя ионы Co^{2+} образуют с анионом малеиновой кислоты менее прочные комплексы, чем ионы Ni^{2+}, что соответствует традиционному ряду Ирвинга –Уильямса ($Zn^{2+} < Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$).

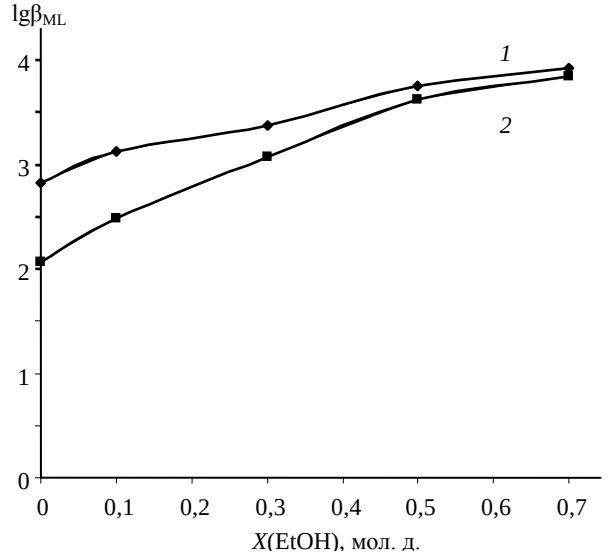


Рис. Влияние состава водно-этанольного растворителя на устойчивость монолигандных комплексов: *1*-ионов Ni^{2+}с анионом малеиновой кислоты [9]; *2* - ионов Co^{2+}с анионом малеиновой кислоты

Fig. The influence of aqueous-ethanol solvent composition on the stability of mono ligand complexes: *1*-Ni^{2+}ions with the anion of maleic acid [9]; *2*-Co^{2+}ions with the anion of maleic acid

Ранее было отмечено, что увеличение содержания этанола в смешанном растворителе также приводит к упрочнению монолигандных комплексов Ni^{2+} с анионами янтарной [10], уксусной [11], аминоуксусной [12] кислот, аммиаком [13] и этилендиамином [14]. При изучении реакций образования ацетатов и глицинатов никеля(II) в водных растворах этанола было установлено [11, 12], что основной вклад в смещение равновесия комплексообразования вносит десольватация лиганда при увеличении концентрации этанола, а сольватационные вклады иона металла и комплексного иона в значительной степени компенсируют друг друга. Можно полагать, что аналогичные соотношения сольватационных вкладов реагентов будут сохраняться при комплексообразовании ионов Co^{2+} с анионом малеиновой кислоты в водных растворах этанола.

Работа выполнена при поддержке аналитической ведомственной программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2009-2010)» по проектам 2.1.1/5594, 2.1.1/5593, ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракт № 02.740.11.0253, № П 964).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бычкова С.А., Катровцева А.В., Козловский Е.В.** // Коорд. химия. 2008. Т. 34. № 2. С. 97;
Bychkova S.A., Katrovtseva A.V., Kozlovskiy E.V. // Koord. Khimiya. 2008. V. 34. N 2. P. 97 (in Russian).
2. **Coetzee J.F.** // J. Anal. Chem. 1962. V. 34 (9). P. 1139.
3. **Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П.** // Журн. неорг. химии. 1986. Т. 31. № 1. С. 10;
Borodin V.A., Kozlovskiy E.V., Vasil'ev V.P. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1986. V. 31. N 1. P. 10 (in Russian).
4. **Назаренко В.А., Антонович В.П., Невская Е.М.** Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. М.: Атомиздат. 1979. 120 с.;
Nazarenko V.A., Antonovich V.P., Nevskaya E.M. Hydrolysis of metal ions in dilute solutions. M.: Atomizdat. 1979. 120 p. (in Russian).
5. **Daniele P., Robertis A. //** Dalton Trans. 1985. P. 2353.
6. **Васильев В.П.** Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. Школа. 1982. 320 с.;
Vasil'ev V.P. Thermodynamic propertiesof electrolyte solutions. M.: Vysshaya Shkola 1982. 320 p. (in Russian).
7. **Лурье Ю.Ю.** Справочник по аналитической химии. 6-е изд. М.: Химия. 1989. 480 с.;
LurieYu.Yu. Handbook on Analytical Chemistry. M.:Khimiya. 1989. 480 p. (in Russian).
8. **Hepler L.G., Woolley E.M., Hurkot D.G.** // J. Phys. Chem. 1970. V. 74. N 22. P. 3908.
9. **Тукумова Н.В., Усачева Т.Р., Чан Тхуан** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т.54. Вып.4. С. 34;
Tukumova N.V., Usacheva T.R., Chan Thuan // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 4. P. 34 (in Russian).

10. **Тукумова Н.В., Захаров О.В., Шарнин В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып.12. С. 21;
Tukumova N.V., Zakharov O.V., Sharnin V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 12. P. 21 (in Russian).
11. **Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А.** // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. №12. С. 2182;
Isaeva V.A., Sharnin V.A., Shormanov V.A. // Zhurn. Phys. Khimii. 1998. V. 72. N 12. P. 2182 (in Russian).
12. **Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А.** // Коорд. химия. 1999. Т. 25. №12. С. 912 ;
Isaeva V.A., Sharnin V.A., Shormanov V.A. // Koord. Khimiya. 1999. V. 25. N 12. P. 912 (in Russian).
13. **Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А.** // Коорд. химия. 1983. Т. 9. №3. С. 391;
Nevsky A.V., Shormanov V.A., Krestov G.A. //Coord. Chemistry. 1983. V. 9. N 3. P. 391 (in Russian).
14. **Невский А.В., Шорманов В.А., Крестов Г.А.** // Коорд. химия. 1989. Т.15. №11. С. 1576;
Nevsky A.V., Shormanov V.A., Krestov G.A. // Koord. Khimiya. 1989. V. 15. N 11. P. 1576 (in Russian).

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра общей химической технологии

УДК 543.253:543.135

Ю.В. Рублинецкая, О.А. Мажаева, В.В. Слепушкин

КУЛОНОМЕТРИЧЕСКИЙ ВАРИАНТ ЛОКАЛЬНОЙ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИИ СПЛАВОВ

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

На примере термических сплавов цинк-кадмий рассмотрен кулонометрический вариант локальной вольтамперометрии сплавов.

Ключевые слова: локальный электрохимический анализ, сплав цинк-кадмий, количество электричества

Локальный электрохимический анализ (ЛЭА) сплавов проводят в потенциодинамическом режиме ($E=E_H+vt$, ЛВА), используя в качестве градуировочного графика зависимость парциального тока растворения фаз сплава ($i_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$) или суммарного тока растворения ($I_{спл.}=f(C_i)$) от состава [1, 2]. Стабильность градуировочной характеристики во времени, при этом, оказывает решающее влияние на воспроизводимость измерений. Как было показано ранее для гальванических покрытий [2], предпочтительным в этом случае является кулонометрический вариант ЛЭА, в котором аналитическим сигналом является количество электричества (Q_i), пошедшее на растворение фазы сплава. При этом характер градуировочной зависимости $Q_i=f(C_i)$ не должен меняться. В подтверждение этого предположения на рис. 1 *а* и *б* представлены градуировочные характеристики $i_{Zn}=f(C_{Zn})$ и $Q_{Zn}=f(C_{Zn})$ для определения содержания цинка в термических сплавах Zn-Cd методом локальной вольтамперометрии (ЛВА).

В случае локальной вольтамперометрии, для максимальных токов растворения металла (i_m) и количества электричества (Q_m) найдены следующие соотношения [2, 3]:

$$i_m = \left(\frac{Dv}{\pi R_o}\right)^{1/3} (nFSC_H)^{2/3} \qquad (1)$$

и

$$Q_m = \left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/3}\left(\frac{2R_o}{v}\right)^{1/3}(nFSC_H)^{4/3}, \qquad (2)$$

где D – коэффициент диффузии ионов металла, см^2/с; R_o – омическое сопротивление раствора электролита, Ом; v – скорость развертки напряжения, В/с; n – число электронов, участвующих в процессе; F – число Фарадея, Кл; S – площадь участка поверхности металла, выделенная прижимной ячейкой, см^2; C_H – растворимость соли металла, моль/см^3.

Из представленных уравнений (1) и (2) видно, что максимальный ток растворения металла прямо пропорционален количеству электричества, пошедшему на его растворение:

$$i_m = KQ_m, \qquad (3)$$

где

$$K = \left(\frac{2\pi}{D}\right)^{1/3}\left(\frac{v}{nFSR_oC_H}\right)^{2/3}. \qquad (4)$$

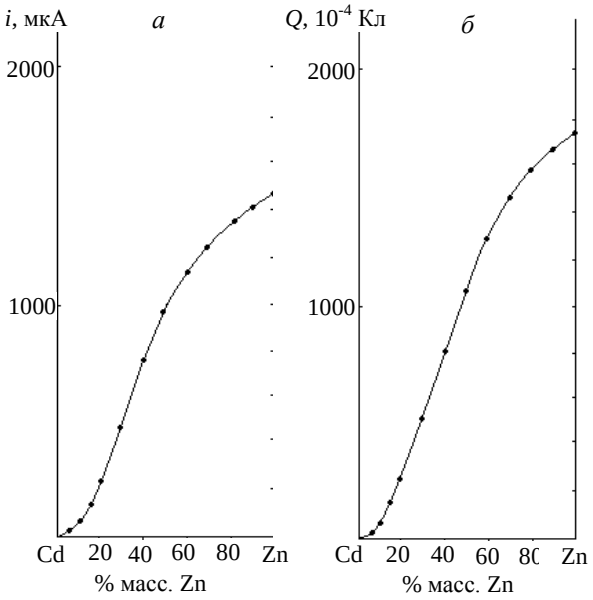


Рис. 1. Диаграммы «состав-ток» (*а*) и «состав-количество электричества» (*б*) для процесса анодного растворения цинка из матрицы сплавов Zn-Cd в 1M $NaClO_4$: *а* – эксперимент; уравнение (7); *б* – эксперимент; уравнение (8)

Fig. 1. Diagrams “composition-electric current” (*а*) and “composition-quantity of electricity” (*б*) for anodic dissolution of zinc from Zn-Cd alloy matrix in 1M $NaClO_4$: *а* – experiment; equation (7); *б* – experiment; equation (8)

Для процесса растворения цинка в растворе 1M $NaClO_4$ [3] $D_{Zn^{2+}}=0{,}703\cdot10^{-5}$ см^2/с, v = 0,006(6) В/с, n=2, S=0,0283 см^2, R_o=1200 Ом, $C_{Zn(ClO_4)_2}$ = =0,003 моль/см^3 K=8100 мкА/Кл. По экспериментальным данным (рис. 2, кр. 1) K=8316 мкА/Кл. Причем, величина коэффициента K не меняется с составом сплава. Следовательно, градуировочная характеристика $Q_i=f(C_i)$ для сплавов аналогична

выявленной ранее [2] зависимости ($i_{\phi_i} = f(C_{\phi_i})$:

$$i_{\phi_i} = \frac{I_{\phi_i}^{\max}}{1 + \frac{C_{\phi_j}}{C_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_j}} \cdot C_{\phi_i} + b} \quad (5)$$

и

$$Q_{\phi_i} = \frac{Q_{\phi_i}^{\max}}{1 + \frac{C_{\phi_j}}{C_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_j}} \cdot C_{\phi_i} + b} \quad (6)$$

или, с учетом (1) и (2)

$$i_{\phi_i} = \frac{\left(\frac{Dv}{\pi R_o}\right)^{1/3} nFSC_H^{2/3}}{1 + \frac{C_{\phi_j}}{C_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_j}} \cdot C_{\phi_i} + b} \quad (7)$$

и

$$Q_{\phi_i} = \frac{\left(\frac{D}{\pi}\right)^{1/3} \left(\frac{2R_o}{v}\right)^{1/3} nFSC_H^{4/3}}{1 + \frac{C_{\phi_j}}{C_{\phi_i}} \cdot \frac{\gamma_{\phi_i}}{\gamma_{\phi_j}} \cdot C_{\phi_i} + b} \quad (8)$$

с одинаковыми параметрами распределения фаз *a* и *b*. Так, для процесса растворения цинка из матрицы эвтектических сплавов Zn-Cd при содержании цинка в сплавах от 0 до 20% масс. Zn (доэвтектические сплавы) *a*=-0,615; *b*=12,4; при содержании цинка в сплавах от 20 до 100% масс. (заэвтектические сплавы) *a*=0,00083; *b*=0,5.

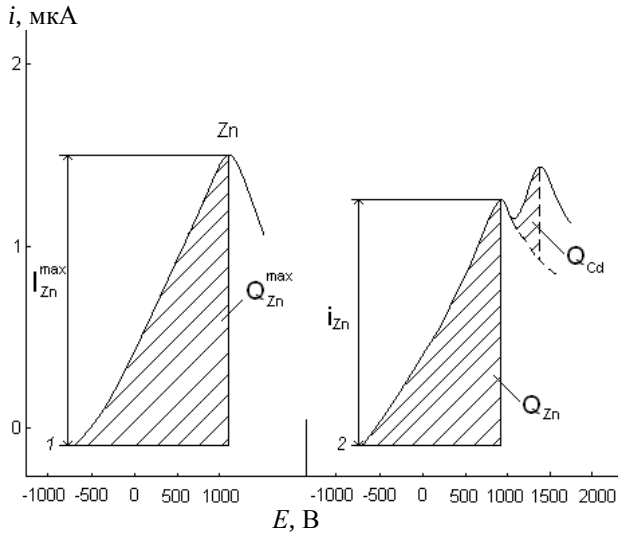


Рис. 2. Вольтамперные кривые анодного растворения в 1M $NaClO_4$:*1* – цинк; *2* – сплав цинк-кадмий (60% Zn, 40% Cd)
Fig. 2. Current- voltage curves of anodic dissolution in 1M $NaClO_4$: *1* – zinc; *2* – zinc-cadmium alloy (60% Zn, 40% Cd)

Из представленного материала следует, что возможен безэталонный способ кулонометрического варианта локальной вольтамперометрии гетерогенных сплавов [2, 4, 5]. Преобразовав выражение (6), относительно концентрации одного из компонентов сплава имеем:

$$C_{\phi_i} = \frac{1}{2a}\left[100a - b + \frac{\gamma_{\phi_j}}{\gamma_{\phi_i}}\left(1 - \frac{Q_{\Phi_i}^{\max}}{Q_{\phi_i}}\right) + \left\{\left[100a - b + \frac{\gamma_{\phi_j}}{\gamma_{\phi_i}}\left(1 - \frac{Q_{\Phi_i}^{\max}}{Q_{\phi_i}}\right)\right]^2 + 400ab\right\}^{1/2}\right], \quad (9)$$

где γ_{ϕ_i}, γ_{ϕ_j} – плотности фаз гетерогенного сплава, г/см^3; Q_{ϕ_i} – количество электричества, пошедшее на растворение фазы из матрицы сплава, Кл (рис. 2, кр. 2).

Из кр. 2, рис. 2 видно, что для определения состава сплава целесообразно в качестве аналитического сигнала (АС) использовать количество электричества, пошедшее на растворение электроотрицательной фазы (Q_{Zn}), ибо для расчета АС электроположительной фазы (Q_{Cd}) необходимо знать кривую спада электроотрицательного компонента (рис. 2, кр. 2). Это неизбежно внесет дополнительную погрешность в результаты определений. В таблице приведены результаты определения состава термических сплавов Zn-Cd, полученные с помощью кулонометрического варианта ЛВА. Из таблицы видно, что кулонометрические измерения дают более надежные результаты анализа.

Таблица

Результаты определения состава сплавов Zn-Cd в 1M $NaClO_4$ (Q^{max}=0,1752 Кл;γ_{zn}=7,133 г/см^3,γ_{Cd}=8,64 г/см^3; *n*=5; *P*=0,95)

***Table.* Results of determination of the Zn-Cd alloys composition in 1M $NaClO_4$ (Q^{max}=0.1752 C; γ_{zn}=7.133 g/cm^3,γ_{Cd}=8.64 g/cm^3; *n*=5; *P*=0.95)**

Химический метод, % масс. Zn	ЛВА по току		ЛВА по количеству электричества	
	% масс. Zn	Станд. откл. *S*, % масс.	% масс. Zn	Станд. откл. *S*, % масс.
30,0	30,3 ± 1,0	0,8	30,1 ± 0,6	0,5
40,0	39,8 ± 1,0	0,8	40,0 ± 0,6	0,5
60,0	60,5 ± 1,6	1,3	61,1 ± 1,4	1,1
70,0	69,9 ± 1,6	1,3	68,8 ± 1,4	1,1
90,0	90,6 ± 1,6	1,3	90,2 ± 1,4	1,1

Исследования выполнялись в рамках реализации ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009-2013 гг.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В.** Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия. 1988. 240 с.;
Braiynina Kh.Z., Neiyman E.Ya., Slepushkin V.V. Inversion electroanalytical methods. M.: Khimiya. 1988. 240 p. (in Russian).
2. **Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В.** Локальный электрохимический анализ. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2010. 312 с.;
Slepushkin V.V., Rublinetskaya Yu.V. Local electrochemical analysis. M.: FIZMATLIT. 2010. 312 p. (in Russian).
3. **Рублинецкая Ю.В., Суськина Е.Л.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 10. С. 117-118;
Rublinetskaya Yu.V., Suskina E.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 10. P. 117-118 (in Russian).
4. **CRC Handbook of Chemistry and Physics.** / Ed. by D.R. Lide. 84th ed. N.Y. John Wiley D Sons. 2003-2004.
5. **Рублинецкая Ю.В., Ильиных Е.О., Слепушкин В.В.** // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 5. С. 1-4;
Rublinetskaya Yu.V., Ilyinykh E.O., Slepushkin V.V. // Zhurn. Analit. Khimii. 2009. T. 64. N 5. P. 1-4 (in Russian).

Кафедра аналитической и физической химии

УДК 541. 43. 542.61:543.420.62.

К.А. Кулиев, Н.А. Вердизаде, У.Б. Абаскулиева

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТИТАНА С 2,6-ДИТИОЛ-4-*ТРЕТ*-БУТИЛФЕНОЛОМ И ГИДРОФОБНЫМИ АМИНАМИ

(Азербайджанский государственный педагогический университет)
e-mail: t.alizadeh@azerigazbank.com

2,6-дитиол-4-трет-бутилфенол образует с титаном (IV) окрашенный комплекс, не-растворимый в неполярных органических растворителях. Опыты по электромиграции в U-образной трубке и анионному обмену на аниоците ЭДЭ-10 П показали на анионный характер однороднолигандного комплекса. При введении в систему гидрофобных аминов наблюдается экстракция этого соединения в органическую фазу в виде разнолигандного комплекса. Из гидрофобных аминов использованы анилин, N-метиланилин, N,N-диметиланилин. Максимальная степень экстракции разнолигандных комплексов наблюдается при pH 1,3-3,2. Максимальное светопоглощение комплексов наблюдается при 430-440 нм. Молярные коэффициенты поглощения составляют (2,6-2,8)·10^4.

Ключевые слова: титан, экстракционно- спектрофотометрический метод, определение

Благодаря исключительно высокому сопротивлению коррозии титан – прекрасный материал для изготовления химической аппаратуры. Но главное свойство титана, способствующее все большему его применению в современной технике, – высокая жаростойкость как самого титана, так и его сплавов с алюминием и другими металлами. Кроме того, эти сплавы обладают жаростойкостью – способностью сохранять высокие механические свойства при повышенных температурах. Все это делает сплавы титана весьма ценными материалами для самолето- и ракетостроения. TiO_2 применяется при изготовлении тугоплавких стекол, глазури, эмали, термостойкой лабораторной посуды, а также для приготовления белой масляной краски, обладающей высокой кроющей способностью.

Титан принадлежит к элементам, для аналитического определения которых разработано много методов. Наибольшее распространение получили методы с применением пирокатехина, тайрона и хромотроповой кислоты. К наиболее чувствительным методам относится роданидный метод (с экстракцией) и методы с применением флуоронов [1]. Реагенты, содержащие гидрокси- и карбокси-, или две гидроксигруппы в *орто*-положении друг к другу, взаимодействуют с титаном преимущественно в слабокислых растворах с образованием окрашенных комплексных соединений [2]. Для определения титана использован 2-гидрокси-5-хлортиофенол, 2-гидрокси-5-бромтиофенол и 2,6-дитиол-4-*трет*-бутилфенол [3-6].

Настоящая работа посвящена спектрофотометрическому исследованию разнолигандных комплексов (**РЛК**) титана с 2,6-дитиол-4-*трет*-бутилфенолом (**ДТБФ**) и гидрофобными аминами (**Ам**), а также определению их фотометрических характеристик.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты и растворы. Исходные растворы ($2{,}08\cdot10^{-2}$ М) Ti(IV) готовили следующим образом: 0,835 г чистого TiO_2, прокаленного при температуре 900°С сплавляли с 8 г $K_2S_2O_7$ в кварцевом тигле. Прозрачный плав охлаждали и растворяли в 150 мл горячего раствора H_2SO_4 (1:2). Раствор по охлаждении разбавляли серной кислотой в мерной колбе емкостью 500 мл [7]. Рабочие растворы с концентрацией 0,1 мг/мл получали разбавлением исходного раствора. В работе использовали 0,01 М раствор ДТБФ. Анилин (**Ан**), N-метиланилин (**мАн**) и N,N-диметиланилин (**дАн**) использовали в свежеперегнанном виде. В качестве экстрагента применен очищенный хлороформ. ДТБФ очищали переосаждением из этанольных растворов прибавлением воды и затем перегонкой. Постоянную ионную силу μ=0,1 поддерживали введением рассчитанного количества KCl. Для создания необходимой кислотности растворов применяли 0,1М раствор HCl.

Аппаратура. Оптическую плотность органической фазы измеряли на КФК-2 и СФ-26. Равновесное значение pH водной фазы измеряли на приборе И-120.2. со стеклянным электродом. ИК спектры снимали на спектрофотометре UR-20.

Методика. В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 0,1-0,8 мл, с интервалом 0,1 мл исходного раствора титана (IV), 2,4 мл 0,01М раствора ДТБФ и 1-1,2 мл Ам. Необходимое значение pH устанавливали добавлением 0,1М раствора HCl. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а водной фазы – до 20 мл дистиллированной водой. После полного расслаивания фаз, органический слой отделяли и измеряли его оптическую плотность при комнатной температуре на КФК-2 при 440 нм (l=0,5 см).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

ДТБФ с титаном(IV) образует окрашенный комплекс, нерастворимый в неполярных органических растворителях. Опыты по электромиграции в U-образной трубке и по анионному обмену на анионообменнике ЭДЭ-10 П показали анионный характер однороднолигандных комплексов. При изучении электромиграции данного комплекса, в U-образной трубке наблюдалось движение окрашенных в оранжевый цвет ионов к положительному полюсу. При определении знака заряда однороднолигандных комплексов методом ионообменной хроматографии анионообменник ЭДЭ-10 П полностью поглощает окрашенную часть раствора. На основании чего был сделан вывод о том, что окрашенный комплекс является анионом. При введении в систему гидрофобных аминов наблюдается экстракция анионного комплекса в органическую фазу в виде РЛК. Из гидрофобных аминов использованы анилин, N-метиланилин, N,N-диметиланилин. На основании полученных данных разработаны новые избирательные и высокочувствительные методики фотометрического определения микроколичеств титана в сталях различных марок.

Выбор экстрагента. Для экстракции РЛК испытаны неводные растворители: хлороформ, 1,2-дихлорэтан, четыреххлористый углерод, бензол, хлорбензол, толуол, ксилол, изобутанол, изопентанол и диэтиловый эфир. Экстрагируемость комплексов оценивали коэффициентом распределения и степенью экстракции. Наилучшими экстрагентами оказались хлороформ, дихлорэтан и четыреххлористый углерод. При однократной экстракции хлороформом извлекается 97,8-98,2% титана в виде РЛК. Дальнейшие исследования проводили с хлороформом. Содержание титана в органической фазе определяли фотометрически – тайроном после реэкстракции, а в водной – по разности.

Влияние pH водной фазы. Для образования и экстракции ионных ассоциатов оптимальным является pH 1,3-3,2. При pH $\geq 5{,}2$ экстракция ассоциатов практически не наблюдается, что, видимо, связано с понижением степени протонизации аминов. Зависимость оптической плотности от pH представлена на рис. 1. Наличие одного максимума оптической плотности в указанных пределах pH подтверждает предположение об образовании одного комплексного соединения.

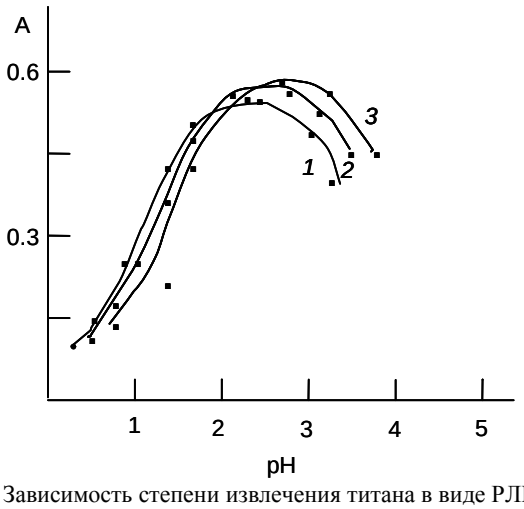


Рис. 1. Зависимость степени извлечения титана в виде РЛК от pH водной фазы. 1–Ti(IV)-ДТБФ-Ан, 2–Ti(IV)-ДТБФ-мАн, 3–Ti(IV)-ДТБФ-дАн; $C_{Ti}=4{,}16\cdot10^{-5}$ М, $C_{ДТБФ}=0{,}96\cdot10^{-3}$ М, $C_{Ам}$=0,25-0,28М, КФК-2, λ=440 нм, l=0,5 см

Fig. 1.The degree of extraction of titaniumin in form of different ligand complexes vs the pH of aqueous phase.A-Ti (IV)-An DTBF- 2-Ti (IV)-DTBF-mAn, 3-Ti (IV)-DTBF-dAn; C_{Ti} = $4.16\cdot10^{-5}$ M, C_{DTBF}= $0.96\cdot10^{-3}$ M, C_{Am}=0.25-0.28 M. KFK-2, λ= 440 nm, l = 0.5 sm

Влияние концентрации лигандов. РЛК титана образуются в присутствии большого избытка комплексообразующих реагентов. Оптимальным условием образования и экстракции этих соединений является $0{,}96\cdot10^{-3}$ моль/л и 0,25-0,28 моль/л концентрация ДТБФ и Ам соответственно.

Влияние времени выдерживания. РЛК титана с ДТБФ и Ам устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 20 минут. При слабом нагревании (до 30°С) окраска развивается мгновенно.

Спектры поглощения. Максимальный аналитический сигнал при комплексообразовании титана с ДТБФ и Ам наблюдается при 430-440 нм (рис. 2). ДТБФ максимально поглощает при 280 нм. Батохромный сдвиг составляет 150-160 нм. Контрастность реакций высока: исходные реагенты почти бесцветны, а комплексы – желтого цвета. Молярные коэффициенты поглощения колеблются в интервале $\varepsilon=(2{,}6–2{,}8)\cdot10^4$.

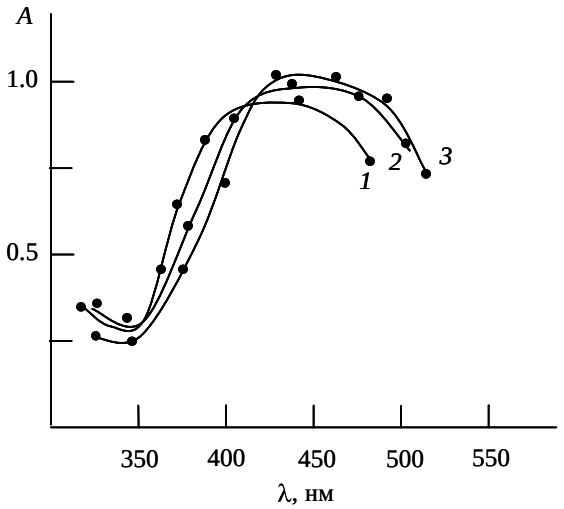


Рис. 2. Светопоглощение РЛК титана с 2,6-дитиол-4-*трет*-бутилфенолом и гидрофобными аминами. 1–Ti (IV)–ДТБФ-Ан, 2–Ti(IV)-ДТБФ-мАн и 3–Ti(IV)-ДТБФ-дАн, $C_{Ti}=4{,}16\cdot10^{-5}$ М, $C_{ДТБФ}=0{,}96\cdot10^{-3}$ М, $C_{Ам}=0{,}25$-$0{,}28$ М; СФ-26, l=1 см

Fig. 2. Light absorption of different ligand complexes of titanium with 2,6-dithiol-4-hydro-tertbutylphenol and hydrophobic amines.1-Ti(IV)- DTBF-An, 2-Ti (IV)-DTBF-mAn and 3-Ti(IV)-DTBF-dAn, $C_{Ti} = 4.16\cdot10^{-5}$ M,$C_{DTBF}= 0.96\cdot10^{-3}$ M, $C_{Am}=0.25$-0.28 M; SF-26, l = 1 sm

Состав и строение комплексов. Стехиометрию исследуемых комплексов устанавливали методами сдвига равновесия и относительного выхода [8]. Приведенные на рис 3 данные показывают, что в составе РЛК на один моль металла приходятся по два моля ДТБФ и Ам. Методом Назаренко было установлено, что комплексообразующей формой титана является TiO^{2+} [9, 10]. При этом число протонов, вытесняемых им из одной молекулы ДТБФ, оказалось равным 2.

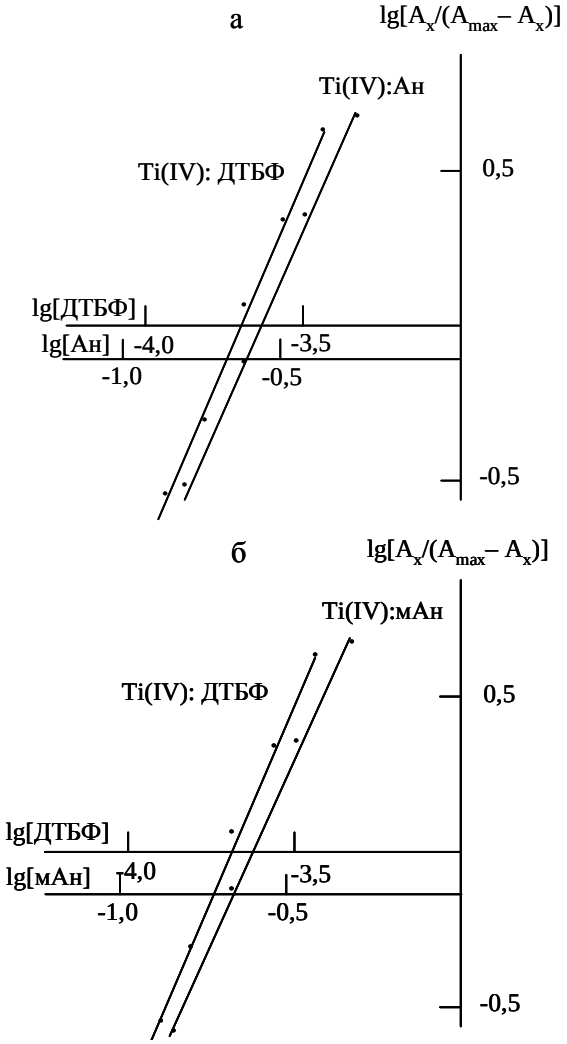


Рис. 3. Определение соотношения компонентов методом сдвига равновесия для - Ti (IV)-ДТБФ- Ан (а) и Ti (IV)-ДТБФ- мАн (б); $C_{Ti}=4{,}16\cdot10^{-5}$ М, СФ-26, λ=440 нм, l=1 см

Fig. 3.Determination of the ratio of components by equilibrium shift method– Ti(IV)-DTBF-An (a) and Ti (IV)-DTBF-mAn (б); $C_{Ti} = 4.16\cdot10^{-5}$ M, SF-26, λ=440 nm, l = 1 sm

В ИК спектрах комплекса в области 780-810 $см^{-1}$ появляется интенсивная полоса поглощения, обусловленная валентным колебанием группы $[Ti=O]^{2+}$. Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 $см^{-1}$, наблюдаемое в спектре ДТБФ и появление в спектрах комплекса двух полос поглощения, одна из которых смещена в сторону меньших частот, говорит о том, что один из SH-групп участвует в образовании комплекса. Наблюдаемое уменьшение интенсивности полосы поглощения в области 3200-3600 $см^{-1}$ с максимумом при 3460 $см^{-1}$и появление широкой полосы в области 3050-3180 $см^{-1}$ показывает, что ОН-группа принимает участие в образовании координационной связи в ионизированном состоянии. Обнаружение полос поглощения при 1380 $см^{-1}$

указывает на наличие протонированного анилина [11, 12].

Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме (ϒ=1,05-1,08) [13].

Механизм образования РЛК можно представить следующим образом. Ионы титана при взаимодействии с двумя молекулами ДТБФ образуют двухзарядный анионный комплекс, который экстрагируется с двумя молекулами протонированного Ам. Состав экстрагируемых комплексов можно представить формулой $[TiO(RH)_2](AmH)_2$.

Можно предположить, что при комплексообразовании происходят процессы:

$$TiO^{2+} + 2H_3R \Leftrightarrow [TiO(RH)_2]^{2-} + 4H^+ \quad (1)$$

$$[TiO(RH)_2]^{2-} + 2AmH^+ \Leftrightarrow [TiO(RH)_2](AmH)_2 \quad (2)$$

Константа равновесия реакции равна

$$K = \frac{[TiO(RH)_2(AmH)_2]_o}{[TiO(RH)_2^{2-}]_в [AmH^+]_в^2}. \quad (3)$$

Поскольку коэффициент распределения (D) равен

$$D = \frac{[TiO(RH)_2](AmH)_{2\,o}}{[TiO(RH)_2]^{2-}_в}, \quad (4)$$

то

$$K = \frac{D}{[AmH^+]_в^2}. \quad (5)$$

Прологарифмировав последнее выражение, получим

$$\lg K = \lg D - 2\lg [AmH^+]_в \quad (6)$$

Величины K, вычисленные по формуле (6) для комплексов $[TiO(RH)_2]AnH_2$ $[TiO(RH)_2]mAnH_2$ и $[TiO(RH)_2]dAnH_2$ равны 5,6; 5,8 и 5,9 соответственно.

Таблица 1

Основные спектрофотометрические характеристики РЛК Ti (IV) с ДТБФ и АФ

Table 1. The main spectrophotometric characteristics of different ligand complexes of Ti(IV) with DTBF and AF

Соединение	pH	λ, нм	Контрастность, нм	$\varepsilon \cdot 10^{-4}$	Область подчинения закону Бера, мкг/мл
$TiO(ДТБФ)_2(AnH_2)$	1,3-2,8	430	150	2,6	0,05-10
$TiO(ДТБФ)_2(mAnH_2)$	1,4-3,0	435	155	2,7	0,05-12
$TiO(ДТБФ)_2(dAnH_2)$	1,5-3,2	440	160	2,8	0,1-12

Экстракты ионных ассоциатов титана подчиняются основному закону светопоглощения при концентрациях 0,6-15 мкг/см^3. Уравнение градуировочных графиков: $y = 0{,}014 + 0{,}01x$, $y = 0{,}016 + 0{,}0108x$ и $y = 0{,}014 + 0{,}011x$ соответственно для комплексов $[TiO(DTBF)_2](AnH)_2$, $[TiO(DTBF)_2](mAnH)_2$, $[TiO(DTBF)_2](dAnH)_2$ Предел фотометрического обнаружения титана в виде ионных ассоциатов рассчитывали по уравнению [14]. Предел обнаружения титана в виде $[TiO(DTBF)_2](AnH)_2$ составляет 0,014; $[TiO(DTBF)_2](mAnH)_2$ – 0,011; $[TiO(DTBF)_2]$ $(dAnH)_2$ – 0,015 мкг/мл.

В табл. 1 приведены основные спектрофотометрические характеристики методики определения титана.

Влияние посторонних ионов. Для оценки применимости экстрактов РЛК для разделения и определения титана изучено мешающее влияние посторонних ионов. Избирательность спектрофотометрического определения титана в виде изученных РЛК представлена в табл. 2. Установлено, что большие количества щелочных, щелочноземельных элементов, РЗЭ, F^-, Cl^-, Br^-, SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, $C_2O_4^{2-}$, не мешают определению титана. Не мешают также небольшие количества тартрат-, хлорид-, сульфат- и молибдат-ионов. Мешают нитрит-, нитрат-, фторид- и оксалат-ионы. Мешающее влияние Fe(III) устраняли тиогликолевой кислотой, V(IV)– аскорбиновой кислотой, Cu(II) – тиомочевиной, а Mo(VI) и Nb(V) – фосфат-ионом.

Таблица 2

Влияние посторонних ионов на определение титана (IV) в виде РЛК с ДТБФ и Ам (введено 30,0 мкг Ti (IV))

***Table 2.* Effect of extraneous ions on the determination of titanium (IV) in the form of different ligand complexes with DTBF and amines (30.0 mg of Ti(IV) was introduced)**

Ион	Мольный избыток иона	Маскирующий реагент	Найдено V, мкг	S_r
Co(II)	220		30,0	0,03
Ni(II)	220		30,2	0,03
Al(III)	220		29,8	0,04
Fe(II)	300		29,6	0,04
Fe(III)	80	Тиогликолевая кислота	30,2	0,04
Cd(II)	210		30,2	0,03
Zr(IV)	75	Ортофосфат натрия	30,5	0,05
Cu(II)	80	Тиомочевина	29,8	0,05
V(IV)	80	Цианид калия	29,6	0,05
W(VI)	25	Ортофосфат натрия	29,8	0,04
Mo(VI)	5	Ортофосфат натрия	30,3	0,05
Cr(III)	350		30,2	0,02
Nb(V)	75		30,2	0,06
Ta(V)	75	-	30,2	0,05

В табл. 3 приведены данные, позволяющие сравнить аналитические характеристики методик определения титана (IV) с уже известными [9, 10] методиками.

Таблица 3

Сравнительные характеристики методик определения титана (IV)
***Table 3.* Comparative characteristics of methods for determination of titanium(IV)**

Реагент	pH	Растворитель	λ, нм	$\varepsilon\cdot10^{-4}$	Область подчинения закону Бера (мкг/мл)	Отношение Me:R:Am
Тайрон + трибутиламин	4,0-5,5	Хлороформ	380	1,5	-	1:3:5
Хромотроповая кислота + трибутиламин	4,5-5,0	Хлороформ	425	2,7	-	1:2:4
ДТБФ + Ан	1,8-3,6	Хлороформ	445	3,0	0,05-10	1:2:2
ДТБФ+мАн	1,8-3,4	Хлороформ	450	3,2	0,1-12	1:2:2

По основным спектрофотометрическим характеристикам предложенные методики превосходят существующие.

Определение титана в техническом металлическом алюминии. Металлический алюминий содержит (%): Ti – $2{,}4\cdot10^{-2}$, Zr – $1{,}5\cdot10^{-2}$, Cu – $2{,}9\cdot10^{-2}$, Pb – $3{,}7\cdot10^{-2}$, As – $4{,}9\cdot10^{-3}$, Si – 0,19, Fe – 0,31, Zn – $6{,}5\cdot10^{-2}$, Ni – $9{,}1\cdot10^{-3}$, Mg – $2{,}2\cdot10^{-3}$, Mn – $1{,}3\cdot10^{-2}$.

Навеску металлического алюминия (0,5-1 г) растворяли при нагревании в 20 мл HCl (1:1). Раствор переносили в мерную колбу емкостью 25 мл и доводили объем до метки дистиллированной водой. Аликвотную часть (1 мл) помещали в делительную воронку и определяли титан по разработанным методикам. Результаты определения представлены в табл.4.

Определение титана в искусственной смеси, содержащей титан, ванадий, алюминий и железо. К раствору, содержащему 0,02 мг титана, по 1 мг ванадия и железа и 2 мг алюминия прибавляли 2,5 мл 0,01 М раствора ДТБФ и по каплям вводили HCl (1:1) до разрушения комплексов железа и ванадия с ДТБФ (исчезновение синефиолетовой окраски) добавляли 1,0-1,2 мл Ам и определяли титан по разработанным методикам. Разработанные методики определения содержания титана в металлическом алюминии и искусственной смеси контролировали широко применяемыми методами [9, 10]. Результаты определения представлены в табл. 5.

Как видно из таблицы, результаты определения титана в стали свидетельствуют о достаточной надежности предлагаемых методик.

Таблица 4

Результаты определения титана в металлическом алюминии (n=3, p=0,95)
***Table 4.* Results of the determination of titanium in the metal aluminum (n=3, p=0.95)**

Метод	$\bar{X}$, %	$S_{\bar{x}}$	S_r	$\varepsilon_{0,95}$	$\frac{\varepsilon}{\bar{X}}100$
Тайрон+трибутиламин	$(2{,}36\pm0{,}32)\cdot10^{-2}$	0,000094	0,005	0,000058	0,28
Хромотроповая кислота + трибутиламин	$(2{,}38\pm0{,}26)\cdot10^{-2}$	0,000096	0,005	0,000062	0.29
ДТБФ+Ан	$(2{,}45\pm0{,}28)\cdot10^{-2}$	0,000073	0,003	0,000055	0,23
ДТБФ+мАн	$(2{,}44\pm0{,}34)\cdot10^{-2}$	0,000097	0,004	0,000074	0,30
ДТБФ+дАн	$(2{,}36\pm0{,}32)\cdot10^{-2}$	0,000094	0,004	0,000071	0,30

Таблица 5

Результаты определения титана в искусственной смеси (0,5% Ti). n=3; p=0,95
***Table 5.* Results of the determination of titanium in artificial mixture (0.5% Ti). n=3; p=0.95)**

Метод	$\bar{X}$, %	$S_{\bar{x}}$	S_r	$\varepsilon_{0,95}$	$\frac{\varepsilon}{\bar{X}}100$
Тайрон + трибутиламин	0,53	0,00212	0,0016	0,004	0,304
ДТБФ + $АФ_1$	0,52	0,00156	00012	0003	0,228
ДТБФ + $АФ_2$	0,52	0,00156	0,0012	0,003	0,228
ДТБФ + $АФ_3$	0,51	0,00102	000077	0,002	0,130

ЛИТЕРАТУРА

1. **Марченко З.** Фотометрическое определение элементов. М.: Мир. 1973. С.128;
Marchenko Z. Photometric determination of elements. M.: Mir. 1973. P. 128. (in Russian).
2. **Булгакова А.М., Залюбовская Н.Я.** Практическое руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия. 1966. С. 133;
Bulgakova A.M., Zaluybovskaya N.Ya. Practical guidance on analytical chemistry of rare elements. M.: Khimiya. 1966. P.133 (in Russian).

3. **Кулиев К.А., Вердизаде Н.А., Абаскулиева У.Б. //** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 10. С. 31-35;
Kuliev K.A., Verdizade N.A., Abaskulieva U.B. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 10. C. 31-35 (in Russian).
4. **Вердизаде Н.А.,Залов А.З., Кулиев К.А., Абаскулиева У.Б., Ибрагимов Г.И.** // Тезисы докладов Всероссийск. конф. «Химический анализ». М. ИОНХ. 2008. С. 97;
Verdizade N.A., Zalov A.Z., Kuliev K.A., Abaskulieva U.B., Ibragimov G.I. // Theses of presentations of All-Russian Conf. "Khimicheskiy analysis". M. IONKX. 2008. P. 97 (in Russian).
5. **Вердизаде Н.А., Магеррамов А.М., Залов А.З., Абаскулиева У.Б., Ибрагимов Г.И.** // Тез. докл. межд. конференции «Экстракция органических соединений». Воронеж. 2010. С. 174;
Verdizade N.A., Magerramov A.M., Zalov A.Z., Abaskulieva U.B., Ibragimov G.I. // Theses of presentations of Int. Conf. "Exstraktsiya organicheskikh coedineniy". Voronezh. 2010. P. 174 (in Russian).
6. **Вердизаде Н.А., Магеррамов А.М., Кулиев К.А., Абаскулиева У.Б., Искендеров М.Г.** // Тез. докл. Межд. конференции «Экстракция органических соединений». Воронеж. 2010. С.175;
Verdizade N.A., Magerramov A.M., Kuliev K.A., Abaskulieva U.B., IskenderovM.G. // Theses of presentations of Int. Conf. "Exstraktsiya organicheskikh coedi-neniy". Voronezh. 2010. P. 175 (in Russian).
7. **Коростелев П.Т.** Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР. 1961. С. 201;
Korostelev P.T. Preparing solutions for chemical-analytical works. M.: Izd-vo AN SSSR. 1961. P. 201 (in Russian).
8. **Булатов М.И., Калинкин И.П.** Практическое руководство по фотоколориметрическим и спектрофотометрическим методам анализа. М.-Л.: Химия. 1972. С.190;
Bulatov M.I., Kalinkin I.P. Practical guidance on photocolorimetric and spectrophotometric methods of analysis. M.-L.: Khimiya. 1972. P.190 (in Russian).
9. **Назаренко В.А., Бирюк Е.А.** // Журн. аналит. химии.1967. Т.12. №2. С. 463;
Nazarenko B.A., Biryuk E.A. // Zhurn. Analit. Khimii. 1967. V. 12. N 2. P.463 (in Russian).
10. **Назаренко В.А.** // Тр. комис.по аналит. химии АН СССР. М.: Наука. 1969.Т.17. С.22;
Nazarenko B.A. // Tr. Komis. po analit. Khimii AN SSSR. M.: Nauka. 1969. V. 17. P. 22 (in Russian).
11. **Нокомато К.** ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений.М.: Мир. 1991. 351 с.;
Nokomato K. IR-spectra and Raman spectra of inorganic and complex compounds. M.: Mir. 1991. 351 p. (in Russian).
12. **Беллами Л.** Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Мир. 1963. 444 с.;
Bellami L. IR-spectra of complex molecules. M.: Mir. 1963. 444 p. (in Russian).
13. **Ахмедли М.К., Клыгин А.Е., Иванова Л.И., Баширов Э.А.** // Журн. неорган. химии. 1974. Т. 19. № 8. С. 2007;
Akhmedli M.K., Klygin A.E., Ivanova L.I., Bashirov E.A. // Zhurn. Neorgan. Khimii. 1974. V. 19. N 8. P. 2007 (in Russian).
14. **Алексовский В.Б., Бардин В.В., Булатов Н.И.** Физико-химические методы анализа. Л.: Химия. 1988. 376 с.;
Aleksovskiy V.B., Bardin V.V., Bulatov N.I. Physical-chemical methods of analysis. L.: Khimiya. 1988. 376 p. (in Russian).

УДК 544.015.32

А.А. Муковнин, В.М. Таланов

О ФАЗОВОЙ ДИАГРАММЕ СИСТЕМЫ $MnTi_{2-x}V_xO_4$

(Южно-Российский государственный технический университет)
e-mail: forever_young@inbox.ru, valtalanov@mail.ru

В рамках феноменологической теории фазовых переходов второго рода для термодинамического потенциала, инвариантного относительно группы преобразований C_{3V} (3m), получены условия распада тетракритической точки, подробно рассмотрена фазовая диаграмма с таким распадом, соответствующая экспериментально полученной диаграмме системы $MnTi_{2-x}V_xO_4$. Сформулированы условия возникновения трикритических и тройных точек, приведены уравнения для расчета их координат.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, фазовый переход, мультикритическая точка, трикритическая точка, тройная точка

В рамках теории фазовых превращений второго рода и первого рода, «близкого» ко второму, прогнозируется существование на фазовых диаграммах так называемых особых «N-фазных точек». Эти точки принципиально отличны от многофазных точек на обычных фазовых диаграммах, изучаемых в рамках термодинамики Гиббса, аномальным характером поведения физических свойств веществ в их окрестности. В своих работах [1-3] Л.Д. Ландау впервые привел дву-

мерные фазовые диаграммы, на которых в плоскости двух управляющих параметров (температуры, давления, концентраций компонентов и т.д.) в окрестности особой точки соприкасаются N фаз, где $N > 3$, при этом «нарушается» правило фаз Гиббса. Эти результаты Л.Д. Ландау впоследствии были воспроизведены во многих фундаментальных теоретических расчетах при анализе различных типов термодинамических потенциалов (см., например, обзоры [4-7]) и было установлено, что эти особые «N-фазные» точки в терминах классической термодинамики Гиббса являются мультикритическими точками.

Мультикритические точки в теоретических расчетах получаются при строго определенных соотношениях между коэффициентами модельного термодинамического потенциала Ландау. При нарушении этих соотношений происходит их распад, сопровождающийся трансформацией фазовой диаграммы в обычные, изучаемые классической термодинамикой, фазовые диаграммы [7–12]. Поэтому можно предположить, что диаграммы Ландау являются своеобразными метадиаграммами, из которых проистекает все многообразие фазовых диаграмм. Впервые явление распада мультикритической точки отмечено при изучении термодинамического потенциала, инвариантного относительно группы преобразований 3m (C_{3v}) [7]. Потенциал с такой симметрией описывает фазовые превращения в интерметаллидах, пероксидах, шпинелях, гранатах и т.д.

В данном сообщении мы будем проводить анализ распада мультикритической (тетракритической) точки для случая шестой степени потенциала Ф по компонентам параметра порядка: $\Phi = \alpha_1 I_1 + \alpha_2 I_1^2 + \alpha_3 I_1^3 + \beta_1 I_2 + I_2^2 + \delta_1 I_1 I_2$, где I_1 и I_2 – инварианты, составленные из двух компонент η_1 и η_2 параметра порядка: $I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2$, $I_2 = \eta_1^3 - 3\eta_1\eta_2^2$.

Примером системы, описывающейся таким модельным потенциалом, является система $MnTi_{2-x}V_xO_4$. Фазовая диаграмма, построенная в координатах «$T - x$» и соответствующая распаду мультикритической точки, приведена для этой системы в [13]. Коэффициенты разложения потенциала α_1 и β не особым образом зависят от термодинамических параметров T и x, являясь их линейными функциями. В данном случае можно считать, что $\alpha_1 = A(T - T_{кр})$ и $\beta_1 = B(x - x_{кр})$, где $T_{кр}$ и $x_{кр}$ – значения температуры и состава, соответствующие мультикритической точке. Кроме того, будем считать, что коэффициент $\delta_1 = 0$, т.к. тройные точки на диаграмме отвечают одной и той же температуре.

Система необходимых условий минимума функции $\Phi = f(\eta_1, \eta_2)$ имеет вид:

$$\begin{cases} \dfrac{\partial\Phi}{\partial\eta_1} = 2\eta_1\Phi_1 + 3(\eta_1^2 - \eta_2^2)\Phi_2 = 0, \\ \dfrac{\partial\Phi}{\partial\eta_2} = 2\eta_2\Phi_1 - 6\eta_1\eta_2\Phi_2 = 0, \end{cases} \quad (1)$$

где $\Phi_1 \equiv \dfrac{\partial\Phi}{\partial I_1} = \alpha_1 + 2\alpha_2 I_1 + 3\alpha_3 I_1^2$, $\Phi_2 \equiv \dfrac{\partial\Phi}{\partial I_2} = \beta_1 + 2I_2$.

Возможны следующие симметрично неэквивалентные типы решений системы (1) и соответствующие им типы фаз [7]:

1. $\eta_1 = \eta_2 = 0$ – высокосимметричная фаза (I).
2. $\eta_1 = -2\Phi_1/3\Phi_2 \neq 0$, $\eta_2 = 0$ – однопараметрические фазы, причем возможны два случая: $\eta_1 < 0$ (фаза II) и $\eta_1 > 0$ (фаза III);
3. $\Phi_1 = \Phi_2 = 0$ – двухпараметрическая фаза (IV).

Первая компонента параметра порядка однопараметрической фазы должна удовлетворять уравнению

$$6(\alpha_3 + 1)\eta_1^4 + 4\alpha_2\eta_1^2 + 3\beta_1\eta_1 + 2\alpha_1 = 0.$$

Можно показать, что для симметричной фазы I условия термодинамической устойчивости, т.е. достаточные условия минимума функции $\Phi = f(\eta_1, \eta_2)$, сводятся к неравенству $\alpha_1 > 0$, а для однопараметрических фаз – к системе неравенств

$$\begin{cases} \eta_1 \cdot \left[24(\alpha_3 + 1)\eta_1^3 + 8\alpha_2\eta_1 + 3\beta_1\right] > 0, \\ \eta_1 \cdot \left[2\eta_1^3 + \beta_1\right] < 0. \end{cases}$$

В случае двухпараметрической фазы $\Phi_1 = \Phi_2 = 0$, т.е. имеем:

$$\begin{cases} \alpha_1 + 2\alpha_2 I_1 + 3\alpha_3 I_1^2 = 0, \\ \beta_1 + 2I_2 = 0, \end{cases}$$

откуда

$$I_1 = \frac{-\alpha_2 + \sqrt{\tau}}{3\alpha_3}, \qquad I_2 = -\frac{\beta_1}{2} \quad (2)$$

(решение для I_1 со знаком «–» перед корнем не может соответствовать устойчивой фазе). В (2) введено обозначение

$$\tau = \alpha_2^2 - 3\alpha_1\alpha_3.$$

Можно показать, что для существования фазы IV необходимо и достаточно выполнения условий $\tau > 0$, $I_1 > 0$ и $\theta \equiv I_1^3 - I_2^2 > 0$. Этим трем условиям соответствует совокупность линий на фазовой диаграмме в координатах «$\alpha_1 - \beta_1$», ограничивающих область существования фазы IV, а именно:

1) прямая $\tau = 0$, определяемая уравнением

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_2^2}{3\alpha_3};$$

2) прямая $I_1 = 0$, совпадающая с осью абсцисс: $\alpha_1 = 0$. Эта прямая может быть на диаграмме только при $\alpha_2 > 0$, т.к. в противном случае величина I_1 всюду на диаграмме положительна при $\alpha_3 > 0$ и отрицательна при $\alpha_3 < 0$ (если, конечно, выполнено условие $\tau > 0$);

3) симметричная относительно оси $\beta_1 = 0$ кривая $\theta = 0$, определяемая уравнением

$$\alpha_1 = -\left(\frac{\beta_1}{2}\right)^{2/3} \cdot \left[\left(\frac{\beta_1}{2}\right)^{2/3} \cdot 3\alpha_3 + 2\alpha_2\right]. \quad (3)$$

Последнее применимо только при значениях β_1, удовлетворяющих условию

$$3\alpha_3 \cdot \left(\frac{\beta_1}{2}\right)^{2/3} + \alpha_2 \geq 0, \quad (4)$$

причем можно показать, что это требование соответствует обрыву ветвей кривой $\theta = 0$ на прямой $\tau = 0$.

Если $\alpha_2 > 0$ и $\alpha_3 > 0$, то условие (4) оказывается выполненным для любого β_1, поэтому кривая $\theta = 0$ непрерывна. При $\beta_1 = 0$ из (3) имеем $\alpha_1 = 0$, так что ветви этой кривой в данном случае сходятся в тетракритической точке $\alpha_1 = \beta_1 = 0$ (рис. 1; здесь и далее диаграммы рассчитаны на ЭВМ, сплошными линиями обозначены границы устойчивости фаз и линии фазовых переходов второго рода, пунктиром – линии фазовых переходов первого рода в многофазных областях). Если $\alpha_2 > 0$ и $\alpha_3 < 0$, то область двухпараметрической фазы оказывается дополнительно ограниченной снизу прямой $\tau = 0$.

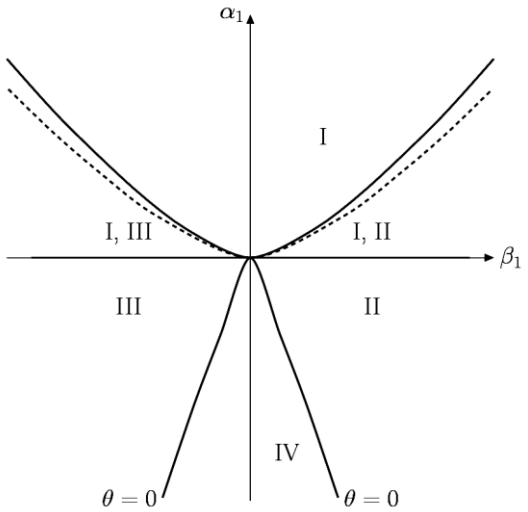


Рис. 1. Фазовая диаграмма с тетракритической точкой
Fig. 1. The phase diagram with a tetracritical point

Если $\alpha_2 < 0$ и $\alpha_3 < 0$, то условие (4) не может быть выполнено ни при каких β_1; величина I_1, определяемая соотношением (2), при такой комбинации знаков не может быть положительной, и, значит, двухпараметрической фазы в этом случае существовать не может.

Наконец, если $\alpha_2 < 0$ и $\alpha_3 > 0$, то фаза IV существует, но при достаточно малых по модулю β_1 условие (4) перестает выполняться, и ветви кривой $\theta = 0$ обрываются на прямой $\tau = 0$ в двух различных точках, т.е. происходит распад тетракритической точки. Указанное сочетание знаков α_2 и α_3 и является необходимым и достаточным условием такого распада.

Координаты точек обрыва кривой $\theta = 0$ на прямой $\tau = 0$ определяются выражениями

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_2^2}{3\alpha_3}, \qquad \beta_1 = \pm 2\left(-\frac{\alpha_2}{3\alpha_3}\right)^{3/2}.$$

На рис. 2 показан общий вид диаграммы с распадом мультикритической точки, а на рис. 3 – окрестность точки $\alpha_1 = \beta_1 = 0$ на диаграмме для случая $0 < \alpha_3 < 1$. Т.к. фаза IV оказывается устойчивой при $\alpha_1 > 0$, то на диаграмме имеется двухфазная область «I + IV», а в ней – линия фазового перехода первого рода. Видны также две симметрично расположенные трехфазные области – «I + II + IV» и «I + III + IV», а в них – соответствующие тройные точки T_1 и T_2. Точки K_1 и K_2, соответствующие обрыву кривой $\theta = 0$ на прямой $\tau = 0$ и расположенные на границах трехфазных областей, являются здесь трикритическими – в них происходит переход от первородного превращения между одно- и двухпараметрической фазами к второродному. Линии перехода первого рода между симметричной и однопараметрическими фазами расположены, как и в случае диаграммы без распада (рис. 1), симметрично относительно оси ординат. Без вывода приведем уравнение, которым описываются эти кривые:

$$\beta_1 = \pm\frac{2\alpha_2 t + 4\alpha_1}{3\sqrt{t}}, \quad (5)$$

где $t = \dfrac{\sqrt{\lambda} - \alpha_2}{6\ \alpha_3 + 1}$, $\lambda = \alpha_2^2 + 12\alpha_1\ \alpha_3 + 1$.

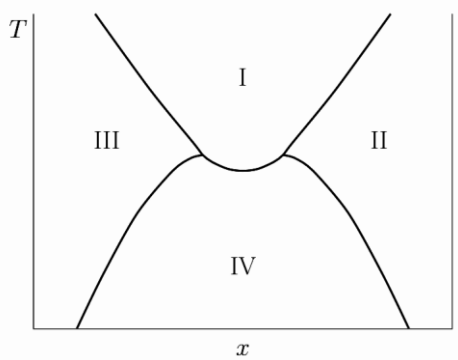


Рис. 2. Фазовая диаграмма с распадом тетракритической точки
Fig. 2. The phase diagram with destroy of tetracritical point

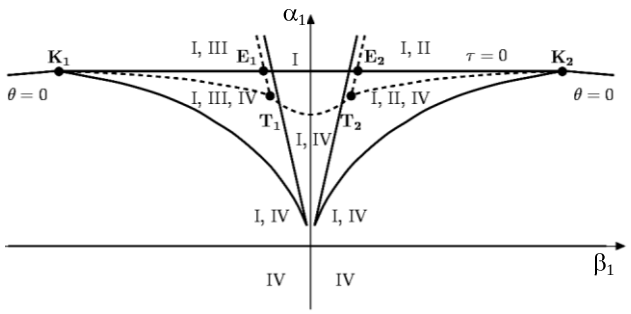


Рис. 3. Распад тетракритической точки при $0<\alpha_3<1$: окрестность точки $\alpha_1=\beta_1=0$

Fig. 3. Destroy of tetracritical point for $0<\alpha_3<1$: a vicinity of point $\alpha_1=\beta_1=0$

По виду рис. 3 можно предположить, что если отношение абсциссы точки пересечения линии равновесия (5) между симметричной фазой и однопараметрической фазой III (II) с прямой $\tau = 0$ [т.е. точки E_1 (E_2)] к абсциссе точки K_1 (K_2) окажется больше единицы, то эта линия равновесия не пройдет через трехфазную область, и тройной точки в этом случае образоваться не может. Можно показать, что это отношение зависит только от α_3 и не превышает единицы при условии $0 < \alpha_3 < 1$. Предельный случай $\alpha_3 = 1$ соответствует совпадению трикритической и тройной точек, а картина для случая $\alpha_3 > 1$ показана на рис. 4 – здесь линия равновесия между фазами I и II не проходит через трехфазную область, превращение между фазами II и IV всюду имеет характер перехода второго рода, так что точка K_2 не является трикритической, а точка T_2 не является тройной, ибо не принадлежит трехфазной области, а расположена в месте пересечения кривых переходов первого рода «I – II» и «I – IV» с линией перехода второго рода «II – IV».

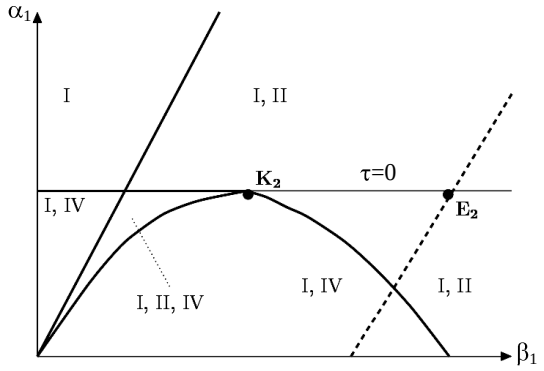


Рис. 4. Распад тетракритической точки при $\alpha_3<1$: окрестность трёхфазной области «I + II + IV»

Fig. 4. Destroy of tetracritical point for $\alpha_3<1$: a vicinity of three-phase area «I + II + IV»

Аналитическое определение координат тройных точек представляет собой сложную задачу. Укажем без вывода, что их общая ордината находится из соотношения

$$\alpha_1 = \frac{\alpha_2^2}{6\alpha_3}\cdot\left\{\cos\left[\frac{1}{3}\cdot\arccos\left(-\frac{\alpha_3^2-6\alpha_3+1}{\alpha_3+1^{\ 2}}\right)\right]+1\right\},$$

а абсциссы (отличающиеся только знаком) легко определить, подставив найденную ординату в уравнение (5).

Представленная на рис. 2 фазовая диаграмма происходит от «материнской» диаграммы (рис. 1). В качестве примеров других веществ, подтверждающих полученные результаты, укажем, что «материнская» диаграмма реализуется, например, в шпинельных твердых растворах $Fe_{1+x}Cr_{2+x}O_4$ [14], $Cu_{1-x}Ni_xCr_2O_4$ [15], а производная от нее «дочерняя» диаграмма с распадом мультикритической точки – в твердых растворах $Fe^{2+}Fe^{3+}{}_xCr_{2-x}O_4$ [16], $Fe_{1+x}V_{2-x}O_4$ [17].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ландау Л.Д.** Собрание трудов. М.: Наука. 1969. Т. 1. С. 234-252;
   Landau L.D. Collection of works. M.: Nauka. 1969. V. 1. P. 234-252 (in Russian).
2. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Статистическая физика. М.: Наука. 1976. 584 с.;
   Landau L.D., Lifshits E.M. Statistical physics. M.: Nauka. 1876. 584 p. (in Russian).
3. **Гуфан Ю.М., Сахненко В.П.** // ЖЭТФ. 1975. Т. 69. С. 1428-1438;
   Gufan Yu.M., Sakhnenko V.P. // JETF. 1975. V. 69. P. 1428-1438 (in Russian).
4. **Гуфан Ю.М.** Структурные фазовые переходы. М.: Наука. 1982. 304 с.;
   Gufan Yu.M. Structural phase transitions. M.: Nauka. 1982. P. 304 (in Russian).
5. **Toledano J.-C., Toledano P.** The Landau Theory of Phase Transitions. WorldScientific, 1987. P. 451.
6. **Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н.** Фазовые переходы и симметрия кристаллов. М.: Наука. 1984. 248 с.;
   Izyumov Ya.A., Syromyatnikov V.N. Phase transitions and symmetry of crystals. M.: Nauka. 1984. 284 p. (in Russian).
7. **Сахненко В.П., Таланов В.М.** // Физ. тв. тела. 1979. Т. 21. В. 8. С.2435-2444;
   Sakhnenko V.P., Talanov V.M. // Phys. Tv. Tela. 1979. V. 21. N 5. P. 2435-2444 (in Russian).
8. **Таланов В.М., Сенюшкин П.Б., Федий В.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36 Вып. 12. Р. 44-47;
   Talanov V.M., Senyushkin P.B., Fediiy V.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1993. V. 36 N 12. P. 44-47 (in Russian).
9. **Таланов В.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36 Вып. 11. С. 110-113;
   Talanov V.M. //. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1993. V. 36 N 11. P. 110-113 (in Russian).
10. **Таланов В.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1995. Т. 38 Вып. 7-9. С. 75-78;
    Talanov V.M. //. Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1995. V. 38 N 7-9. P. 75-78 (in Russian).
11. **Таланов В.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. Вып. 5. С. 23-24;

Talanov V.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1998. V. 41. N 6. P. 23-24 (in Russian).
12. **Таланов В.М., Федий В.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. Вып. 6. С. 91-93;
Talanov V.M., Fedij V.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1998. V. 41. N 6. P. 91-93 (in Russian).
13. **Sonehara T., Kato K., Osaka K., Takata M., Katsufuji T.** // Phys. Rev. 2006. B. 74. P. 104424-1 – 104424-7.
14. **Kose K., Iida S.** // J. Appl. Phys. 1984. V. 55. N 6. P. 2321-2323.
15. **Kino Y., Miyahara S.** // J. Phys. Soc. Japan. 1966. V. 21. P. 2732.
16. **Levinstein H.J., Robbins M., Capio.** // Mat. Res. Bull.1972. V. 7. P. 27-34.
17. **Riedel E., Kahler J., Pfeil N.** // Z. Naturforsch. 1989. V. 44b. P. 1427-1437.

Кафедра общей и неорганической химии

УДК 544. 636.23

А.С. Солодов, М.С. Солодов, С. И. Карпов

ЭФФЕКТ ВТЯГИВАНИЯ ПРОТИВОИОНОВ ПРИ АДСОРБЦИИ НА ЭЛЕКТРОДЕ ОРГАНИЧЕСКИХ КАТИОНОВ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: solodow.m@yandex.ru, solodov2010@gmail.com

В рамках модели Алексеева – Попова – Колотыркина, дополненной изотермой Фрумкина, рассмотрено влияние втягивания противоионов в плотную часть двойного электрического слоя на форму кривых дифференциальной емкости при адсорбции на электроде органических катионов. Показано, что учет эффекта втягивания, наряду с несимметричностью электролита фона, при модельных расчетах существенно улучшает количественное согласие с экспериментальными данными.

Ключевые слова: модель, адсорбция, кривая дифференциальной емкости, двойной электрический слой, втягивание противоионов

При электроосаждении металлов в гальванотехнике для получения качественных компактных осадков в электролит вводят поверхностно-активные органические вещества. Влияние этих веществ связано с их адсорбцией на поверхности электрода и оказывается различным в зависимости от природы осаждаемого металла и состава электролита [1]. В связи с чем представляет интерес изучение процесса адсорбции органических веществ на электроде.

В [2-4] была разработана модель и предложена методика расчета кривых дифференциальной емкости (*C,E*-кривых) при адсорбции на электроде органических катионов. Модель позволила удовлетворительно описать и интерпретировать основные закономерности, наблюдаемые при адсорбции на ртутном электроде катионов тетрабутиламмония (ТБА). Однако количественного согласия между экспериментом и расчетом по модели достичь не удалось. Учет несимметричности электролита фона при модельных расчетах [5] позволил существенно улучшить количественное согласие с экспериментальными данными. Однако для полного количественного согласия расчета и опыта необходима дальнейшая работа по уточнению модели. Одной из возможных причин количественной неадекватности модели является игнорирование последней эффекта втягивания противоионов в плотную часть двойного слоя. Представление о втягивании противоионов в плотный слой было привлечено в работе [6] для объяснения аномального вида изотерм адсорбции в области перезарядки поверхности, экспериментально обнаруженного при количественном изучении специфической адсорбции ионов в целом ряде систем [7]. Образование ионных ассоциатов в плотной части двойного слоя может приводить к перераспределению потенциала в плотной и диффузной его частях. Поэтому уравнения для определения параметров диффузного слоя оказываются неприменимыми, а изотерма адсорбции искажается.

Втягивание противоионов в плотную часть двойного слоя усложняет модель его строения, так как плоскость локализации противоионов не сов-

падает с плоскостью локализации специфически адсорбированных ионов. В таком случае рассматривают две внутренние плоскости Гельмгольца для ионов i и j соответственно. Такая модель двойного слоя была предложена в работе [8]. При этом, учитывая, что один противоион может быть втянут в плотный слой на несколько специфически адсорбированных катионов, для общего падения потенциала в плотном слое Ψ_u можно получить следующее выражение:

$$\psi_u = \frac{q}{K_{02}} + \frac{q_+^{(1)}}{K_{1+2}}(1-L) \qquad (1)$$

Здесь и далее q – заряд электрода, K_{02} – интегральная емкость всего плотного слоя, $q_+^{(1)}$ – заряд специфически адсорбированных катионов, K_{1+2} – интегральная емкость пространства между внешней плоскостью Гельмгольца и плоскостью локализации катиона, L – доля втянутых в плотный слой противоионов ($L < 1$).

Таким образом, в первом приближении можно использовать соотношение модели Грэма – Парсонса, учитывая, что определяемые при этом с его помощью параметры являются эффективными, учитывающими вклад как от специфически адсорбированных ионов, так и от втянутых в плотный слой противоионов. По данным [6], для систем со слабой специфической адсорбцией различия в величинах эффективных и истинных значений параметров несущественны.

Представляло интерес провести модельный расчет *C,E*-кривых при адсорбции катионов ТБА с учетом втягивания противоионов, и сопоставить результаты расчета с экспериментальными данными на фоне Na_2SO_4.

С учетом уравнения (1) основные уравнения разрабатываемой модели [2, 3] для заряда электрода q, заряда диффузной части двойного слоя q_2 и для изотермы адсорбции примут вид:

$$q = q_0(1-\theta) + K_{02}'\theta\ (\psi_u - \psi_N^{эф}) \qquad (2)$$

$$-q_2 = q + q_+^{(1)} + q_-^{(1)} = q + (1-L)z_iF\Gamma_m\theta \qquad (3)$$

$$\ln(\beta_0 c_i) = \frac{1}{RT\Gamma_m}[\Delta\sigma^{(1)} + K_{02}'\Psi_u(\Psi_N^{эф} - \frac{\Psi_u}{2})] + \ln\frac{\theta}{1-\theta} - 2a\theta + \frac{z_iF\psi_0}{RT} \qquad (4)$$

Здесь и далее: θ – степень заполнения поверхности специфически адсорбированными ионами, q_0 – заряд электрода для заданного Ψ_u при θ=0, K_{02}' – значение интегральной емкости двойного слоя при θ=1, $\psi_N^{эф}$ – сдвиг Ψ_u при переходе от θ=0 к θ=1, $q^{(1)}$ – заряд специфически адсорбированных ионов, Γ_m – их предельная поверхностная концентрация (при θ=1) а z_i – их зарядовое число с учетом знака, $\beta_0 c_i$ – значение безразмерной концентрации адсорбата, α – аттракционная постоянная (мера взаимного притяжения адсорбированных частиц), $\Delta\sigma^{(1)} = \int_0^{\psi_u} q_0 d\psi_u$, Ψ_0 – потенциал внешней плоскости Гельмгольца, а R, T и F имеют свое обычное значение. Величина $\psi_N^{эф}$ в выражениях (2) и (3) является эффективной, учитывающей вклад как от специфически адсорбированных ионов, так и от втянутых в плотный слой противоионов.

По аналогии с выводом в [2, 3], в рамках рассматриваемой модели с учетом втягивания противоионов можно получить окончательное выражение для расчета полной дифференциальной емкости двойного слоя C:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{02}} + \frac{1}{C_2} - \frac{\left(Q/C_{02} + (1-L)z_iF\Gamma_m/C_2\right)^2}{RT\Gamma_m/h + (1-L)z_i^2F^2\Gamma_m^2/C_2 + Q^2/C_{02}}, \qquad (5)$$

где

$$C_{02} = C_{02}^0(1-\theta) + K_{02}'\theta \qquad (6)$$

$$Q = q_0 + K_{02}'\ \psi_N^{эф} - \psi_u \qquad (7)$$

$$h = \frac{\theta(1-\theta)}{1-2a\theta(1-\theta)} \qquad (8)$$

В уравнениях (5-8) C_{02} и C_2 – дифференциальные емкости плотной и диффузной части двойного слоя соответственно.

Для расчета величины емкости диффузной части двойного электрического слоя C_2 в случае 2,1-валентного электролита фона нами использовалось точное выражение из [9]:

$$C_2 = A\sqrt{c}\,\frac{F}{RT}\,\frac{e^{\frac{F}{RT}\psi_0} + e^{-\frac{F}{RT}\psi_0} + 1}{\sqrt{1 + 2e^{-\frac{F}{RT}\psi_0}}} \qquad (9)$$

Здесь c – общая концентрация электролита, $A = \sqrt{2RT/\varepsilon_0}\,\varepsilon$, причем ε – диэлектрическая постоянная растворителя и $\varepsilon_0 = 8.854\cdot10^{-12}$ Ф/м.

Значение потенциала электрода E, отсчитанного от точки нулевого заряда при θ=0 мы рассчитывали по уравнению (10):

$$E = \psi_u + \psi_0 \qquad (10)$$

Необходимое при всех расчетах значение Ψ_0 находили по уравнению (11) из работы [9].

$$q + q_1 = A\sqrt{c}\sqrt{e^{2\frac{F}{RT}\psi_0} + 2e^{-\frac{F}{RT}\psi_0} - 3} \qquad (11)$$

Порядок расчетов состоял в следующем: при заданном значении Ψ_u по уравнению изотермы (4) методом итераций с помощью ЭВМ подбиралось такое значение θ, которое удовлетворяло заданной безразмерной концентрации адсорбата

$\beta_0 c_i$. При этом на каждом шаге расчета величины θ итерационно по уравнению (11) вычислялось значение Ψ_0. Найденные таким образом значения θ и Ψ_0 при заданном Ψ_u использовались для расчета величин q, $q+q^{(1)}$, C и E и построения зависимостей θ-E, q-E, $q+q^{(1)}$ -E и C-E.

Все расчеты проводились с помощью ЭВМ по составленной программе. При итерационных расчетах величины θ на интервале от 10^{-20} до 0,999999999 и величины Ψ_0 на интервале от – 0.5 до 0.5 В с точностью 10^{-5} использовался алгоритм метода половинного деления (дихотомии), который сходится к точному решению всегда (независимо от вида решаемого уравнения).

Значения адсорбционных параметров катионов ТБА сохранены такими же, как и в [2-5]: K_{02}'=5 мкФ/см^2, Γ_m=2.07·10^{-10} моль/см^2, Ψ_N=1.0 В, z_i = +1, a = 1.5. Зависимости параметров плотной части двойного слоя от Ψ_u (C_{02}^0, q_0 и $\Delta\sigma_0^{(1)}$) отвечали опытным данным для Hg-электрода в водном растворе Na_2SO_4 при 25°C. Расчеты проводились при значении безразмерной концентрации адсорбата $\beta_0 c_i$ = 250 и общей концентрации электролита c=0.01 М. Полученные результаты представлены на рис. 1, 2 и 3.

Из данных рис. 1а видно, что при больших значениях θ (больше 0.5), когда поверхность электрода перезаряжена ($q+q^{(1)} > 0$, см. рис.1б), поле диффузного слоя препятствует дальнейшей адсорбции органических катионов. На зависимости θ от E в области $q < 0$ проявляется характерный перегиб. Поскольку в общем случае

$$C = \partial q/\partial E_{c_i} = \partial q/\partial E_{\theta} + \partial q/\partial \theta_{E}\, \partial\theta/\partial E_{c_i}, \quad (12)$$

любые искажения формы зависимости θ от E при c = const неизбежно сказываются на форме кривых дифференциальной емкости.

Соответствующие C,E-кривые (рис. 2) подтверждают этот вывод: перед катодным пиком адсорбции-десорбции наблюдается характерный пологий максимум. Аналогичные максимумы обнаруживаются и на экспериментальных C,E-кривых ртутного и других электродов в водных растворах, содержащих катионы ТБА, при невысокой концентрации фонового электролита (кр. *1* на рис. 3). В [3] показано, что к образованию пологого максимума на C,E-кривых при адсорбции органических катионов приводит не только наличие связанных с диффузным слоем перегибов на θ,E-кривых, но и непосредственный вклад емкости диффузного слоя C_2 в общую дифференциальную емкость двойного слоя.

Однако с ростом доли L втягивания противоионов в плотную часть двойного слоя (кр. 2 и 3 рис. 1) искажения формы зависимости θ от E при c=const уменьшаются и соответственно выглаживается пологий максимум на кривых дифференциальной емкости (рис. 2).

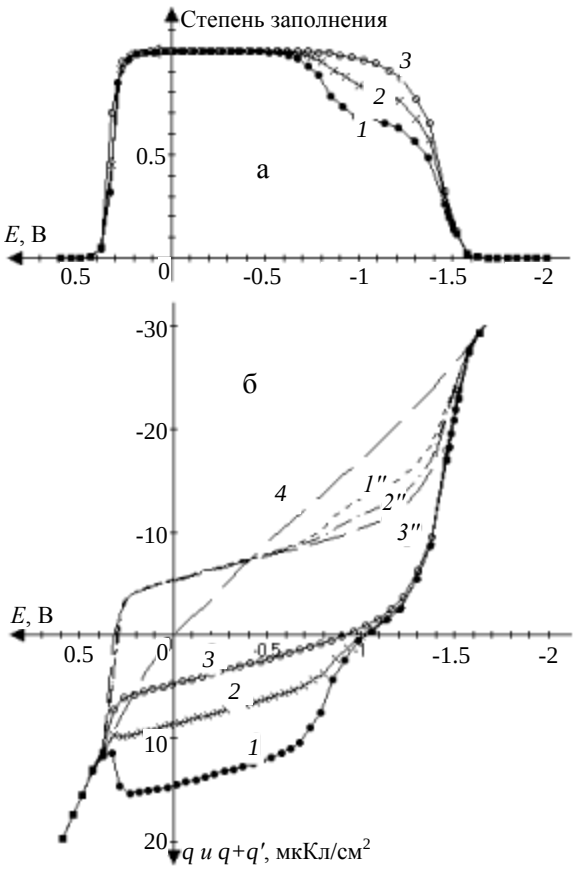


Рис. 1. Теоретически рассчитанные зависимости от потенциала электрода: а) степени заполнения поверхности органическими катионами; б) заряда электрода (кривые 1', 2' и 3') и величин q+q(1) (кривые 1, 2 и 3). Расчет проведен для $\beta_0 c_i$ = =250 на фоне Na_2SO_4 для общей концентрации c = 0.01M при следующих значениях L: 1, 1'– 0; 2, 2' – 0.3 и 3, 3' – 0.5. Кривая 4 – q,E – зависимость в чистом растворе Na_2SO_4

Fig. 1. Theoretically calculated dependences on the electrode potential: a) the degree of surface coverage by organic cations; б) the charge of electrode(curves 1', 2'and 3 ') and values q+q(1) (curves 1, 2 and 3).The calculation was performed for β0ci = 250 on background of Na_2SO_4 for the total concentration c =0.01 M at the the following values of L: 1, 1'-0; 2, 2 '- 0.3 and 3, 3'- 0.5.Curve 4- q, E –dependence in a pure solution of Na_2SO_4

Изменения в ходе рассматриваемых зависимостей становятся понятными, если учесть, что втягивание противоионов физически означает снижение общего заряда специфически адсорбированных ионов и уменьшение области потенциалов, в которой происходит перезарядка поверхности электрода, а, следовательно, и снижение влияния диффузной части двойного слоя.

На рис. 3 сопоставлены модельно рассчитанные без учета (*3*) и с учетом втягивания противоионов (*2*) участки кривых дифференциальной

емкости в области пологого максимума с экспериментальной кривой (*1*). Из рис. 3 видно, что учет втягивания противоионов позволяет качественно точнее передать характерную форму *C, E*-кривых, что указывает на правильность основных положений модели.

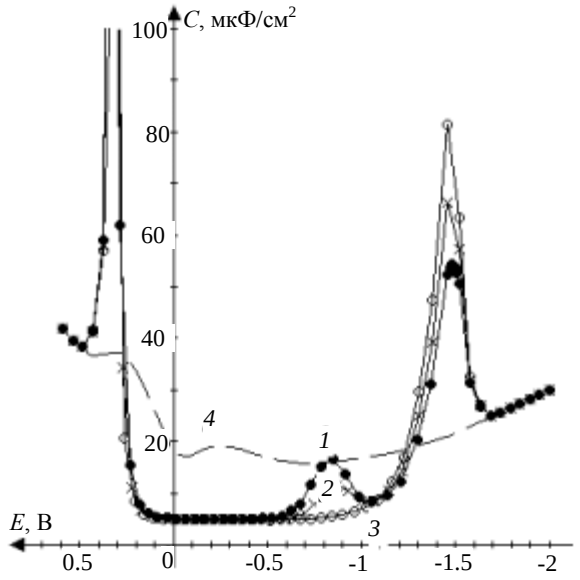


Рис. 2. Зависимости *C* от *E* теоретически рассчитанные для условий, указанных на рис. 1. Кривая 4 – аналогичная зависимость в чистом Na_2SO_4

Fig. 2. Dependence *C* vs *E* theoretically calculated for the conditions indicated in Fig.1.Curve 4- similar dependence in the pure Na_2SO_4

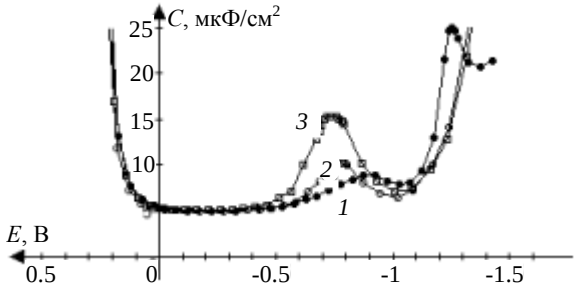


Рис. 3. Экспериментальная (1) и модельно рассчитанные (2 и 3) зависимости *C* от *E*. 1 - 0.0005М ТБА на фоне 0.005М Na_2SO_4; 2 - расчет для $\beta_0 c_i = 100$ на фоне 0.005М общей концентрации Na_2SO_4 при L = 0.3; 3 - расчет без учета втягивания противоионов (L = 0)

Fig. 3. Experimental (1) and model-calculated (2 and 3) dependences C on *E*.1 – 0.0005M ammonium tertbutyl on the background of 0.005 M of Na_2SO_4; 2 –calculation for $\beta_0 c_i = 100$ on the background of total concentration of 0.005M Na_2SO_4 at L =0.3;3 –calculation without retracting the counterions(L =0)

В целом развиваемая модель двойного электрического слоя при адсорбции органических ионов с учетом втягивания противоионов удовлетворительно описывает качественные закономерности, наблюдаемые при адсорбции на электроде катионов ТБА. Для лучшего количественного согласия, по-видимому, необходимо учитывать зависимость аттракционной постоянной *a*, входящей в изотерму адсорбции, от потенциала электрода.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Онучак Л.А., Лапшин С.В., Кудряшов С.Ю., Кабанов П.М., Буряк А.К.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 4. С. 62-69;
   Onuchak L.A., Lapshin S.V., Kudryashov S.Yu., Kabanov P.M., Buryak A.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 4. P. 62-69 (in Russian).
2. **Дамаскин Б.Б., Карпов С.И**. // Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 3-9;
   Damaskin B.B., Karpov S.I. // Elektrokhimiya. 1982. V. 18. P. 3-9 (in Russian).
3. **Дамаскин Б.Б., Карпов С.И., Дяткина С.Л.** // Электрохимия. 1982. Т. 18. С. 261-268;
   Damaskin B.B., Karpov S.I., Dyatkina S.L. // Elektrokhimiya. 1982. V. 18. P. 261-268 (in Russian).
4. **Карпов С.И., Дамаскин Б.Б., Дяткина С.Л**. // Электрохимия. 1984. Т. 20. С. 507-512;
   Karpov S.I., Damaskin B.B., Dyatkina S.L. // Elektrokhimiya.1984. V. 20. P. 507-512 (in Russian).
5. **Карпов С.И., Дамаскин Б.Б.** // Электрохимия. 2003. Т. 39. С. 946-950;
   Karpov S.I., Damaskin B.B. // Electrokhimiya.2003. V. 39. P. 946-950 (in Russian).
6. **Пальм У.В., Вяэртыу М.П., Сальве М.А., Юриадо Э.К.** // Электрохимия. 1977. Т. 13. С. 1454-1459;
   Palm U.V.,Vyaertyu M.P., Salve M.A., Yuriado E.K. // Elektrokhimiya.1977. V. 13. P. 1454-1459 (in Russian).
7. **Дамаскин Б.Б., Кузнецова Л., Пальм У.В., Вяэртыу М.П., Сальве М.А.** // Электроанал. хим. 1979. V. 100. С. 365-377;
   Damaskin B.B., Kuznetsova L., Palm U.V., Vyaertyu M.P., Salve M.A. // Elektroanal. Khim. 1979. V. 100. P. 365-377 (in Russian).
8. **Бейдж Л.М., Парсонс Р**. // Электроанал. хим. 1975. Т. 58. С. 229-240;
   Beiydzh L.M, Parsons R. // Elektroanal. Khim. 1975. V. 58. P. 29-240 (in Russian).
9. **Дамаскин Б.Б., Николаева-Федорович Н.В**. // Физ. химия. 1962. Т. 36. С. 1483-1490;
   Damaskin B.B., Nikolaeva-Fedorovich N.V. // Phys. Khimiya. 1962. V. 36. P. 1483-1490 (in Russian).

Кафедра общей химической технологии и электрохимического производства

УДК 519.711 + 544.431

С.П. Бобков, Е.С. Бобкова, В.В. Рыбкин

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДИСКРЕТНЫХ СТОХАСТИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ В ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКЕ

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

В статье рассмотрены попытки использования стохастического подхода, основанного на теории дискретных цепей Маркова, для моделирования кинетики химических реакций. Предложено описание химически реагирующей системы в терминах предлагаемого математического аппарата.

Ключевые слова: Марковские цепи, стохастический подход, моделирование, кинетика химических реакций

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы наблюдаются многочисленные попытки отказа от применения классических подходов при исследовании основных естественных процессов и переход к использованию дискретных моделей для их математического описания. Скорее всего, это вызвано желанием изучать реальные дискретные явления в природе без их промежуточной стилизации в виде дифференциальных уравнений, основанных на абстрактных бесконечно малых и непрерывных величинах. Не малую роль здесь сыграло и появление мощных средств компьютерной поддержки.

Одним из современных направлений моделирования ряда химико-технологических процессов является использование математического аппарата Марковских цепей. Известно использование этого подхода для изучения тепловых и массообменных процессов [1]. Будучи не только дискетным, но и стохастическим по сути, подход успешно применяется для моделирования процессов с сыпучими материалами, в которых существенную роль играют случайные факторы – измельчение, смешивание, сепарация [2]. В литературе также описаны попытки применения Марковских цепей в химических исследованиях [3]. Нами предпринята попытка использовать математический аппарат дискретных цепей Маркова для моделирования кинетики химических реакций.

ОБОСНОВАНИЕ ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ПРЕДЛАГАЕМОГО ПОДХОДА

Известно, что любая химическая реакция представляет собой совокупность элементарных актов химического превращения. Каждый такой акт есть превращение одной или нескольких находящихся во взаимодействии частиц реагентов в частицы продуктов [4]. При изучении механизма любой химической реакции рассматривают столкновения между реагирующими частицами и другие элементарные акты с участием этих частиц [5]. Очевидно, что процесс, состоящий из последовательности столкновений и соответствующих превращений, является по сути дискретным и протекает в дискретном времени.

Для того, чтобы столкновение частиц реагентов было эффективным, они должны оказаться одновременно в какой-то точке пространства и, кроме того, иметь подходящую взаимную пространственную ориентацию. Поэтому рассматриваемый процесс, в общем случае, является вероятностным.

Все сказанное позволяет рассматривать химическую реакцию как дискретный процесс перехода системы взаимодействующих частиц из одного состояния в другое под воздействием некоторых сил. Процесс можно считать стохастическим, поскольку взаимодействия частиц системы, то есть ее эволюция, происходят случайным образом.

Можно показать, что поведение системы взаимодействующих частиц после произвольного момента времени $\mathbf{t_k}$ зависит только от состояния процесса в момент времени $\mathbf{t_k}$ и не зависит от предыстории процесса, предшествующей моменту времени $\mathbf{t_k}$. Это позволяет рассматривать процесс химической реакции, как дискретную цепь Маркова и использовать для его анализа и моделирования соответствующий математический аппарат.

ОПИСАНИЕ РЕАГИРУЮЩЕЙ СИСТЕМЫ В ТЕРМИНАХ МАТЕМАТИЧЕСКОГО АППАРАТА ЦЕПЕЙ МАРКОВА

Для полного описания цепи Маркова необходимо иметь два вида математических объектов.

1. Вектор вероятностей состояний $|\mathbf{S(k)}|$, элемент которого $\mathbf{S_i(k)}$ характеризует вероятность того, что на **k**-ом шаге по времени система будет находиться в состоянии **i**:

$$|\mathbf{S(k)}| = [\mathbf{S_1(k), S_2(k), \ldots S_n(k)}], \quad (1)$$

где **n** – общее число состояний системы.

Очевидно, что для любого момента времени **t** сумма элементов вектора **|S(k)|** равна единице:

$$\sum_{i=1}^{n} \mathbf{S_i(k)} = \mathbf{1} \quad (2)$$

Исходное состояние системы описывается вектором

$$|\mathbf{S(0)}| = [\mathbf{S_1(0), S_2(0), \ldots S_n(0)}],$$

который обычно задается конкретными условиями процесса.

2. Матрица переходных вероятностей **||P(k)||**, каждый элемент которой $\mathbf{p_{ij}(k)}$ соответствует вероятности перехода системы на **k**-ом шаге из состояния **i** в состояние **j**:

$$\|\mathbf{P(k)}\| = \begin{vmatrix} \mathbf{p_{11}(k)} & \mathbf{p_{12}(k)} & \ldots & \mathbf{p_{1n}(k)} \\ \mathbf{p_{21}(k)} & \mathbf{p_{22}(k)} & \ldots & \mathbf{p_{2n}(k)} \\ \ldots & \ldots & \ldots & \ldots \\ \mathbf{p_{n1}(k)} & \mathbf{p_{n2}(k)} & \ldots & \mathbf{p_{nn}(k)} \end{vmatrix} \quad (3)$$

Матрица **||P(k)||** обладает важным свойством – сумма элементов каждой строки матрицы равна единице:

$$\sum_{j=1}^{n} \mathbf{p_{ij}(k)} = \mathbf{1} \quad (4)$$

Моделирование эволюции системы производится путем определения значения вектора вероятностей состояний в каждый момент дискретного времени. Для этого достаточно умножить данный вектор для предыдущего шага по времени на соответствующую матрицу вероятностей переходов:

$$|\mathbf{S(k+1)}| = |\mathbf{S(k)}| \cdot \|\mathbf{P(k)}\| \quad (5)$$

Рассмотрим параметры, определяющие реагирующую систему, как дискретную Марковскую цепь.

При исследовании кинетики химических реакций целесообразно выделить некоторые параметры химического процесса, которые однозначно характеризуют состояния системы. В качестве такого параметра проще всего принять количество (концентрацию) реагирующих веществ и продуктов реакции. Можно положить, что значения компонентов вектора состояний указывают на наиболее вероятные значения концентраций реагентов в определенный момент времени. Однако в этом случае компонентами вектора (1) должны быть не абсолютные значения количества частиц или концентраций реагентов, а их относительные значения, удовлетворяющие условию нормировки (2).

Элементы матрицы переходных вероятностей можно определить, исходя из следующих рассуждений.

На каждом шаге по времени на систему оказывают воздействия конкретные силы, заставляющие систему перейти из состояния **i** в состояние **j**. Целесообразно охарактеризовать интенсивность этих воздействий. Известно, что величиной, характеризующей интенсивность химической реакции, является ее скорость. Поэтому именно скорости протекающих реакций наиболее удобно принимать в качестве показателей интенсивности переходов системы между возможными состояниями. При вычислении скоростей реакций обычно используют константы скоростей. Однако известно, что этот показатель равен скорости реакции при единичной концентрации реагентов. Поэтому интенсивностью переходов системы между состояниями следует считать скорость реакции, отнесенную к единичной концентрации компонентов.

В свою очередь, интенсивность перехода тождественна плотности вероятности перехода, т.е. можно записать выражение для определения искомых элементов матрицы:

$$\mathbf{p_{ij}(k) = v_{ij}(k) \cdot \Delta t}, \quad (6)$$

где $\mathbf{v_{ij}(k)}$ – скорость химической реакции, переводящей систему из состояния **i** в состояние **j**; **Δt** – шаг дискретного времени.

Для начала процесса моделирования необходимо задать шаг изменения модельного времени **Δt** и элементы вектора состояний для начального момента времени **|S(0)|**. Далее следует вычислить по зависимостям (6) и (4) начальные значения элементов матрицы переходов $\mathbf{p_{ij}(0)}$. Теперь, воспользовавшись выражением (5), можно определить элементы вектора состояний, а, следовательно, и наиболее вероятные значения концентраций веществ, после первого шага по времени. Далее процесс вычислений повторяется.

Следует отметить, что в общем случае скорость химической реакции зависит от концентраций реагентов, поэтому элементы матрицы переходов $\mathbf{p_{ij}(k)}$ нужно пересчитывать на каждом шаге по времени. Другими словами, при моделировании кинетики химических реакций мы имеем дело с неоднородными цепями Маркова. Исключение составляют лишь химические реакции нулевого и первого порядка, где элементы матрицы переходных вероятностей будут постоянными во время всего процесса и Марковская цепь будет однородной.

ПРИМЕРЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Пример 1. Рассмотрим реакцию **2A+B→ 2Y,** где **A** и **B** – исходные реагенты, **Y** – продукт реакции.

В дальнейшем будем считать, что вещества находятся в рассматриваемой системе в стехиометрических количествах.

Для рассматриваемой реакции в любой момент времени должно выполняться следующее уравнение баланса:

$$\mathbf{2C_A(k)+2C_B(k)+3C_Y(k)=2C_A(0)+2C_B(0)+3C_Y(0)},\quad(7)$$

где $\mathbf{C_A(k)}$, $\mathbf{C_B(k)}$, $\mathbf{C_Y(k)}$ – текущие мольные концентрации веществ **A**; **B**, **Y**, $\mathbf{C_A(0)}$, $\mathbf{C_B(0)}$, $\mathbf{C_Y(0)}$ – начальные концентрации.

Рассматриваемая реагирующая система может иметь 2 предельных состояния. Будем считать состоянием **1** исходную смесь веществ **A** и **B** с начальными концентрациями, а состоянием **2** – систему, состоящую только из продукта реакции **Y**. Тогда вектор вероятностей состояний (1) для момента времени **k** запишется так:

$$|S(k)| = [S_1(k), S_2(k)]$$

При этом, связь компонентов вектора состояний с концентрациями веществ, исходя из (7), будет такая:

$$\mathbf{S_1(k)}=\frac{\mathbf{2C_A(k)+2C_B(k)}}{\mathbf{2C_A(0)+2C_B(0)+3C_Y(0)}},$$

$$\mathbf{S_2(k)}=\frac{\mathbf{3C_Y(k)}}{\mathbf{2C_A(0)+2C_B(0)+3C_Y(0)}}.\quad(8)$$

Кроме того, можно записать:

$$\mathbf{C_A(k)=2C_B(k)},\quad(9)$$

Выражения (8) и (9) позволят в процессе моделирования вычислить концентрации по значениям вектора состояний для каждого шага по времени.

Пусть $C_A(0) = 2$; $C_B(0) = 1$; $C_Y(0) = 0$. Тогда

$$|S(0)| = [S_1(0), S_2(0)] = [1, 0]\quad(10)$$

Возьмем константу скорости реакции, переводящей систему из состояния **1** в состояние **2**, равной $\mathbf{k_{12}} = 4\cdot10^3$ л^2/(моль^2·с), а шаг по времени $\mathbf{\Delta t} = 1\cdot10^{-5}$ с.

Скорость реакции, отнесенная к единичной концентрации компонентов в начальный момент времени [5]:

$$v_{12}(0) = k_{12}[C_A(0)]^2\,[C_B(0)] = 16\cdot10^3\ 1/c$$

Элемент матрицы вероятностей перехода, определяющий протекание химической реакции $\mathbf{p_{12}(0)} = \mathbf{v_{12}(0)}\cdot\mathbf{\Delta t} = 0{,}16$. Поскольку обратная реакция по условиям задачи невозможна, то $\mathbf{p_{21}(0)} = 0$. Остальные элементы матрицы можно вычислить, используя условие (4). Матрица примет вид:

$$\|\mathbf{P(0)}\|=\begin{vmatrix}\mathbf{p_{11}(0)} & \mathbf{p_{12}(0)}\\ \mathbf{p_{21}(0)} & \mathbf{p_{22}(0)}\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}\mathbf{0{,}84} & \mathbf{0{,}16}\\ \mathbf{0} & \mathbf{1}\end{vmatrix}$$

Сделаем первый шаг по времени

$$\mathbf{|S(1)| = |S(0)|\cdot\|P(0)\| = [S_1(1), S_2(1)] = [}0{,}84\ ;\ 0{,}16\mathbf{]}$$

По выражениям (8) и (9) рассчитаем концентрации на первом шаге моделирования:

$$C_A(1) = 1{,}68;\ C_B(1) = 0{,}84;\ C_Y(1) = 0.32.$$

Далее вычисляется новое значение скорости реакции и новая матрица переходов и производится следующий шаг:

$$v_{12}(1) = k_{12}[C_A(1)]^2\,[C_B(1)] = 9{,}48\cdot10^3\ 1/c$$

$$\|\mathbf{P(1)}\|=\begin{vmatrix}\mathbf{0{,}905} & \mathbf{0{,}095}\\ \mathbf{0} & \mathbf{1}\end{vmatrix}$$

$$|S(2)| = |S(1)|\cdot\|P(1)\| = [0{,}76\ ;\ 0{,}24]$$

$$C_A(2) = 1{,}52;\ C_B(2) = 0{,}76;\ C_Y(2) = 0{,}48.$$

Затем итерационный процесс повторяется. Результаты моделирования за 15 шагов приведены на рис. 1.

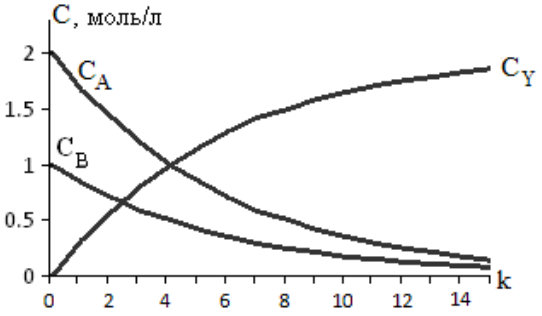


Рис. 1. Кинетика реакции по данным примера 1
Fig. 1. The reaction kinetics on data of example 1

Пример 2. Рассмотрим обратимую реакцию $\mathbf{A \leftrightarrow 2Y}$.

Должно выполняться уравнение баланса:

$$\mathbf{2C_A(k)+C_Y(k)=2C_A(0)+C_Y(0)},\quad(11)$$

где $\mathbf{C_A}$ и $\mathbf{C_Y}$ – мольные концентрации веществ **A** и **Y**.

Будем считать предельным состоянием **1** такое, при котором в системе находятся только частицы вещества **A**, а состоянием **2** – когда вся система состоит только из частиц вещества **Y**.

Запишем выражения для компонентов вектора состояний, исходя из (11):

$$\mathbf{S_1(k)}=\frac{\mathbf{2C_A(k)}}{\mathbf{2C_A(0)+C_Y(0)}},$$

$$\mathbf{S_2(k)}=\frac{\mathbf{C_Y(k)}}{\mathbf{2C_A(0)+C_Y(0)}}.\quad(12)$$

Примем $\mathbf{C_A(0)} = 0{,}5$; $\mathbf{C_Y(0)} = 1$. Тогда

$$|S(0)| = [S_1(0), S_2(0)] = [0{,}5\ ;\ 0{,}5],\quad(13)$$

Далее возьмем константу скорости реакции, переводящей систему из состояния **1** в состояние **2**, равную $\mathbf{k_{12}} = 0{,}5$ 1/с, константу скорости обратной реакции $\mathbf{k_{21}} = 2$ л/(моль·с), а шаг по времени $\mathbf{\Delta t} = 2{,}5\cdot10^{-2}$ с.

Вероятности переходов, определяемые скоростями соответствующих реакций в начальный момент времени, определятся таким образом:

$$p_{12}(0) = k_{12}\Delta t = 0{,}0125$$

$$p_{21}(0) = 2k_{21}[C_Y(0)]\ \Delta t = 0{,}1$$

Матрица вероятностей перехода примет вид:

$$\|\mathbf{P(0)}\|=\begin{vmatrix}\mathbf{p_{11}(0)} & \mathbf{p_{12}(0)}\\ \mathbf{p_{21}(0)} & \mathbf{p_{22}(0)}\end{vmatrix}=\begin{vmatrix}\mathbf{0{,}9875} & \mathbf{0{,}0125}\\ \mathbf{0{,}1} & \mathbf{0{,}9}\end{vmatrix}$$

После первого шага по времени:

$$|S(1)| = |S(0)|\cdot||P(0)|| = [S_1(1), S_2(1)] = [0{,}541\ ;\ 0{,}459]$$

$$C_A(1) = 0{,}541;\ C_Y(1) = 0{,}918.$$

Далее процесс повторяем. Результаты приведены на рис. 2.

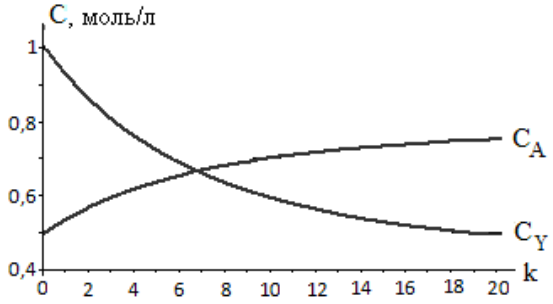


Рис. 2. Кинетика реакции по данным примера 2
Fig. 2. The reaction kinetics on data of example 2

Проверить адекватность предлагаемого подхода можно путем сравнения результатов моделирования, полученных различными методами.

Вернемся к реакции из примера 2. Дифференциальное уравнение, описывающее кинетику данной реакции, можно представить в виде:

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A + k_2[C_Y(0) + 2C_A(0) - 2C_A]^2 \qquad (14)$$

Уравнение (14) допускает получение аналитического решения, которое выглядит так:

$$C_A(t) = \frac{1}{1-F(t)}\cdot[\lambda_2 - \lambda_1 F(t)] \qquad (15)$$

где

$$F(t) = \frac{C_A(0)-\lambda_2}{C_A(0)-\lambda_1}\cdot \exp[4k_2(\lambda_2-\lambda_1)t]$$

$$\lambda_1 = \frac{k_1 + 4k_2[2C_A(0)+C_Y(0)]}{8k_2} -$$

$$-\frac{1}{8k_2}\sqrt{k_1^2 + 8k_1k_2[2C_A(0)+C_Y(0)]}$$

$$\lambda_1 = \frac{k_1 + 4k_2[2C_A(0)+C_Y(0)]}{8k_2} +$$

$$+\frac{1}{8k_2}\sqrt{k_1^2 + 8k_1k_2[2C_A(0)+C_Y(0)]}$$

Результаты расчета кинетики рассматриваемой реакции, полученные аналитически по уравнению (15), приведены в таблице. Концентрация второго компонента вычислялась по уравнению баланса (11). Здесь же представлены результаты, полученные с использованием предлагаемого подхода. За истинные значения искомых концентраций принимались данные, полученные аналитически.

Анализ результатов показывает, что предлагаемая модель описывает кинетику процесса с погрешностью не выше 1,5%, что, безусловно, можно считать вполне допустимым.

Таблица

Сравнение результатов расчета кинетики рассматриваемой реакции, полученных разными методами
***Table.*Comparison of calculation results of kinetics of reaction under consideration obtained with different methods**

№ п/п	Время	Расчет по зависимости (15)		Расчет по предлагаемой модели		Относительная погрешность, %
		$C_A(t)$	$C_Y(t)$	$C_A(t)$	$C_Y(t)$	
	0	0.5	1.0	0.5	1.0	
1	0.025	0.5395	0.9210	0.5438	0.9125	0.78
2	0.05	0.5720	0.8561	0.5786	0.8428	1.16
3	0.075	0.5990	0.8021	0.6069	0.7863	1.32
4	0.1	0.6217	0.7567	0.6302	0.7396	1.37
5	0.125	0.6409	0.7182	0.6497	0.7007	1.37
6	0.15	0.6574	0.6852	0.6661	0.6678	1.32
7	0.175	0.6716	0.6568	0.6801	0.6399	1.26
8	0.2	0.6839	0.6323	0.6920	0.6159	1.20
9	0.225	0.6946	0.6109	0.7024	0.5953	1.12
10	0.25	0.7039	0.5922	0.7113	0.5774	1.05

ВЫВОДЫ

Проведенные исследования показали возможность применения дискретных вероятностных моделей для описания эволюции химически реагирующих систем. Несмотря на то, что большинство исследователей придерживаются традиционных способов моделирования химической кинетики – использования систем дифференциальных уравнений, представляется, что предложенный подход имеет будущее. Во-первых, стохастичность заложена в самой природе процесса. Известно, что константа скорости химической реакции есть произведение вероятностей нескольких событий (вероятность одновременного нахождения нескольких молекул в одной точке пространства, вероятность из взаимодействия при столкновении и пр.). В предлагаемой модели есть возможность уйти от промежуточного этапа описания химической кинетики в виде скоростей реакции, порядков реакций и пр. При этом четко вырисовывается физическая сущность реакций, ее

движущие силы. Во-вторых, процедура численного решения систем дифференциальных уравнений химической кинетики с вычислительной точки зрения является более сложной, чем акт перемножения строки на матрицу, а найти аналитическое решение для уравнений большинства реакций невозможно.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Жуков В.П., Барочкин Е.В., Мизонов В.Е., Ледуховский Г.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 4. С. 87-89;
   Zhukov V.P., Barochkin E.V., Mizonov V.E., Ledukhovskiy G.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 4. P. 87-89 (in Russian).
2. **Мизонов В.Е., Калинин С.Н., Баранцева Е.А., Berthiaux H., Жуков В.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 1. С. 122-124;
   Mizonov V.E., Kalinin S.N., Barantseva E.A., Berthiaux H., Zhukov V.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 1. P. 122-124 (in Russian).
3. **Бугаенко Л.Т., Кузьмин М.Г., Полак Л.С.** Химия высоких энергий.М.: Химия. 1988. 365 с.;
   Bugaenko L.T., Kuz'min M.G., Polak L.S. High Energy Chemistry. M.: Khimiya. 365 p. (in Russian).
4. **Стромберг А. Г.** Физическая химия. М.: Высш. школа. 2003. 527 с.;
   Stromberg A.G. Physical Chemistry. M.: Vysshaya Shkola. 2003. 527 p. (in Russian).
5. **Эмануэль Н.М.** Курс химической кинетики. М.: Высш. школа. 1984. 464 с.;
   Emanuel N.M. Course of Chemical Kinetics. M.: Vysshaya Shkola. 1984. 464 p. (in Russian).

НИИ термоинамики и кинетики химических процессов,
кафедра информационных технологий,
кафедра промышленной экологии,
кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

УДК: 544.165+615.22

В.Р. Хайруллина*, И.А. Таипов*, А.Я. Герчиков*, Ф.С. Зарудий**

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВЗАИМОСВЯЗИ "СТРУКТУРА – АКТИВНОСТЬ" В РЯДУ ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ИНГИБИТОРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ 5-ЛИПОКСИГЕНАЗЫ КЛЕТОК КРОВИ ЧЕЛОВЕКА

(*Башкирский государственный университет,
**Башкирский государственный медицинский университет)
e-mail: gerchikov@inbox.ru, veronika1979@yandex.ru, zarudiy@anrb.ru

С помощью компьютерной системы SARD-21 (Structure Activity Relationship & Design) выявлены структурные признаки, характерные для высоко -, средне- и низкоэффективных ингибиторов каталитической активности 5-липоксигеназы (5-ЛОГ) клеток крови человека, оценена степень их влияния на эффективность ингибирующего действия. Построены две модели М1 и М2, отличающиеся интервальным уровнем прогноза и распознавания ингибирующей активности различных классов соединений в отношении 5-ЛОГ с уровнем достоверного прогноза 83 % и 88% для моделей М1 и М2 соответственно.

Ключевые слова: лейкотриены, 5-липоксигеназа, метод теории распознавания образов

Фермент 5-липоксигеназа (5-ЛОГ) катализирует окислительные превращения полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК) под действием молекулярного кислорода, приводящие к образованию лейкотриенов [1-5]. Эти вещества способствуют развитию таких заболеваний как бронхиальная астма, воспаление желудочно-кишечного тракта, кожные заболевания, ревматоидный артрит, рак [3-8]. Подавление активности 5-ЛОГ путем введения ингибиторов позволяет уменьшить риск возникновения названных патологий.

Ингибирующим действием на процесс окисления ПНЖК под действием 5-ЛОГ обладают нестероидные противовоспалительные лекарственные средства (НПВЛС), фенольные антиоксиданты и экстракты растительного происхождения

[1-11]. Таким образом, к настоящему времени в отечественной и зарубежной литературе накоплен значительный объем информации по данной проблеме, однако систематический анализ взаимосвязи между строением и активностью разных классов ингибиторов 5-ЛОГ не проводился и все результаты поиска эффективных ингибиторов биосинтеза лейкотриенов, катализируемого 5-ЛОГ, носят разрозненный характер.

В связи с изложенным, в настоящей работе изучена взаимосвязь «структура – активность» в ряду природных и синтетических ингибиторов 5-ЛОГ с целью предсказания новых структур ингибиторов 5-ЛОГ методами теории распознавания образов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследований связи «структура – активность» использована компьютерная система SARD-21 (Structure Activity Relationship & Design) [12-14]. В рамках основных процедур системы SARD-21 построены две модели прогноза и распознавания интервальных уровней ингибирующей активности потенциальных ингибиторов 5-ЛОГ.

Модель М1 предназначена для распознавания структур с высокой и средней ингибирующей активностью по отношению к 5-ЛОГ, модель М2 направлена на выявление высокоэффективных ингибиторов 5-ЛОГ. Обучающие выборки для обеих моделей построены в соответствии с дихотомической процедурой. Классификацию проводили исходя из результатов сопоставления литературных данных об ингибирующей активности различных биологически активных веществ относительно 5-ЛОГ. В качестве критерия при отнесении исходных соединений к классу высоко- или низкоэффективных соединений использован параметр 50%-ного ингибирования изомерных форм 5-ЛОГ (IC_{50}), определенные на клетках крови человека методом связывания. Ряд А для модели М1 содержит 93 эффективных ингибитора 5-ЛОГ ((IC_{50}<4 мкмоль/л)), в ряд В включено 82 соединения, обладающих низкой эффективностью ингибирующего действия (IC_{50}>5 мкмоль/л) [2-11]. В модель М2 вошли 85 высокоэффективных ингибиторов 5-ЛОГ $IC_{50} \leq 3.2$ мкмоль/л, (класс А) и 72 средне- и низкоэффективных соединений с IC_{50}>7.7 мкмоль/л (класс В). Типичные структуры соединений, вошедших в обучающие выборки моделей М1 и М2, а также соответствующие им значения IC_{50} представлены в табл. 1.

В качестве граничного критерия различия между классами высоко- и средне- эффективных соединений выбрали численные значения IC_{50} для вещества, содержащегося в обучающем ряде М1: действующего вещества лекарственного препарата зилеутона – N-(1-бензотиен-2-илэтил)-N-гидроксимочевины (IC_{50} = 0,9 мкмоль/л), которое является референсным селективным ингибитором активности фермента 5-ЛОГ [11]. В то же время, соединения со значениями IC_{50}> 3÷10 мкмоль/л большинство исследователей относят к среднеэффективным ингибиторам 5-ЛОГ [11]. В связи с этим, в качестве граничного критерия различия между классами средне- и низкоэффективных соединений выбрали численные значения IC_{50} для кофейной кислоты (IC_{50} = 16,7 мкмоль/л), также содержащейся в обучающем ряде М1. Тестирование решающего набора признаков (РНП) двух моделей проводили на структурах экзаменационной выборки, содержащей 29 соединений с известным ингибирующим действием в отношении 5-ЛОГ соответственно.

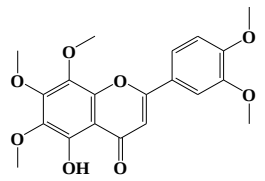
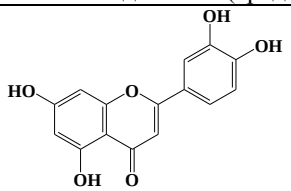
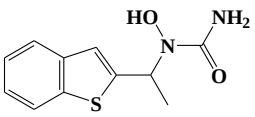
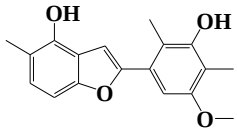
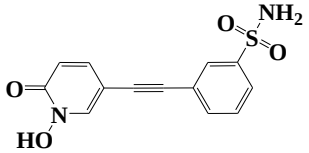
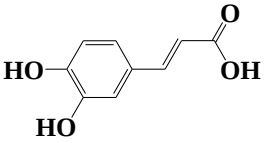
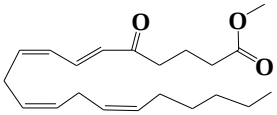
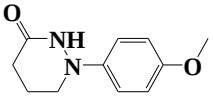
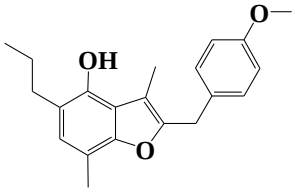
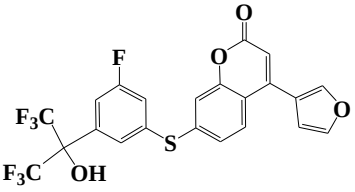
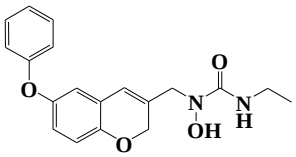
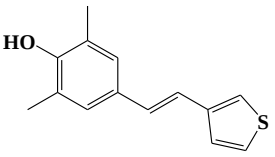
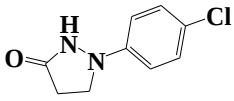
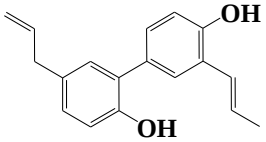
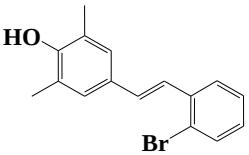
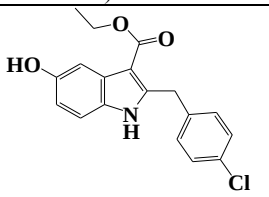
Структуры исследуемых химических соединений представляли на языке фрагментарных дескрипторов (ФД) [12-14]. Рассматривали следующие виды ФД: 1) исходные фрагменты, в том числе элементы циклических систем и сами циклические системы; 2) субструктурные признаки из нескольких химически связанных исходных фрагментов; 3) логические сочетания (конъюнкции, дизъюнкции, строгие дизъюнкции), сгенерированные на основе дескрипторов первого и второго типов. Характер влияния ФД на эффективность ингибирования 5-ЛОГ оценивали по коэффициенту информативности r (корреляции качественных признаков) ($-1 < r < 1$), в соответствии с которым, чем выше положительное значение информативности, тем больше вероятность влияния данного признака на проявление целевого свойства (положительного и отрицательного соответственно знаку «+» и «-») [12].

Модели распознавания и прогноза для исследуемого типа активности формировали в результате сочетания правил классификации и решающего набора структурных параметров в виде логических уравнений типа C=F(S), где C – свойство (активность), F – правила распознавания (алгоритм распознавания образов, по которому производится классификация исследуемых соединений, - геометрический или метод «голосования»), S-решающий набор признаков (РНП). Эффективность моделей исследуемых типов активности определяли по результатам тестирования соединений экзаменационной выборки и структур исходного ряда с использованием двух методов теории распознавания образов: геометрического подхода и метода голосования [12].

Таблица 1

Типичные структуры соединений, вошедших в обучающие массивы для построения моделей М1 и М2

***Table 1.*Typical structures of compounds included in the training arrays for models M1 and M2 creation**

Модель прогноза и распознавания среднеэффективных и низкоэффективных ингибиторов 5-липоксигеназы (М1)			
Класс активных соединений (среднеэффективных ингибиторов 5-ЛОГ)			
 IC_{50}=0,350 мкМ	 IC_{50}=0,100 мкМ	 зилеутон IC_{50}=0,900 мкМ	 IC_{50}=3,700 мкМ
Класс неактивных соединений (низкоэффективные ингибиторы 5-ЛОГ)			
 IC_{50} = 15,000 мкМ	 кофейная кислота IC_{50} = 16,700 мкМ	 IC_{50} = 20,000 мкМ	 IC_{50}=156,000 мкМ
Модель прогноза и распознавания высокоэффективных и среднеэффективных ингибиторов 5-липоксигеназы (М2)			
Класс активных соединений (высокоэффективные ингибиторы 5-ЛОГ)			
 IC_{50}=0,003 мкМ	 IC_{50}=0,009 мкМ	 IC_{50}=0,009 мкМ	 IC_{50}=0,040 мкМ
Класс неактивных соединений (среднеэффективные ингибиторы 5-липоксигеназы)			
 IC_{50}=1,100 мкМ	 IC_{50}=1,000 мкМ	 IC_{50}<1,000мкМ	 IC_{50}=1,200 мкМ

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В решающие наборы признаков (РНП) каждой из построенных моделей при автоматическом отборе в рамках используемого алгоритма, вошли фрагментарные признаки и их логические сочетания, потенциально ответственные за проявление исследуемого типа активности. В качестве примера в табл. 2 приведен РНП для модели прогноза и распознавания высокоэффективных ингибиторов 5-ЛОГ. Согласно данным РНП для модели М2 положительное значение коэффициента информативности соответствует признакам высокоэффективных ингибиторов 5-ЛОГ, в то время как признаки с отрицательным значением коэффициента информативности характерны для среднеэффективных ингибиторов 5-ЛОГ.

В табл. 3 приведены результаты распознавания обучающих и экзаменационного массивов с использованием РНП, сформированных для моделей М1 и М2. Эти данные свидетельствуют о высоких распознающих способностях построенных нами моделей М1 и М2 и, следовательно, о возможности использования их для прогноза интервальных уровней ингибирующей активности новых соединений в качестве ингибиторов 5-ЛОГ.

В результате совместного анализа ФД обеих моделей выявлены фрагменты, характерные для высоко- и среднеэффективных ингибиторов 5-ЛОГ с коэффициентом информативности $r \geq 0{,}1$, оцененным по моделям М1 и М2, а также признаки низкоэффективных ингибиторов 5-ЛОГ с коэффициентом информативности $r \leq -0{,}1$, оцененные по модели М1. Анализ их влияния выполнен с учетом принадлежности к различным функциональным группам. Циклические признаки, характерные для средне- и высокоэффективных ингибиторов 5-ЛОГ представлены в табл. 4.

Таблица 2

Решающий набор признаков для построения модели М2

Table 2. **The decisive indicators set for building the model M2**

№ признака	Содержимое признака	r
1	(-$(CH_2)_{4..10}$-) ! (F) ! (1 замещенный бензол)	0.594
2	(-OH) ! (-$(CH_2)_3$-) ! (4 замещенный морфолин)	0.566
3	{(-O-) - (>C=C<)} ! {(>C<) - (1,3 дизамещенный бензол)} ! {(-CH_3) - (3,3,5,7 тетразамещенный 2,3 дигидро 1 бензофуран)}	0.524
4	(-CH_2-) ! (-$(CH_2)_3$-) ! (-H_het)	0.499
5	(-NH-) ! (-$(CH_2)_3$-) ! (-H_het)	0.486
6	(>N-) ! (>C=O) ! (-CH_2het-)	-0.278
7	(-NH_2) ! (1,2,4 тризамещенный бензол) ! (>C=O)	-0.408
8	(-O-) ! (-H_het) ! (1,3,5 тризамещенный бензол)	-0.475
9	(1,3 дизамещенный бензол) ! (-$(CH_2)_3$-) ! (1,2,4 тризамещенный бензол)	-0.501
10	(>C<) ! (-NH-) ! (1,3,5 тризамещенный бензол)	-0.527
11	(F) ! (-O-) ! (-H_het)	-0.532

Примечание: & - знак конъюнкций (логическое «и»); ! – знак дизъюнкций (логическое «или»); # - знак строгих дизъюнкций (логическое «или не»)

Note: & - conjunction mark; ! – disjunction mark; # - strong disjunction mark

Таблица 3

Результаты распознавания обучающих и экзаменационного массивов с использованием решающих наборов признаков (РНП), сформированных для моделей М1 И М2

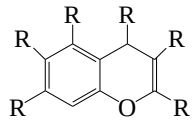
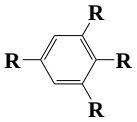
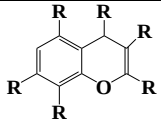
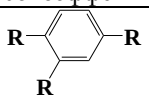
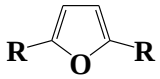
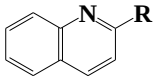
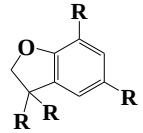
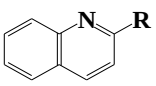
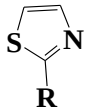
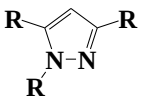
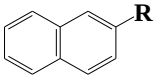
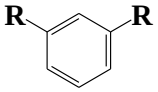
Table 3. **Recognition results of training and testing arrays with the use of arrays of critical sets of attributes created for the models M1 and M2**

Метод распознования	РНП для модели М1				РНП для модели М2			
	Ряд А	Ряд В	Весь массив	Экзаменационная выборка	Ряд А	Ряд В	Весь массив	Экзаменационная выборка
Геом.	78,49	87,80	83,15	75,86	88,24	88,89	88,56	82,75
Голос.	76,34	82,93	79,64	70,96	94,12	75,00	84,56	79,31

Таблица 4

Циклические признаки, характерные для высоко- и среднеэффективных ингибиторов 5-липоксигеназы

Table 4. **Cyclical indicators which are specific ones for high-and medium-effective 5-lipoxygenase inhibitors**

Признаки характерные для высокоэффективных соединений					
 519	 238	 507	 290	 209	 512
Фрагменты низкоэффективных ингибиторов 5-ЛОГ					
 539	 448	 325	 112	 368	 187

Примечание: *Цифрами обозначены коды фрагментов при расчете

Note: *fragment codes at calculation are designated with numbers

Установлено, что индивидуально признаки не влияют на ингибирование активности 5-ЛОГ. Степень и характер их влияния на проявление антагонистической активности зависит от природы и способа сочетания друг с другом (рис. 1). Достоверность полученных результатов можно подтвердить исходя из данных фармакологических испытаний соединений представленных на рис 2. Согласно результатам наших теоретических прогнозов эти структуры являются потенциально среднеэффективными ингибиторами 5-ЛОГ. В фармакологических испытаниях показано, что соединения 1 и 2 проявляют противовоспалительное действие [15].

Полученные результаты позволяют осуществлять компьютерное моделирование различных

классов биологически активных веществ с целью выявления потенциально селективных ингибиторов 5-ЛОГ; кроме того, найденные закономерности в строении высокоэффективных ингибиторов каталитической активности 5-ЛОГ могут служить основой для направленного синтеза потенциальных ингибиторов данного фермента.

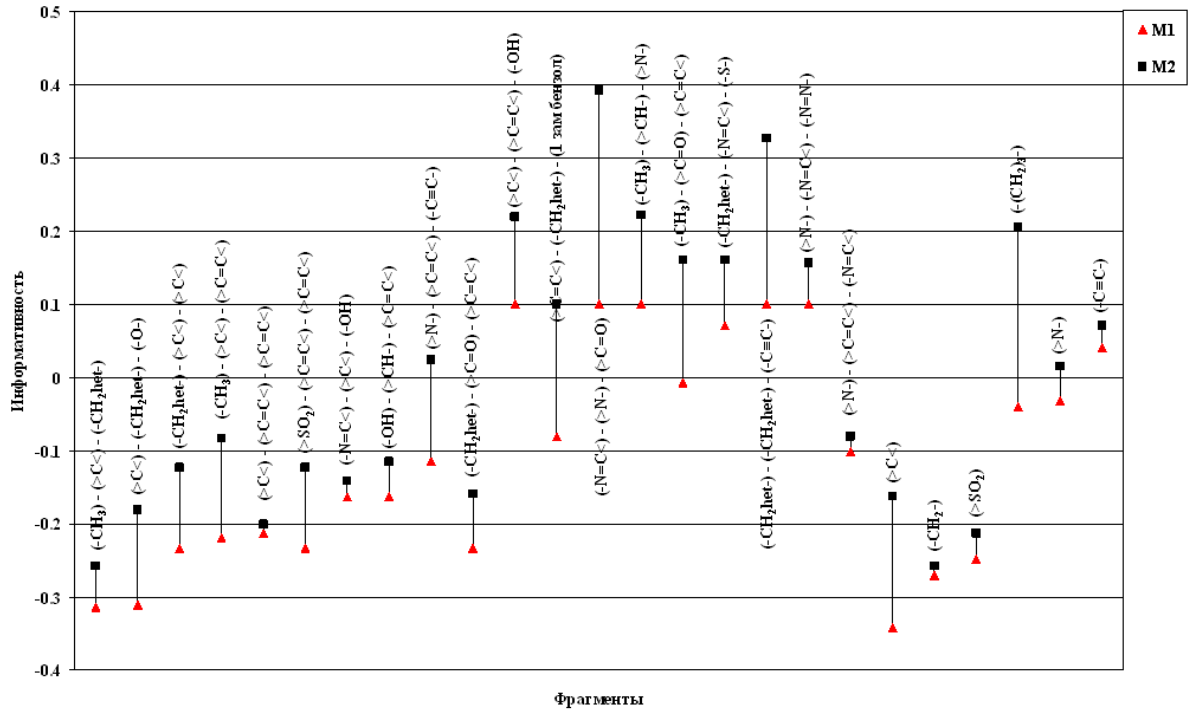


Рис. 1. Ациклические характеристики для высоко- и среднеэффективных ингибиторов 5-липоксигеназы
Fig. 1. Acyclic characteristics for high-and medium-effective 5-lipoxygenase inhibitors

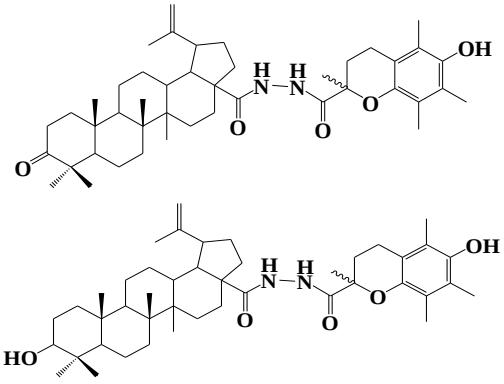


Рис. 2. Коньюгаты бетулоновой и бетулиновой кислот с амидными производными кислоты Тролокс
Fig. 2. Conjugates of betulonic and betulinic acids with amide derivatives of Trolox acid

ЛИТЕРАТУРА

1. **Denisov E.T., Afanas'ev I.B.** Oxidation and Antioxidants in Organic Chemistry and Biology. Boca Raton: Taylor & Francis. 2005. 981 p.
2. **Landwehr J.** // J. Med. Chem. 2006. V. 49. P. 4327-4332.
3. **Kolasa T.** // J. Med. Chem. 2000. V. 43. P. 690-705.
4. **Kolasa T**. // J. Med. Chem. 1997. V. 40. P. 819-824.
5. **Hamer R. R. L.** // J. Med. Chem. 1996. V. 39. P. 246-252.
6. **Hamel P.** // J. Med. Chem. 1997. V. 40. P. 2866-2875.
7. **Bhatia P.A.** // J. Med. Chem. 1996. V. 39. P. 3938-3950.
8. **Stewart A.O.** // J. Med. Chem. 1997. V. 40. P. 1955-1968.
9. **Inagaki M.** // J. Med. Chem. 2000. V. 43. P. 2040-2048.
10. **Pontiki E., Hadjipavlou-Litina D.** // Curr. Enzyme Inhib. 2005. V. 1. P. 309-327.
11. **Werz O., Szellas B., Steinhilber D.** // Eur. J. Biochem. 2000. V. 267. P. 1263-1269.
12. **Тюрина Л.А., Тюрина О.В., Колбин А.М.** Методы и результаты дизайна и прогноза биологически активных веществ. Уфа: Гилем. 2007. 331 с.
Tyurina L.A, Tyurina O.V, Kolbin A.M. Methods and results of design and prediction of biologically active substances. Ufa: Gillem. 2007. 331 c. (in Russian).
13. **Хайруллина В.Р., Кирлан С.А., Гарифуллина Г.Г., Бетелина И.Б., Герчиков А.Я., Тюрина Л.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 1. С. 83 – 88;
Khaiyrullina V.R, Kirlan S.A, Garifullina G.G., Betelina I.B., Gerchikov A.Yu., Tyurina L.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 1. P. 83 – 88 (in Russian).
14. **Герчиков А.Я., Монаков Ю.Б. Хайруллина В.Р., Мухаметов А.Д., Гарифуллина Г.Г., Тарасов Г.П., Тюрина Л.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. 51. Вып. 5. С. 87-92;
Gerchikov A.Ya., Monakov Yu.B., Khaiyrullina V.R., Mukhametov A.D., Garifulllina G.G., Tarasov G.P., Tyurina L.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. 51. N 5. P. 87-92 (in Russian).
15. **Спивак А.Ю**. // Известия РАН. Серия химическая. 2010. № 12. С. 2164-2174;
Spivak A.Yu. // Izvestuya RAN. Ser. Khimicheskaya. 2010. N 12. P. 2164-2174 (in Russian).

Кафедра физической химии и химической экологии

УДК 519.21:547.458.61

Н.Е. Кочкина, В.А. Падохин, Ю.В. Хохлова, Н.Р. Кокина, А.С. Грошев

СТОХАСТИЧЕСКИЙ ПОДХОД К МОДЕЛИРОВАНИЮ КИНЕТИКИ МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМ. ЧАСТЬ 2. ДИФФУЗИОННЫЕ МАРКОВСКИЕ МОДЕЛИ КИНЕТИКИ МЕХАНОДЕСТРУКЦИИ

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН,
Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: vap@isc-ras.ru

На основе аппарата теории стохастических дифференциальных уравнений «сконструированы» стохастические диффузионные модели кинетики механодеструкции макромолекул полимеров. Показано, что в частном случае простейшая диффузионная модель порождает дифференциальное молекулярно-массовое распределение макромолекул полимера, именуемое распределением Крамера – Лэнсинга.

Ключевые слова: марковские процессы, диффузионная модель, стохастические дифференциальные уравнения

Ранее было показано, что для математического описания процессов механодеструкции макромолекул полимеров, наряду с детерминистическим подходом, все более широко применяют подход, основанный на привлечении методов теории случайных марковских процессов [1-5]. При этом, в качестве основы для моделирования процессов механодеструкции макромолекул полимеров был использован формальный аппарат так называемых скачкообразных марковских процессов. Рассмотрим иной вариант «конструирования» уравнений кинетики механодеструкции полимеров, основанный на использовании математического аппарата теории стохастических дифференциальных уравнений. Подобный подход к описанию случайных процессов был в завершенной форме впервые предложен, по-видимому, П. Ланжевеном, а впоследствии развит в работах Ито К., Стратоновича Р.Л., Кляцкина В.И. и др. [6-9]. Опираясь на результаты этих работ, запишем обобщенное стохастическое уравнение кинетики механодеструкции макромолекул полимера в самом общем виде:

$$\frac{dM(t)}{dt} = \chi(M,t) + g(M,t)n(t). \qquad (1)$$

Здесь $x(M, t)$ и $g(M, t)$ – детерминированные функции, определяющие скорость механодеструкции макромолекул со средней молекулярной массой M; $n(t)$ – гауссовский белый шум с известными статистическими характеристиками, описывающий суммарное влияние на кинетику деструкции случайных факторов различной природы.

Для коэффициентов "сноса" и "диффузии" уравнения Э-Ф-П, соответствующего уравнению (8), используя известные в теории стохастических дифференциальных уравнений «рецепты», можно записать следующие выражения [6, 7]:

$$\alpha_1(M,t) = \chi(M,t) + \frac{N_0}{4} g(M,t)\frac{\partial g(M,t)}{\partial M} = \chi(M,t) + \frac{1}{4}\frac{\partial \alpha_2(M,t)}{\partial M};$$
$$\alpha_2(M,t) = N_0 \frac{g^2(M,t)}{2}. \qquad (2)$$

Заметим, также, что уравнение Э-Ф-П, описывающее эволюцию плотности распределения макромолекул по массам в процессе их механокрекинга, может быть строго выведено также из уравнения (4) с помощью разложения Крамерса – Мойала путем разложения интегрального оператора в ряд по дифференциальным операторам.

Выпишем сразу уравнение Э-Ф-П для функции $P(M, t)$:

$$\frac{\partial P(M,t)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial M}\,\alpha_1(M,t)P(M,t) + \frac{1}{2}\frac{\partial}{\partial M^2}\,\alpha_2(M,t)P(M,t). \qquad (3)$$

Если коэффициенты сноса и диффузии не зависят от времени, то уравнение для стационарной плотности вероятности $P_{st}(M)$ определяется дифференциальным уравнением первого порядка:

$$\frac{dP_{st}(M)}{dM} = \left(\frac{2\alpha_1(M)}{\alpha_2(M)} - \frac{\alpha_2(M)}{2}\frac{d\alpha_2(M)}{dM}\right)P_{st}(M). \qquad (4)$$

Запишем выражение для $P_{st}(M)$:

$$P_{st}(M) = \frac{C}{\alpha_2(t)}\exp\left[2\int_{l_1}^{l_2}\frac{\alpha_1(M)}{\alpha_2(M)}dM\right]. \qquad (5)$$

Рассмотрим один из наиболее простых, и, в тоже время, наглядных частных случаев уравнения (1), который иллюстрирует плодотворность развиваемого подхода. Положим в уравнении (1)

$$\chi(M,t) = -k_o M \ln\left(\frac{M}{M_m}\right) \quad \text{и} \quad g(M,t) = k_o M. \qquad (6)$$

Здесь k_o – константа; M_m – математическое ожидание случайной величины $M(t)$.

Тогда уравнение (1) примет вид:

$$\frac{dM}{dt} = -k_o M \ln\left(\frac{M}{M_m}\right) + k_o M n(t) \qquad (7)$$

Уравнение Э-Ф-П (3), вытекающее из стохастического дифференциального уравнения (7), имеет вид:

$$\frac{\partial P(M,t)}{\partial t} = k_0 \frac{\partial}{\partial M}\left[(\ln\frac{M}{M_m} - \frac{1}{4}k_0 N_0) M P(M,t) \right] + \\ + \frac{1}{4}k_0^2 N_0 \frac{\partial^2}{\partial M^2}\left[M^2 P(M,t) \right] \quad (8)$$

Применяя формулу (5), сразу выпишем выражение для предельного распределения макромолекул по молекулярным массам

$$P_{st}(M) = \frac{1}{\delta M\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln M - \ln M_m)^2}{2\delta^2} \right]; \delta^2 = \frac{kN_0}{4}. \quad (9)$$

Это известное в физической химии полимеров распределение Крамера – Ленсинга [10]. В более общем случае для описания процесса механодеструкции макромолекул можно использовать многомерные марковские процессы и систему дифференциальных уравнений вида (1).

Рассмотрим второй пример. Положим в уравнении (1) $\chi(M, t) = \chi(M)$; $g = 1$.

Тогда уравнение (1) примет вид:

$$\frac{dM(t)}{dt} = \chi(M) + n(t). \quad (10)$$

Для нахождения функции $\chi(r)$ можно, в первом приближении, воспользоваться обобщенным энергетическим законом, подобным тому, который применяется в теории диспергирования [11]:

$$\Delta\varepsilon = -c\frac{\Delta M}{M^m}. \quad (11)$$

Здесь c - константа, значение которой зависит от прочности связей между цепями в макромолекулах полимера; $\Delta\varepsilon$ – удельная энергия разрушения связей между цепями макромолекул, определяющая величину энергозатрат, которые необходимы для изменения среднего значения массы макромолекулы на величину ΔM. Если в уравнении принять $m = 1$, то для величины $\Delta M/\Delta t$, получим уравнение

$$\frac{\Delta M}{\Delta t} = -M\frac{\Delta\varepsilon}{c\Delta t} \quad (12)$$

Обозначив $k = c^{-1}\Delta\varepsilon/\Delta t$, приходим к выражению для средней скорости разрушения макромолекул в виде

$$\chi(M) = -KM. \quad (13)$$

Для того, чтобы учесть процесс агрегирования, объединения фрагментов разрушенных макромолекул (подобный побочный процесс «реверсии» имеет место, например, при гидролизе полисахаридов крахмала, глюкозы и т.п.), представим среднюю скорость деструкции в виде соотношения

$$\chi(M) = -kM + \beta/M. \quad (14)$$

Здесь χ – кинетическая константа «реверсии» фрагментов макромолекул. В этом случае уравнение (10) примет следующий вид:

$$\frac{dM(t)}{dt} = -kM + \frac{\beta}{M} + n(t). \quad (15)$$

Используя (5), можно записать выражение для стационарной плотности вероятности распределения макромолекул по размерам

$$P_{s,t}(M) = \frac{4}{N_0}\left[\frac{kM^2}{2} - \beta\ln M \right] = CM^{\frac{\beta}{k\delta^2}} \exp\left(-\frac{M^2}{2\delta^2} \right);$$

где $$\delta^2 = \frac{N_0}{4k}, C = \frac{2}{(2\delta^2)^{\frac{2\beta}{N_0}+\frac{1}{2}}\partial\left(\frac{1}{2}+\frac{2\beta}{N_0}\right)}. \quad (16)$$

Уравнение Э-Ф-П, соответствующее уравнению (15), имеет вид:

$$\frac{\partial P(M,t)}{\partial t} = \frac{\partial\left[\left(kM - \frac{\beta}{M}\right)P\right]}{\partial M} + \frac{1}{2}N_0\frac{\partial^2 P}{\partial M^2}. \quad (17)$$

Решая уравнение (17), можно найти плотность вероятности перехода частиц из одного класса размеров в другой, математическое ожидание и двумерную плотность распределения макромолекул по массам.

Нетрудно видеть, что распределение (16) по своему виду близко к распределению Танга. Оно может быть использовано для предварительного качественного анализа процесса деструкции макромолекул в аппаратах (механохимических реакторах) периодического действия. Соотношение (16) свидетельствует о том, что в процессе разрушения макромолекул в пределе бесконечно больших времен устанавливается некоторое финитное распределение, которое не зависит от начального распределения макромолекул по массам.

Таким образом, из стохастического дифференциального уравнения кинетики механодеструкции строго выведены стохастические диффузионные модели кинетики деструкции макромолекул полимера. Аналитическим путем из диффузионных уравнений получены асимптотические законы распределения макромолекул по массам для двух частных случаев. Показано, что в одном частном случае диффузионная модель кинетики механодеструкции порождает распределение макромолекул по массам, которое в физической химии полимеров называют распределением Крамера – Ленсинга. В другом частном случае, при наличии процессов «реверсии» или агрегирования макромолекул, диффузионная модель приводит к распределению, близкому, по своему виду, к распределению Танга.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проекты № 12-08-00737-а и № 12-08-976-08 р_центр_а).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Барамбойм Н.К.** Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия. 1978. 384 с.;
   BaramboinN.K. Mechanochemistry of Polymers. London. Maclaren Sons, Ltd. 1964. 261 p.
2. **Падохин В.А.** // Сб. докладов III Международной конференции «Теоретические и экспериментальные основы создания нового оборудования». Иваново-Плёс. 1997. С. 258;
   Padokhin V.A. // Collection of presentations of III Int. Conf. "Theoretical and experimental foundations of new equipment creation". Ivanovo-Plyos. 1997. P. 258 (in Russian).
3. **Хайнике Г.** Трибохимия. М.: Мир. 1987. 584 с.;
   Heiniche G. Tribochemistry. Berlin. Akademie-Verlag. 1984. 495 p.
4. **Шарпатый В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 9. С. 3-10;
   Sharpatyiy V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. T. 49. N 9. P. 3-10 (in Russian).
5. **Пен В.Р., Левченко С.И.** // Изв. Вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 8. С. 99;
   Pen V.R., Levchenko S.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. T. 48. N 8. P. 99 (in Russian).
6. **Ito K.** Stochastic integral. Tokyo. Proc. Imp. Acad. 1944. V. 20. P. 519-524.
7. **Стратонович Р.Л.** // Вестник МГУ. Математика. механика. 1964. № 1. С. 3-11;
   Stratonovich R.L. // Vestnik MGU. Matematica. Mekhanika. 1964. N 1. P. 3-11 (in Russian).
8. **Кляцкин В.И.** Стохастические уравнения: теория и её приложения в акустике, гидродинамике и радиофизике. В 2-х томах. М.: Физматлит. 2008. Т. 1. 320 с., Т. 2. 344 с.;
   Klyatskin V.I. Stochastic equations: theory and its applications in acoustics, hydrodynamics and radio physiks . M.: Fizmatlit. 2008. T. 1. 320 p., T. 2. 344 p. (in Russian).
9. **Кольберт М.Я., Сухов Ю.М.** Вероятность и статистика в примерах и задачах. Т. 2. Марковские цепи как отправная точка теории случайных процессов и их приложения. М.: МЦНМО. 2010. 560 с.;
   Kolbert M.Ya., Sukhov Yu.M. Propability and statistics in examples and tasks. V. 2. Markov's chains as starting point of theory of stochastic processes and its application. M.: MTSNMO. 2010. 560 p. (in Russian).
10. Фракционирование полимеров. / Под ред. М. Кантова. М: Мир. 1971. 444 с.;
    Polymer fractionation. / Ed. by M. Cantow. New York. London. Academic press. 1967. 181 p.
11. **Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Арутюнов С.Ю.** Системный анализ процессов химической технологии. Процессы измельчения и смешения сыпучих материалов. М.: Наука. 1985. 440 с.;
    Kafarov V.V., Dorokhov I.N., Arutyunov S.Yu. System analysis of chemical technological processes. Processes of milling and mixing granular materials M.: Nauka. 1985. 440 p. (in Russian).

УДК 541.64 + 547(495.9 + 333.3,4)

А.А. Жанситов*, А.И. Мартыненко, Н.И. Попова**, Н.А. Сивов**, С.Ю. Хаширова**

СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОМЕРОВ МЕТАКРИЛОИЛГУАНИДИНА И ЕГО ГИДРОХЛОРИДА И ИХ СПОСОБНОСТЬ К РАДИКАЛЬНОЙ (СО)ПОЛИМЕРИЗАЦИИ

(*Кабардино-Балкарский государственный университет,
**Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН)
e-mail: sivov@ips.ac.ru

Рассматриваются новые подходы к синтезу гуанидинсодержащих мономеров и полимеров. Синтезированы новые мономеры: метакрилоилгуанидин, его гидрохлорид, а также N.N'-диметакрилоилгуанидин. Показана возможность радикальной (со) полимеризации синтезированных мономеров.

Ключевые слова: метакрилоилгуанидин, метакрилоилгуанидин гидрохлорид, радикальная (со)полимеризация, ЯМР спектроскопия

Синтез новых макромолекул с заданной архитектурой и/или последовательностью звеньев, а также с определенными свойствами и молекулярно-массовыми характеристиками возможен различными путями, основными из которых в современной полимерной химии являются следующие: 1) синтез новых мономеров и получение на их основе новых высокомолекулярных соединений различного строения; 2) использование методов химической модификации полимеров, как известных, так и впервые полученных, для создания новых структур и придания им определенных практически полезных свойств; 3) применение новых полимеризационных подходов и систем к уже известным мономерам с целью регулирования строения и структуры, а также молекулярно-массовых характеристик получающихся полимеров (например, использование псевдоживой ради-

кальной полимеризации, основанной на реакциях обратимой передачи цепи и обратимого ингибирования).

В зависимости от поставленной задачи может быть использован любой из этих подходов. В данной работе основное внимание уделено первому направлению.

Ранее нами синтезированы новые мономеры диаллильного и акрилового ряда: диаллилгуанидинацетат (ДАГА) и трифторацетат (ДАГТФА), акрилат- (АГ) и метакрилатгуанидины (МАГ) , установлены их структура и строение [1 – 6]. При этом проводились исследования количественных физико-химических закономерностей процессов образования полиэлектролитов в водных средах [2, 7]; изучены кинетические особенности радикальной гомополимеризации и сополимеризации с диаллилдиметиламмонийхлоридом (ДАДМАХ) в водных средах [4, 7 – 9]; обнаружен ряд интересных явлений, например, микрогетерогенность и возникновение многообразных ионносвязанных внутримолекулярных структур при (со)полимеризации АГ и МАГ с ДАДМАХ [8 – 11]; одновременно проводился поиск возможностей для регулирования строения, структуры, распределения химических звеньев в макромолекулах, молекулярных масс и свойств [8, 9].

В результате из синтезированных мономеров получены соответствующие гомо- и сополимеры ДАГА, АГ и МАГ с ДАДМАХ и показана их высокая биоцидная и фунгицидная активность и низкая токсичность [12 – 16].

Опираясь на опыт предыдущих работ, нами начаты исследования перспективных объектов новых производных акриловых кислот – (мет)-акрилоилгуанидинов, содержащих ковалентно связанные гуанидиновые группы разного строения, дающие возможность изменять структуры в широких пределах, как для самих мономеров, так и для полимеров, полученных из них. Отметим, что при сравнении биоцидных свойств сополимеров диаллилгуанидинацетата и диаллилдиметиламмоний хлорида, с одной стороны, и сополимеров (мет)акрилатгуанидинов и диаллилдиметиламмоний хлорида, с другой, было показано, что ковалентно связанные гуанидиновые группы придают первым сополимерам более высокую биоцидную активность [1, 12 – 16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР измеряли на спектрометре “Bruker DRX500” (500.13 МГц для ^{1}H) в D_2O, и DMSO-d_6 при 25°C, химические сдвиги определены относительно остаточных протонов растворителя.

Подготовка исходных реагентов и растворителей. Метанол абсолютный (Aldrich), метакрилоилхлорид (Aldrich) и метилметакрилат (Merck) использовали без дополнительной обработки.

Диоксан сушили над $CaCl_2$, а затем кипятили над натрием и перегоняли над натрием, ацетон сушили над $CaCl_2$, а затем кипятили и перегоняли над P_2O_5.

Метакрилоилгуанидин. *а) Получение метилата натрия.* В трехгорлую колбу (объемом 0.25 л) снабженную мешалкой и обратным холодильником, помещали необходимое количество металлического натрия (4.6 г, 0.2 моль) и прикапывали метиловый спирт (100 мл), после добавления ~30 мл весь натрий растворялся, после чего доливали остальной спирт.

б) Получение гуанидина. В полученный раствор метилата натрия при перемешивании порциями добавляли эквимольное количество (19.0 г, 0.2 моль) гуанидингидрохлорида (ГГХ) Реакционный раствор перемешивали в течение 4 часов и оставляли в холодильнике на ночь. На следующий день раствор гуанидина отфильтровывали от выпавшего осадка хлорида натрия, отгоняли на роторном испарителе, остаток сушили в вакуумном шкафу для получения твердого гуанидина.

в) Получение метакрилоилгуанидина (МГУ). К полученному накануне гуанидину в колбе, снабженной мешалкой, термометром, капельной воронкой, добавили в качестве растворителя диоксан, ММА или ацетон и прикапывали метилметакрилат. В процессе прикапывания метилметакрилата начал образовываться осадок (циклические продукты). Раствор перемешивали определенное время при комнатной температуре или при нагревании. По окончании раствор отфильтровали, после удаления растворителя получали МГУ (подробные данные по реакционной смеси и выходам для ряда экспериментов приведены в таблице).

Таблица

Исследование синтеза метакрилоилгуанидина в различных условиях

***Table.* Investigation of methacryloyl guanidine synthesis at different conditions**

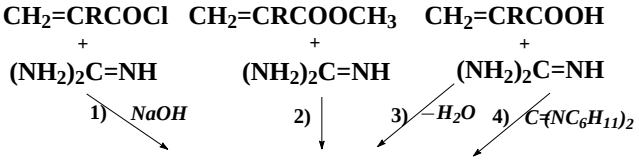
№ п/п	Условия реакции				Выход, %	
	Растворитель	*T*, °C	Время, ч	*C*, моль/л	Общий	МГУ
1	Диоксан	20	57	1.18	92	66
2	Диоксан	20	47	0.71	95	61
3	Диоксан	20	63	0.40	94	49
4	Диоксан	60	3.5	0.73	91	55
5	ММА	20	47	2.31	98	65
6	ММА	40	2	4.59	88	67
7	Ацетон	20	17.5	1.33	100	64

Анализ данных, представленных в таблице, позволяет сделать следующие выводы. Общий выход продуктов реакции практически количественный. Наилучшие результаты получаются при проведении процесса в ММА, когда он используется и как растворитель, и как реагент. В ацетоне и диоксане выход МГУ достаточно высок, однако длительное перемешивание реакционной смеси и нагревание увеличивают степень протекания побочных процессов.

Метакрилоилгуанидин гидрохлорид. МГГХ синтезировали прикапыванием раствора конц. соляной кислоты (3.0 мл, 0.03 моль) к раствору 3.7 г (0.03 моль) МГУ в 150 мл ацетона при – 3°С в течение 0.5 ч, после чего перемешивали при комнатной температуре 2.5 ч. Выпавший осадок отфильтровали, промыли сухим ацетоном. Выход МГГХ 3.9 г (80%). Контроль над процессами проводили с использованием метода ЯМР спектроскопии

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были исследованы следующие методы синтеза (мет) акрилоилгуанидинов: через хлорангидриды, через метил(мет)акрилаты, два варианта через соответствующие кислоты. На основании полученных к настоящему моменту данных наиболее перспективными представляются первые два (схема 1, R = H или CH_3).



CH_2=CRCONHC(=NH)NH_2

Схема 1
Scheme 1

На их основе разработаны методы синтеза новых перспективных мономерных амидов – метакрилоилгуанидина (МГУ) и N,N'-диметакрилоилгуанидина (ДМГУ). При взаимодействии гуанидина с метакрилоилхлоридом образуются гидрохлорид амида МГУ (МГГХ) и диамид ДМГУ (схема 2), а при реакции с метилметакрилатом – амид МГУ (схема 3). Процесс получения амидов МГУ и ДМГУ осложнен образованием побочных циклических амидов (схема 4), которые могут являться потенциальными мономерами для проведения полимеризации по механизму живых цепей. МГГХ также получали из МГУ и соляной кислоты в ацетоне. Структура новых соединений определена ЯМР-спектроскопией (рис. 1 и 2).

Показана возможность радикальной полимеризации синтезированных амидов МГУ. Однако

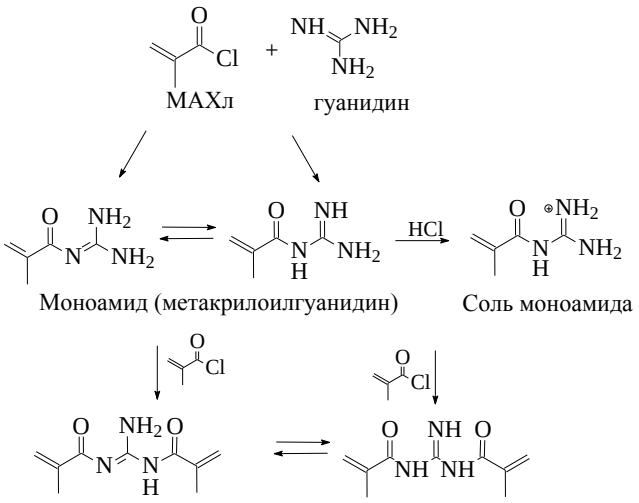


Схема 2
Scheme 2

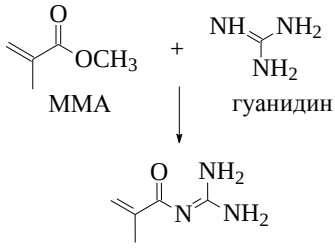


Схема 3
Scheme 3

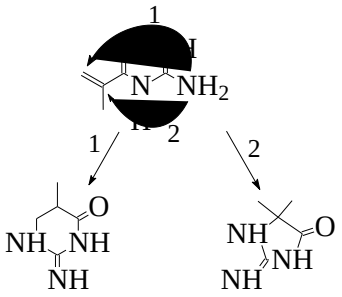


Схема 4
Scheme 4

при проведении этого процесса было обнаружено, что в качестве продукта реакции, в основном, получается гель-фракция (80%), золь-фракция содержит исходный мономер. Это связано, как было установлено спектроскопическими исследованиями, со структурой исходного мономера (см. структуру на схемах 2 и 3), при полимеризации которого в росте цепи участвуют, по-видимому, C=C и C=N двойные связи, которые находятся в сопряжении. При сополимеризации МГУ с ДАДМАХ были получены как гель-фракция, так и водорастворимый полимер. На основе гидрохлорида метакрилоилгуанидина, в котором такого сопряжения нет (структура на схеме 2), были получены водорастворимые гомополимер и сополимер с ДАДМАХ.

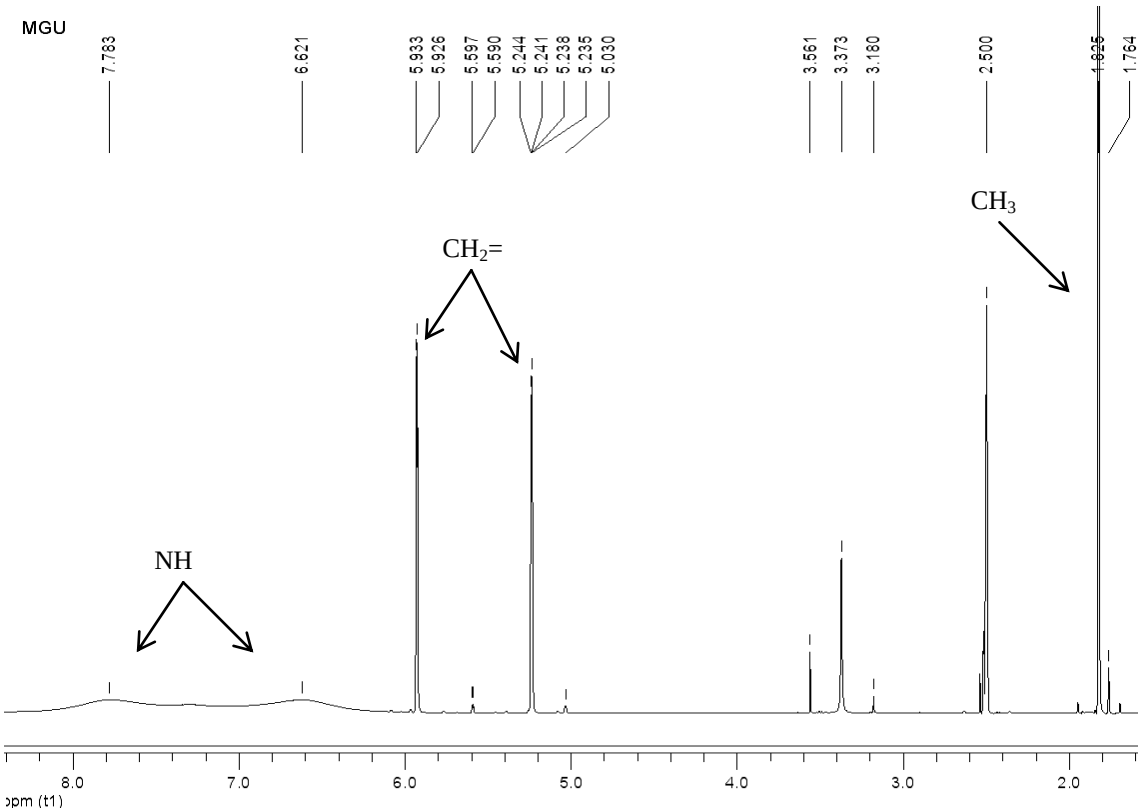


Рис. 1. Спектр ЯМР[1] НМГУ в DMSO-d_6
Fig. 1. NMR[1]H spectrum of MGU in DMSO-d_6

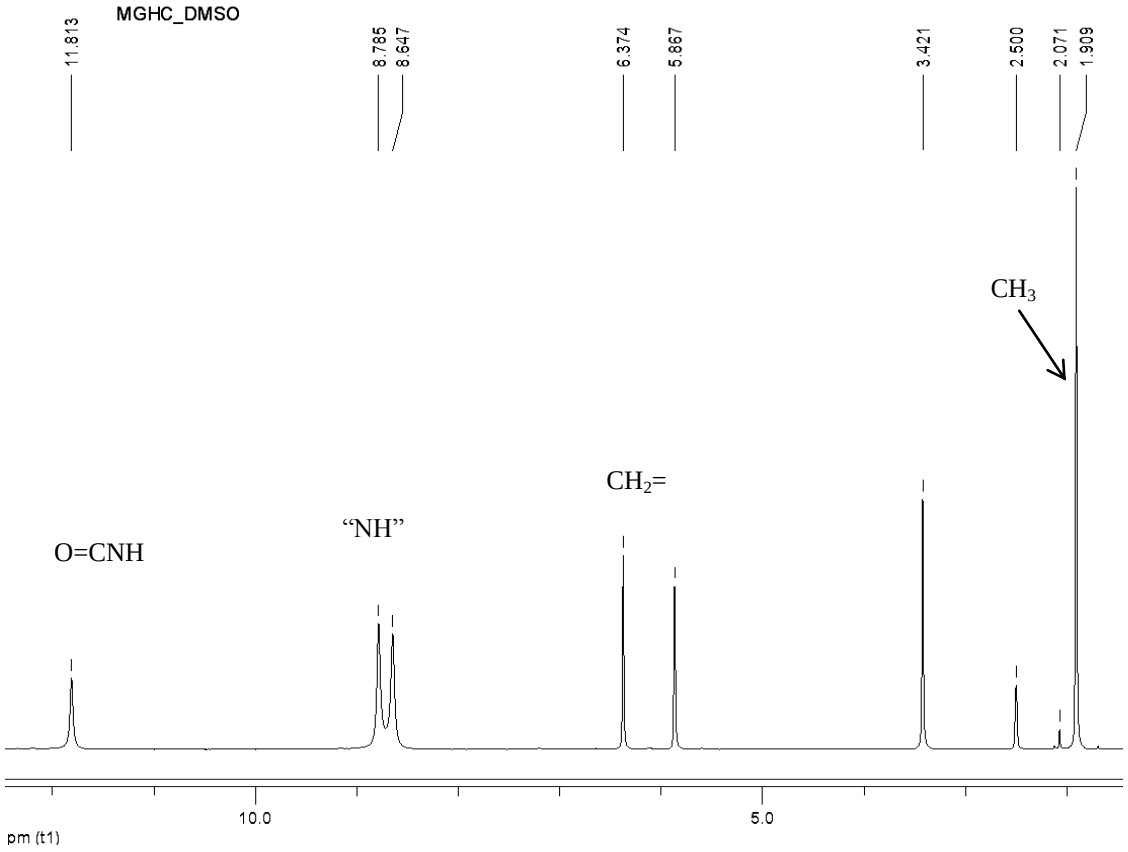


Рис. 2. Спектр ЯМР[1]Н МГГХ в DMSO-d_6
Fig. 2. NMR[1]H spectrum of MGHC in DMSO-d_6

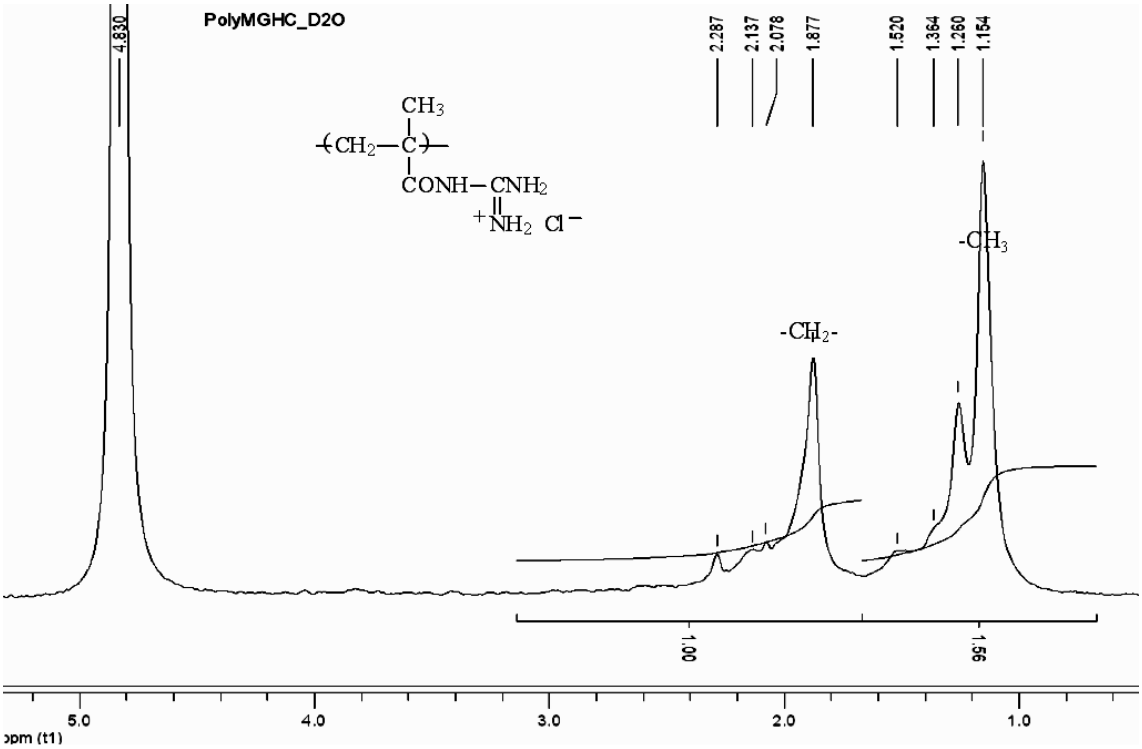


Рис. 3. Спектр ЯМР^{1}Н полиМГГХ в D_2O
Fig. 3. NMR^{1}H spectrum of polyMGHC in D_2O

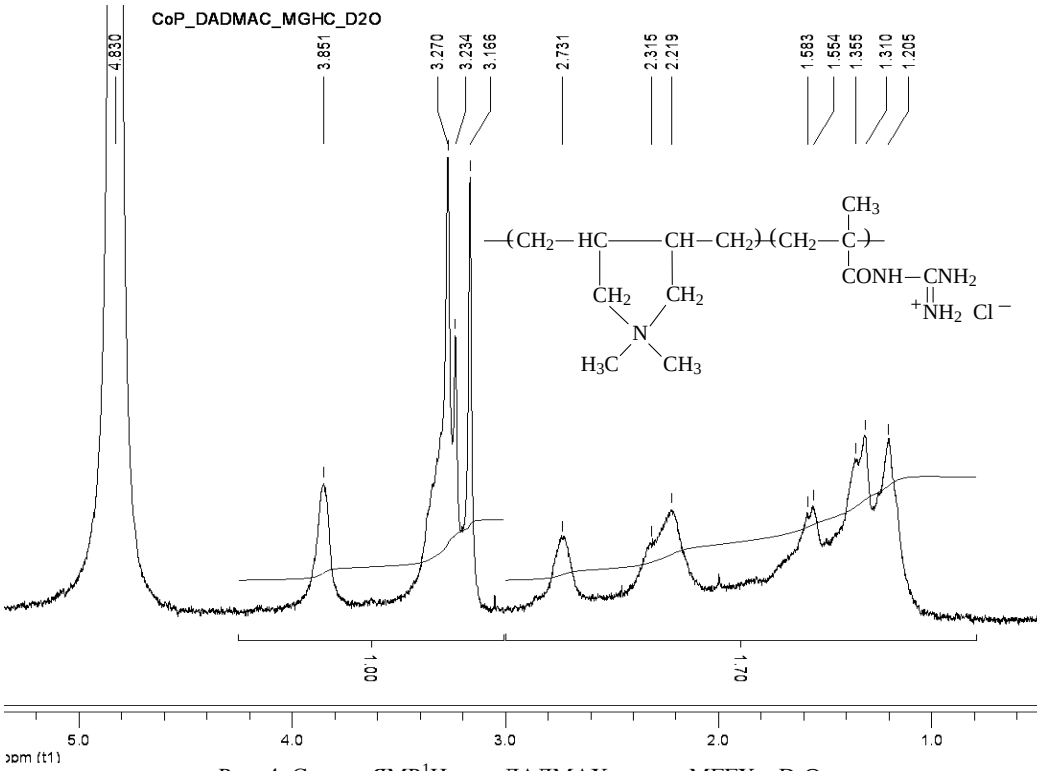


Рис. 4. Спектр ЯМР^{1}Н полиДАДМАХ-сополиМГГХ в D_2O
Fig. 4. NMR^{1}H spectrum of polyDADMAC-copoly-MGHC in D_2O

Спектры ЯМР^{1}Н ряда полимерных продуктов и их структуры приведены на рис. 3, 4. Исходный сомономерный состав для сополимеризационных систем ДАДМАХ:МГУ и ДАДМАХ:МГГХ использовался 50:50 мол. % (вода, 60°С, персульфат аммония). Состав сополимеров по данным ЯМР ^{1}Н спектроскопии для первого случая – 57:43 (растворимая часть), для второго случая – 31:69. Состав сополимеров определяли по разработанной ранее методике [11, схема «$M_1 – M_2$»].

О дальнейшем развитии исследований по различным направлениям, связанным с синтезом мономеров, полимеризацией, модификацией и возможных практических перспективах синтезированных систем нами ранее сообщалось [17, 18].

Таким образом, можно сделать вывод о том, что в данной работе синтезированы представители нового класса гуанидинсодержащих мономеров и полимеров и доказано их строение. Представители этого класса соединений могут найти применение в различных областях, в частности, как биоцидные препараты, носители лекарственных форм и др.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Zaikov G.E., Malkanduev Yu.A., Khashirova S.Yu., Esmurziev A.M., Martynenko A.I., Sivova L.I., Sivov N.A.** // Russ. Pol. News. 2003. V. 8. N 4. P. 1-7.
2. **Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Попова Н.И., Хаширова С.Ю., Эсмурзиев А.М.** // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 1. С. 47-51
   Sivov N.A., Martynenko A.I., Kabanova E.Yu., Popova N.I., Khashirova S.Yu., Esmurziev A.M. // Neftekhimiya. 2004. V. 44. N 1. P. 47-51 (in Russian).
3. **Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Малкандуев Ю.А., Кабанова Е.Ю., Попова Н.И., Жанситов А.А., Таов О.А., Хаширова С.Ю., Сапаев Х.Х.** // Сб. тр. 3-й Всероссийской научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» Нальчик. 2007. С. 160-164;
   Sivov N.A., Martynenko A.I., Malkanduev Yu.A., Kabanova E.Yu., Popova N.I., Zhansitov A.A., Taov O.A., Khashirova S.Yu., Sapaev Kh.Kh. // Proceedings of 3rd All-Russian scientific-practical conference "New polymer composites". Nalchik. 2007. P. 160-164 (in Russian).
4. **Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Попова Н.И., Малкандуев Ю.А.** // Изв. вузов. Сев.-Кавк. Регион. Естественные науки. 2006. №3. С. 33-36;
   Sivov N.A., Martynenko A.I., Kabanova E.Yu., Popova N.I., Malkanduev Yu.A. // Izvestiya Vuzov. Sev.-Kavk. Region. Estesstvennye nauki. 2006. N 3. P. 33-36 (in Russian).
5. **Хаширова С.Ю., Малкандуев Ю.А., Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Эсмурзиев А.М., Жанситов А.А., Таов О.А.** // Изв. вузов. Сев.-Кавк. Регион. Естественные науки. 2006. №3. С. 42-44;
   Khashirova S.Yu., Malkanduev Yu.A., Sivov N.A., Martynenko A.I., Esmurziev A.M., Zhansitov A.A., Taov O.A. // Izvestiya Vuzov. Sev.-Kavk. Region. Estesstvennye nauki 2006. N 3. P. 42-44 (in Russian).
6. **Сивов Н.А., Сивов А.Н., Малкандуев Ю.А., Мартыненко А.И., Хаширова С.Ю., Эсмурзиев А.М., Жанситов А.А., Таов О.А.** // Изв. вузов. Сев.-Кавк. Регион. Естественные науки. 2006. №4. С. 53-65;
   Sivov N.A., Sivov A. N., Malkanduev Yu.A., Martynenko A.I., Khashirova S.Yu., Esmurziev A.M., Zhansitov A.A., Taov O.A. // Izvestiya Vuzov. Sev.-Kavk. Region. Estesstvennye nauki 2006. N 4. P. 53-65 (in Russian).
7. **Хаширова С.Ю., Мартыненко А.И., Сивов Н.А., Эсмурзиев А.М., Попова Н.И., Кабанова Е.Ю., Малкандуев Ю.А.** // Сб. тр. 2-й Всероссийской научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик. 2005. С. 73-75;
   Khashirova S.Yu., Martynenko A.I., Sivov N.A., Esmurziev A.M., Popova N.I., Kabanova E.Yu., Malkanduev Yu.A. // Proc. 2nd All-Russian scientific-practical conference "New polymer composites". Nalchik. 2005. P. 73-75 (in Russian).
8. **Сивов Н.А., Малкандуев Ю.А., Сарбашева А.И., Байдаева М.Х., Хаширова С.Ю.** // Сб. тр. 3-й Всероссийской научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик. 2007. С. 171-174;
   Sivov N.A., Malkanduev Yu.A., Sarbasheva A.I., Baiydaeva M.Kh., Khashirova S.Yu. // Proc. 3rd All-Russian scientific-practical conference "New polymer composites". Nalchik. 2007. P. 171-174 (in Russian).
9. **Мартыненко А.И., Попова Н.И., Кабанова Е.Ю., Лачинов М.Б., Сивов Н.А.** // Высокомол. Соед. Серия А. 2008. Т. 50. № 7. С. 1197-1208;
   Martynenko A.I., Popova N.I., Kabanova E.Yu., Lachinov M.B., Sivov N.A. // Vysokomol. Soed. Ser. A. 2008. V. 50. N 7. P. 1197-1208 (in Russian).
10. **Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Малкандуев Ю.А., Байдаева М.Х., Жанситов А.А., Таов О.А., Сарбашева А.И., Сапаев Х.Х.** // Сб. тр. 3-й Всероссийской научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы». Нальчик. 2007. С. 149-152;
    Sivov N.A., Martynenko A.I., Malkanduev Yu.A., Baiydaeva M.H., Zhansitov A.A., Taov O.A., Sarbasheva A.I., Sapaev H.H. // Proc. 3rd All-Russian scientific-practical conference "New polymer composites". Nalchik. 2007. P. 149-152 (in Russian).
11. **Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Бондаренко Г.Н., Филатова М.П., Кабанова Е.Ю., Попова Н.И., Сивов А.Н., Крутько Е.Б.** // Нефтехимия. 2006. Т. 46. №1. С. 44-64;
    Sivov N.A., Martynenko A.I., Bondarenko G.N. Filatova M.P., Kabanova E.Yu., Popova N.I., Sivov A.N., Krut'ko E.B. // Neftekhimiya. 2006. V. 46. N 1. P. 44-64 (in Russian).
12. **Zaikov G.E., Malkanduev Yu.A., Khashirova S.Yu., Esmurziev A.M., Martynenko A.I., Sivova L.I., Sivov N.A.** // J. Appl. Pol. Sci. 2004. V. 91. P. 439-444.
13. **Малкандуев Ю.А., Хаширова С.Ю., Сарбашева А.И., Байдаева М.Х., Сивов Н.А.** // «Актуальные вопросы современного естествознания» 2006. Вып. 4. С. 46-54;
    Malkanduev Yu.A., Khashirova S.Yu., Sarbasheva A.I., Baiydaeva M.H., Sivov N.A. // Actual problems of modern science. 2006. N 4. P. 46-54 (in Russian).
14. **Сивов Н.А., Малкандуев Ю.А., Хаширова С.Ю., Байдаева М.Х., Сарбашева А.И., Жанситов А.А., Таов О.А., Каблахова Н.О.** // Сб. тр. 3-й Всероссийской научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» Нальчик. 2007. С. 156-160;
    Sivov N.A., Malkanduev Yu.A., Khashirova S.Yu., Baiydaeva M.H., Sarbasheva A.I., Zhansitov A.A., Taov O.A., Kablakhova N.O. // Proc. 3rd All-Russian scientific-practical conference "New polymer composites". Nalchik. 2007. P. 156-160 (in Russian).
15. **Sivov N.A., Martynenko A.I., Popova N.I., Kabanova E.Yu., Khashirova S.Yu., Esmurziev A.M.** // European Polymer Congress. Moscow. Russia. 2005.Ref. 5880. P. 128.
16. **Malkanduev Yu.A.; Sivov N.A., Khashirova S.Yu., Esmurziev A.M.** // XIV International Materials Research Congress 2005. Cancun. Mexico. P. 44.

17. **Sivov N.A.** In Modern Tendencies in Organic and Bioorganic Chemistry. Nova Science Publishers Inc. 2008. Chapter 32. P. 361-36.
18. **Лигидов М.Х., Микитаев А.К., Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Пахомов С.И., Сивов Н.А., Хаширова С.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 87-89;

Ligidov M.Kh., Mikitaev A.K., Musayev Yu.I., Musayeva E.B., Pakhomov S.I., Sivov N.A., Khashirova S.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 87-89 (in Russian).

УДК 541(64+127) : 547.538.141

Н.В. Улитин, Р.Я. Дебердеев, Т.Р. Дебердеев

КИНЕТИКА РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА, ПРОТЕКАЮЩЕЙ В УСЛОВИЯХ ОБРАТИМОЙ ПЕРЕДАЧИ ЦЕПИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТРИТИОКАРБОНАТОВ

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)
e-mail: n.v.ulitin@mail.ru; rudeberdeev@rambler.ru; deberdeev@mail.ru

Смоделирована кинетика получения полистирола радикальной полимеризацией по механизму присоединения-фрагментации в присутствии дибензилтритиокарбоната. Справедливость модели доказана хорошей корреляцией расчетных и экспериментальных значений средних молекулярно-массовых характеристик полимера.

Ключевые слова: моделирование, обратимая передача цепи, полистирол, радикальная полимеризация

ВВЕДЕНИЕ

Контролируемая радикальная полимеризация является одним из перспективных методов синтеза полимеров с регулируемой молекулярной массой и узким молекулярно-массовым распределением [1-3]. Особое внимание уделяется исследованиям контролируемой радикальной полимеризации с обратимой передачей цепи (ОПЦ) по механизму присоединения-фрагментации (RAFT – reversible addition-fragmentation chain transfer) [3]. Многочисленные публикации по классическому процессу ОПЦ-полимеризации, где агентами обратимой передачи цепи (ОПЦ-агенты, или RAFT agents) служат серосодержащие соединения вида Z–C(=S)–S–R' (Z – стабилизирующая группа, R' – уходящая группа), преимущественно имеют двойную направленность: синтез новых ОПЦ-агентов и исследование кинетики с последующим математическим моделированием процесса (см. библиографию в [3]). Как в первом, так и во втором направлениях достигнуты успехи. Что же касается ОПЦ-полимеризации в присутствии симметричных ОПЦ-агентов – тритиокарбонатов R'–S–C(=S)–S–R', использование которых приводит к получению разветвленных узкодисперсных полимеров, то здесь из-за сложности механизма изучение кинетики проведено только в общем виде [4], а моделирование процесса не осуществлялось. В связи с этим фактом, целью статьи стало создание модели, формализующей кинетику инициированной 2,2'-азобис(изобутиронитрилом) (АИБН) ОПЦ-полимеризации стирола в присутствии дибензилтритиокарбоната (ДБТК), а также проверка адекватности модели на примере расчета молекулярно-массовых характеристик образцов полимера.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Стирол перегоняли под вакуумом. АИБН перекристаллизовывали из метанола. ДБТК получали по методике из [4].

Образцы для полимеризации готовили растворением АИБН и ДБТК в мономере. Растворы заливали в ампулы длиной 100 мм и внутренним диаметром 3 мм, которые после дегазации в режиме "замораживание-размораживание" отпаивали. Кинетику полимеризации изучали при 60°С на калориметре ДАК-1-1. Кинетические параметры полимеризации рассчитывали на основании калориметрических данных с использованием значения энтальпии полимеризации ΔH = -73.8 кДж/моль [5].

Молекулярно-массовые характеристики образцов полимера определяли методом гель-проникающей хроматографии в тетрагидрофуране при 35°С на хроматографе GPCV 2000 фирмы «Waters» на 2 последовательных колонках

PLgel MIXED-C 300×7.5 мм, заполненных стирагелем с размером пор 5 мкм. Скорость элюирования – 0.1 мл/мин. Хроматограммы обрабатывали в программе «Empower Pro» (калибровка по полистирольным стандартам).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетическая схема включает в себя следующие стадии.

1. Вещественное инициирование

$$I \xrightarrow{k_d} 2R(0)$$

2. Термическое инициирование [6]. Участие полимера в этих реакциях должно приводить к влиянию на молекулярно-массовое распределение (ММР). Но, так как окончательный механизм этих реакций не установлен, при записи уравнений для полимерных продуктов этим обстоятельством будем пренебрегать.

$$3M \xrightarrow{k_{i1}} 2R(1)$$

$$2M+P \xrightarrow{k_{i2}} R(1)+R(i)$$

$$2P \xrightarrow{k_{i3}} 2R(i)$$

В этих трех реакциях общая концентрация полимера записана как П.

3. Рост цепи

$$R(0)+M \xrightarrow{k_p} R(1)$$

$$R'+M \xrightarrow{k_p} R(1)$$

$$R(i)+M \xrightarrow{k_p} R(i+1)$$

4. Передача цепи на мономер

$$R(i)+M \xrightarrow{k_{tr}} P(i, 0, 0, 0)+R(1)$$

5. Обратимая передача цепи [4]. В качестве широко используемого [7] допущения принимаем, что константа фрагментации интермедиатов не зависит от длины уходящего радикала.

$$R(i)+RAFT(0, 0) \underset{k_f}{\overset{k_{a1}}{\rightleftarrows}} Int(i, 0, 0)$$

$$Int(i, 0, 0) \underset{k_{a2}}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}} RAFT(i, 0)+R' \qquad (I)$$

$$R(j)+RAFT(i, 0) \underset{k_f}{\overset{k_{a2}}{\rightleftarrows}} Int(i, j, 0)$$

$$Int(i, j, 0) \underset{k_{a2}}{\overset{k_f}{\rightleftarrows}} RAFT(i, j)+R' \qquad (II)$$

$$R(k)+RAFT(i, j) \underset{k_f}{\overset{k_{a2}}{\rightleftarrows}} Int(i, j, k) \qquad (III)$$

6. Обрыв цепи [4]

$$R(0)+R(0) \xrightarrow{k_{t1}} R(0)\text{-}R(0)$$

$$R(0)+R' \xrightarrow{k_{t1}} R(0)\text{-}R'$$

$$R'+R' \xrightarrow{k_{t1}} R'\text{-}R'$$

$$R(0)+R(i) \xrightarrow{k_{t1}} P(i, 0, 0, 0)$$

$$R'+R(i) \xrightarrow{k_{t1}} P(i, 0, 0, 0)$$

$$R(j)+R(i\text{-}j) \xrightarrow{k_{t1}} P(i, 0, 0, 0),$$

$$R(0)+Int(i, 0, 0) \xrightarrow{k_{t2}} P(i, 0, 0, 0)$$

$$R(0)+Int(i, j, 0) \xrightarrow{k_{t2}} P(i, j, 0, 0)$$

$$R(0)+Int(i, j, k) \xrightarrow{k_{t2}} P(i, j, k, 0)$$

$$R'+Int(i, 0, 0) \xrightarrow{k_{t2}} P(i, 0, 0, 0)$$

$$R'+Int(i, j, 0) \xrightarrow{k_{t2}} P(i, j, 0, 0)$$

$$R'+Int(i, j, k) \xrightarrow{k_{t2}} P(i, j, k, 0)$$

$$R(j)+Int(i, 0, 0) \xrightarrow{k_{t2}} P(i, j, 0, 0)$$

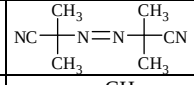
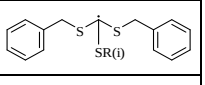
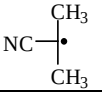
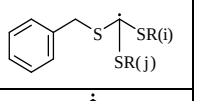
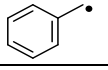
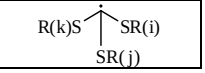
$$R(k)+Int(i, j, 0) \xrightarrow{k_{t2}} P(i, j, k, 0)$$

$$R(m)+Int(i, j, k) \xrightarrow{k_{t2}} P(i, j, k, m)$$

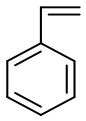
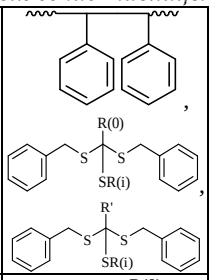
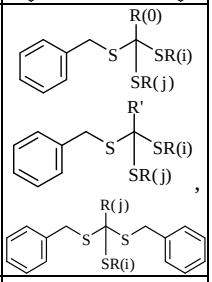
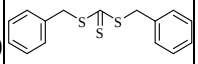
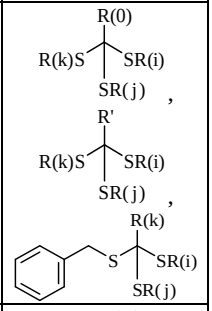
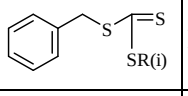
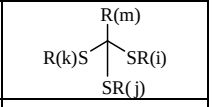
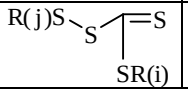
Обозначения: I, R(0), R(i), R', M, RAFT(i, j), Int(i, j, k), P(i, j, k, m) – компоненты реакционной системы (табл. 1); i, j, k, m – число мономерных звеньев в цепи; k_d – константа скорости реакции вещественного инициирования (табл. 2); k_{i1}, k_{i2}, k_{i3}, – константы скорости реакций термического инициирования (табл. 2); k_p, k_{tr}, k_{a1}, k_{a2}, k_f, k_{t1}, k_{t2} – константы скорости реакций роста цепи, передачи цепи на мономер, присоединения радикалов к низкомолекулярному ОПЦ-агенту, присоединения радикалов к высокомолекулярному ОПЦ-агенту, фрагментации интермедиатов, квадратичного обрыва радикалов и перекрестного обрыва радикалов и интермедиатов соответственно (табл. 2).

Таблица 1

Компоненты полимеризационной системы
***Table 1.* Components of polymerization system**

I		Int(i, 0, 0)	
R(0)		Int(i, j, 0)	
R'		Int(i, j, k)	

Продолжение таблицы

M		P(i, 0, 0, 0)	
R(i)		P(i, j, 0, 0)	
RAFT(0,0)		P(i, j, k, 0)	
RAFT(i, 0)		P(i, j, k, m)	
RAFT(i, j)			

Описывающая кинетику система дифференциальных уравнений:

$$d[I] / dt=-k_d[I];$$

$$d[R(0)]/dt=2f\,k_d[I]-[R(0)](k_p[M]+k_{t1}(2[R(0)]+[R']+$$

$$+[R])+k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty}[Int(i, 0, 0)]+\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[Int(i, j, 0)]+$$

$$+\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}[Int(i, j, k)]));$$

$$d[M] / dt=-(k_p([R(0)]+[R^{\cdot}]+[R])+k_{tr}[R])[M]-$$

$$-3k_{i1}[M]^3-2k_{i2}[M]^2([M]_0-[M]);$$

$$d[R^{\cdot}]/dt=-k_p[R'][M]+2k_f\sum_{i=1}^{\infty}[Int(i, 0, 0)]-$$

$$-k_{a2}[R^{\cdot}]\sum_{i=1}^{\infty}[RAFT(i, 0)]+k_f\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[Int(i, j, 0)]-$$

$$-k_{a2}[R']\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[RAFT(i, j)]-[R'](k_{t1}([R(0)]+2[R']+[R])+$$

Таблица 2

Кинетические константы
***Table 2.* Kinetic constants**

Константы	Ссылка
$f = 0.5,\ k_d=1.58\cdot10^{15}e^{-15501/T}$, c^{-1}, где T – температура, К	[6]
$k_{i1}=1.95\cdot10^{13}(k_{t1}/(k_p^2M_0^3))e^{-20293/T}$, $л^2/(моль^2\cdot с)$; $k_{i2}=4.30\cdot10^{17}(k_{t1}/(k_p^2M_0^3))e^{-23878/T}$, $л^2/(моль^2\cdot с)$; $k_{i3}=1.02\cdot10^{8}(k_{t1}/(k_p^2M_0^2))e^{-14807/T}$, л/(моль·с)	[6]
$k_p=4.27\cdot10^{7}e^{-3910/T}$, л/(моль · с)	[8]
$k_{tr}=2.31\cdot10^{6}e^{-6376/T}$, л/(моль · с).	[6]
$k_{a1}=1.5C_{П1}k_p$, л/(моль · с); $k_{a2}=3C_{П2}k_p$, л/(моль · с); $k_f=k_{a2}/(3K)$, c^{-1}; $K=4.85\cdot10^{-27}e^{22123/T}$, л/моль	получено нами
$C_{П1}=53,\ C_{П2}=1000$	[4]
$k_{t2}\approx k_{t1}\approx$ $\approx1.255\cdot10^{9}e^{-844/T}e^{-2(A_1C_M+A_2C_M^2+A_3C_M^3)}$, л/(моль·с); $A_1=2.57-5.05\cdot10^{-3}T$; $A_2=9.56-1.76\cdot10^{-2}T$; $A_3=-3.03+7.85\cdot10^{-3}T$; C_M– конверсия мономера.	[9]

$$+k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty}[Int(i, 0, 0)]+\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[Int(i, j, 0)]+$$

$$+\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}[Int(i, j, k)]));$$

$$d[RAFT(0,0)] / dt=-k_{a1}[RAFT(0,0)][R]+$$

$$+k_f\sum_{i=1}^{\infty}[Int(i, 0, 0)];$$

$$d[R(1)]/dt=2k_{i1}[M]^3+2k_{i2}[M]^2([M]_0-[M])+2k_{i3}([M]_0-$$

$$-[M])^3+k_p[M]([R(0)]+[R^{\cdot}]-[R(1)])+k_{tr}[R(i)][M]-$$

$$-k_{a1}[R(1)][RAFT(0,0)]+k_f[Int(1, 0, 0)]-$$

$$-k_{a2}[R(1)]\sum_{i=1}^{\infty}[RAFT(i, 0)]+2k_f[Int(1, 1, 0)]-$$

$$-k_{a2}[R(1)]\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{i=1}^{\infty}[RAFT(i,j)]+3k_f[Int(1,1,1)]-$$

$$-[R(1)](k_{t1}([R(0)]+[R^{\cdot}]+[R])+k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty}[Int(i,0,0)]+$$

$$+\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[Int(i,j,0)]+\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}[Int(i,j,k)])),\ i=2,...;$$

$$d[R(i)]/dt=k_p[M]([R(i-1)]-[R(i)])-k_{tr}[R(i)][M]-$$

$$-k_{a1}[R(i)][RAFT(0,0)]+k_f[I(i,0,0)]-$$

$$-k_{a2}[R(i)]\sum_{i=1}^{\infty}[RAFT(i,0)]+2k_f[I(i,j,0)]-$$

$$-k_{a2}[R(i)]\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[RAFT(i,j)]+3k_f[I(i,j,k)]-$$

$$-[R(i)](k_{t1}([R(0)]+[R^{\cdot}]+[R])+k_{t2}(\sum_{i=1}^{\infty}[I(i,0,0)]+$$

$$+\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}[I(i,j,0)]+\sum_{i=1}^{\infty}\sum_{j=1}^{\infty}\sum_{k=1}^{\infty}[I(i,j,k)])),\ i=2,...;$$

$$d[Int(i,0,0)]/dt=k_{a1}[RAFT(0,0)][R(i)]-3k_f[Int(i,0,0)]+$$

$$+k_{a2}[R^{\cdot}][RAFT(i,0)]-k_{t2}[Int(i,0,0)]([R(0)]+[R^{\cdot}]+[R]);$$

$$d[RAFT(i,0)]/dt=2k_f[Int(i,0,0)]-k_{a2}[R^{\cdot}][RAFT(i,0)]-$$

$$-k_{a2}[RAFT(i,0)][R]+2k_f[I(i,j,0)];$$

$$d[\Pi(i,0,0,0)]/dt=[R(i)](k_{t1}([R(0)]+[R^{\cdot}])+k_{tr}[M])+$$

$$+\frac{k_{t1}}{2}\sum_{j=1}^{i-1}[R(j)][R(i-j)]+k_{t2}[Int(i,0,0)]([R(0)]+[R^{\cdot}]);$$

$$d[P(i,j,0,0)]/dt=k_{t2}([Int(i,j,0)]([R(0)]+[R^{\cdot}])+$$

$$+\sum_{i+j=2}^{\infty}[R(j)][Int(i,0,0)]).$$

Здесь $[R]=\sum_{i=1}^{\infty}[R(i)]$ – общая концентрация макрорадикалов. В системе не приведены уравнения для [Int(i, j, 0)], [Int(i, j, k)], [RAFT(i, j)], [Π(i, j, k, 0)], и [Π(i, j, k, m)], так как они записываются по аналогии с уравнениями для [Int(i, 0, 0)], [RAFT(i, 0)] и [Π(i, j, 0, 0)]. Среднечисловая (M_n) и среднемассовая (M_w) молекулярные массы и коэффициент полидисперсности (PD) были получены из этой системы уравнений методом производящих функций [10]. Частные результаты расчетов параметров ММР полистирола по модели

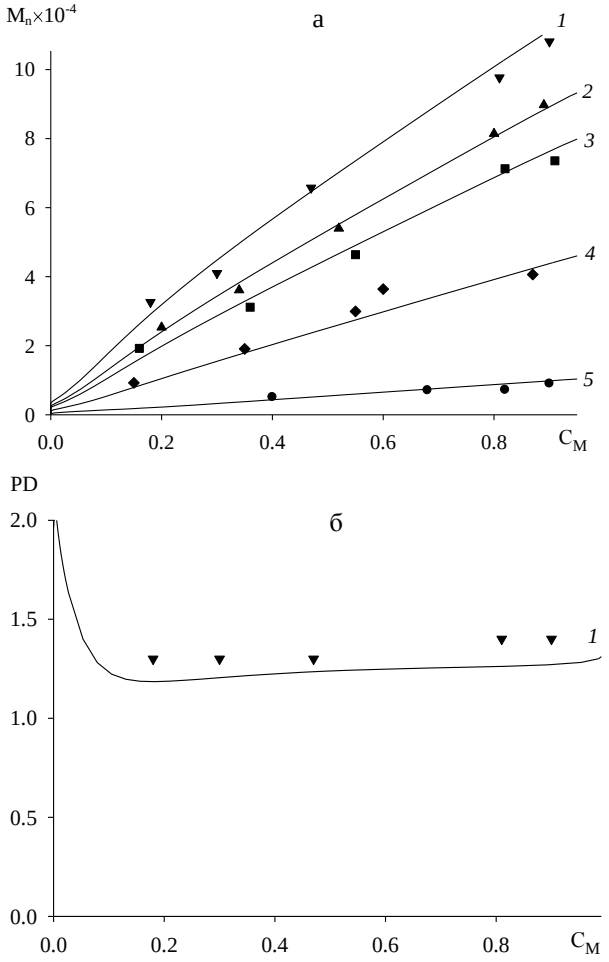


Рис. 1. Зависимость M_n (а) и PD (б) от конверсии мономера СМ для инициируемой АИБН ($[I]_0$=0.01моль/л) ОПЦ - полимеризации стирола в массе при 60°С в присутствии ДБТ $[RAFT(0,0)]_0$=0.005моль/л (линии – расчет по модели; точки – эксперимент): (*1*), 0.007 моль/л (*2*), 0.0087 моль/л (*3*), 0.0174 моль/л (*4*),0.087 моль/л (*5*)

Fig. 1. Dependence of average molecular mass M_n (a) and polydispersity coefficient PD (b) on monomer conversion CM being initiated by AIBN ([I]0=0.01 mole/l) styrene RAFT-polymerization in mass at 60°C in DBTC's presence (lines – calculation on model; points – experiment): $[RAFT(0,0)]_0$=0.005 mole/l (*1*), 0.007 mole/l (*2*), 0.0087 mole/l (*3*), 0.0174 mole/l (*4*), 0.087 mole/l (*5*)

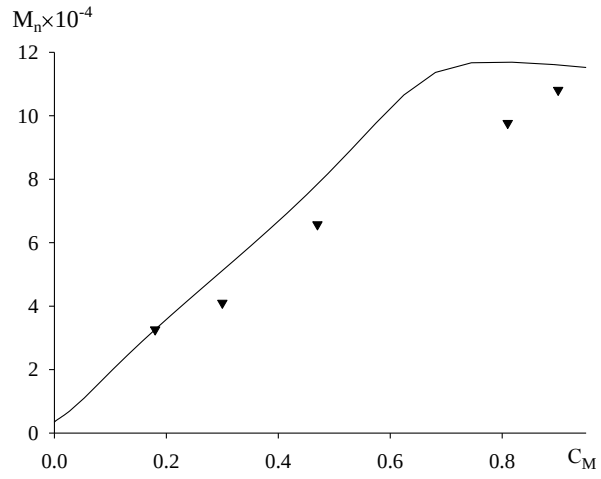


Рис. 2. Зависимость M_n от СМ для инициируемой АИБН ($[I]_0$=0.01 моль/л) ОПЦ-полимеризации стирола в массе при 60°С в присутствии ДБТК $[RAFT(0,0)]_0$ =0.005 моль/л (линии – расчет по модели в предположении отсутствия перекрестного обрыва радикалов и интермедиатов; точки – эксперимент)

Fig. 2. Dependence of average molecular mass M_n on monomer's conversion CM for initiated by AIBN ([I]0=0.01 mole/l) styrene RAFT-polymerization in mass at 60 °C in DBTC presence $[RAFT(0,0)]0$ = 0.005 mole/l (lines – calculation on model at assumption of lack of radicals and intermediates cross break; points – experiment)

представлены на рис. 1: установлено, что модель адекватно описывает эксперимент, доказывая тем самым кинетику процесса.

Важным доказательством механизма служит и то, что эксперимент не подтверждает расчета, сделанного при допущении отсутствия перекрестного обрыва радикалов и интермедиатов (рис. 2).

ЛИТЕРАТУРА

1. Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in ATRP. Ed. K. Matyjaszewski. Washington D.C.: American Chemical Society. 2009. 423 p.
2. Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP and OMRP. / Ed. by K. Matyjaszewski. Washington D.C.: American Chemical Society. 2009. 423 p.
3. Handbook of RAFT Polymerization. / Ed. by C. Barner-Kowollik. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH. 2008. 556 p.
4. **Chernikova E.V., Terpugova P.S., Garina E.S., Golubev V.B.** // Polymer Science. 2007. V. 49(A). N 2. P. 108-119.
5. Polymer Handbook. / Ed. by J. Brandrup, E.H. Immergut, E.A. Grulke. New York: John Wiley & Sons Inc. 1999. 2366 p.
6. **Kuzub L.I., Peregudov N.I., Irzhak V.I.** // Polymer Science. 2005. V. 47(A). N 10. P. 1063-1071.
7. **Zetterlund P.B., Perrier S.** // Macromolecules. 2011. V. 44. N 6. P. 1340-1346.
8. **Li D., Hutchinson R.A.** // Macromol. Rapid Com. 2007. V. 28. N 11. P. 1213-1218.
9. **Hui A.W., Hamielec A.E.** // J. Appl. Polym. Sci. 1972. V. 16. P. 749-769.
10. **Biesenberger J.A., Sebastian D.H.** Principles of polymerization engineering. New York: John Wiley & Sons Inc. 1983. 744 p.

Кафедра технологии переработки полимеров и композиционных материалов

УДК 544.3.032.73 : 667.62 : [667.621.633 + 546-32]

Е.П. Константинова, П.В. Николаев, Е.П. Рожкова

ПЕНООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ОЛИГОЭФИРФОСФАТНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

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

Предложен метод количественной оценки устойчивости воздушно-механических пен, основанный на кинетике выделения дисперсионной среды – водного раствора поверхностно-активного вещества. Найдены соотношения констант нестойкости «мокрой» – сферической и «сухой» – полиэдрической пен. Сопоставлены свойства пен, полученных из водных растворов алифатических и ароматических олигоэфирфосфатов. Показаны преимущества пен на основе растворов олигоэфирфосфатов – производных эпоксидных олигомеров и ортофосфорной кислоты.

Ключевые слова: олигоэфирфосфатные поверхностно-активные вещества, воздушно-механические пены, кинетика разрушения сферической и полиэдрической пен

В настоящее время все большую актуальность приобретают высокомолекулярные поверхностно-активные вещества (ПАВ). Они применяются при получении синтетических и искусственных дисперсий пленкообразующих веществ, а также в качестве целевых добавок (смачивателей, диспергаторов, стабилизаторов) в производстве пигментированных лакокрасочных материалов [1]. Олигомерные и полимерные ПАВ, в отличие от низкомолекулярных, обладают пленкообразующими свойствами и не ухудшают свойств полимерных покрытий. В дисперсных системах полимерные ПАВ образуют значительно более прочные и плотные поверхностные пленки, поскольку их цепеобразные молекулы ассоциированы за счет водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса. Сравнительная неподвижность макромолекул предотвращает их перемещение при столкновениях в результате броуновского движения; столкновения отличаются мягкостью и не ведут к коалесценции [2]. Олигомерные ПАВ не образуют традиционных мицелл, поэтому явления критичности в изменениях свойств их растворов могут не наблюдаться.

Большое практическое значение имеет явление пенообразования водных растворов ПАВ, особенно для пенообразователей, применяющихся для тушения пожаров. Для этого необходимы пены высокой кратности, стабильности и дополнительно низкогорючие. Поскольку проблема повышения эффективности средств пожаротушения в последние годы становится актуальной, исследования пенообразующей способности водных растворов олигомерных ПАВ и количественной оценки стабильности пен с целью их дальнейшего применения при разработке составов для тушения пожаров представляют значительный интерес [2 - 5].

Нами предложено применение в пенообразующих составах новых пленкообразующих пенообразователей – производных эпоксидных олигомеров и ортофосфорной кислоты (олигоэфирфосфатов), нейтрализованных триэтаноламином – триэтаноламиновые соли моноолигоэфирдифосфата (ТЭА ОЭФ) [6]. Синтез таких соединений вели в среде реакционноспособных активных растворителей [7], обеспечивающих получение термореактивных пленкообразующих веществ. Как и эпоксидные олигомеры, эти ПАВ образуют полимерные покрытия, причем наличие фосфора и азота в структуре молекул придает им свойства пониженной горючести [8]. В качестве аналогов были исследованы эффективные промышленные ПАВ: диспергаторы и пенообразователи – КД–6 (ди-(алкилполиэтиленгликолевый) эфир ортофосфорной кислоты) и его калиевая соль – Оксифос Б-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эффективность пенообразующих ПАВ обычно оценивается по устойчивости пены. Критерием стабильности пены служит время ее разрушения или выделения «отсека» – 50% от исходной массы пенообразующей жидкости [9]. Однако, на наш взгляд, точнее оценивать структуру и устойчивость пены по кинетике выделения жидкости из пены.

Для исследований кинетики выделения «отсека» готовили растворы ПАВ с заданной концентрацией в мерных колбах емкостью 50 мл. Для расчета количества исходного вещества определяли массовую долю нелетучих веществ (МДНВ) в исходных образцах ПАВ высушиванием их до постоянной массы при 90 …100°С. Растворы ПАВ заливали в мерный цилиндр емкостью 100 мл до объема 25 мл и энергично встряхивали [9]. После получения пены цилиндр устанавливали на горизонтальное основание и включали секундомер. Время выделения водного раствора ПАВ фиксировали по мере увеличения объема «отсека» на каждый миллилитр.

По результатам опыта строили кинетические кривые выделения водной фазы, которые были обработаны в виде анаморфоз в полулогарифмических координатах натуральный логарифм высоты «отсека» - время. Значения констант нестойкости определяли по тангенсу угла наклона анаморфоз на первом и втором участках. За результат принимали среднее значение из пяти параллельных опытов.

Кинетические кривые выделения «отсека» из воздушно-механических пен, на основе водных растворов алифатических и ароматических олигоэфирфосфатов различных концентраций приведены на рис. 1.

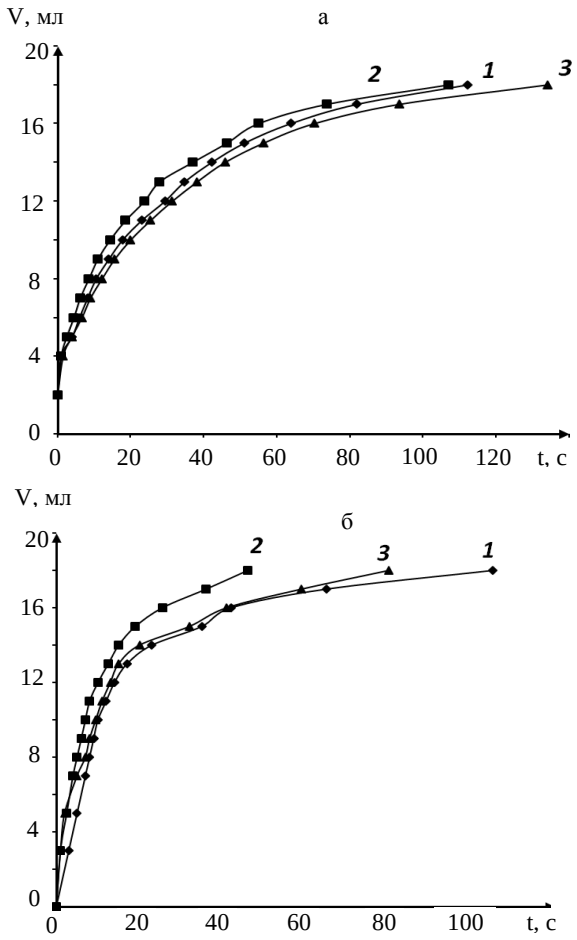


Рис. 1. Кинетика выделения «отсека» из воздушно-механических пен в системах: а) воздух – вода – КД-6, б) воздух – вода –ТЭА ОЭФ; концентрации КД-6 и ТЭА ОЭФ: *1*-1%, *2*–2%, *3*-3 % масс

Fig. 1. Emission kinetics of "compartment" from air-mechanical foams in systems: a)- air-water-KD-6, б) air-water-TEA OEF; KD-6 and TEA OEF: *1*-1%, *2*-2%, *3*-3% on mass

Из рис. 1а видно, что скорость выделения «отсека» из воздушно-механических пен (ВМП) практически не зависит от концентрации растворов, из которых они получены. Данное явление обусловлено достижением величины критической

концентрации ПАВ в поверхностных слоях пены аналогичной критической концентрации мицеллообразования (ККМ), начиная с концентрации 1% масс. Известно, что по достижении ККМ свойства растворов ПАВ изменяются мало.

Обработка кинетических кривых выделения «отсека» в полулогарифмических координатах представлена на рис. 2.

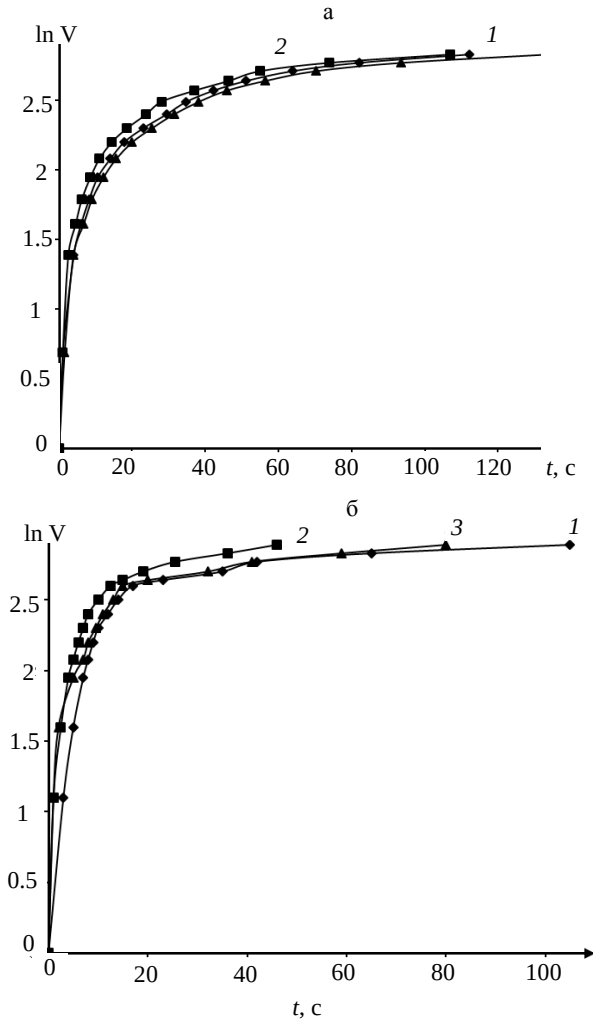


Рис. 2. Анаморфозы выделения «отсека» из воздушно-механических пен: в системах а) воздух – вода – КД-6, б) воздух – вода – ТЭА ОЭФ; концентрации КД-6 и ТЭА ОЭФ: *1*-1%, *2*–2%, *3*-3 % масс

Fig. 2. Anamorphosises of "compartment"emission from air-mechanical foams in systems a)- air-water-KD-6, б) air-water-TEA OEF; KD-6 and TEA OEF: *1*-1%, *2*-2%, *3*-3% on mass

На анаморфозах кинетических кривых различимы три участка выделения «отсека»: быстрого (до 10 с) и медленного (с 40 с и далее) разрушения пены с переходным участком (от 10 до 40 с). Эти данные позволяют сделать заключение, что образуется сложная по составу ВМП, включающая сферическую («мокрую»), полиэдрическую («сухую») и смешанную пены.

Подобные кинетические кривые выделения отсека были получены для нейтральной формы ди-(алкилполиэтиленгликолевого) эфира фосфорной кислоты – калиевой соли КД-6.

Обработка кинетических кривых в координатах натуральный логарифм высоты «отсека» – время показала полную аналогию в зависимостях для кислотной и солевой форм КД-6. Три вида пены образуются одновременно и разрушаются с разной скоростью.

Значения констант разрушения воздушно-механических пен, полученных из растворов исследованных ПАВ, приведены в таблице.

Таблица

Константы разрушения пены

***Table.* Constants of foam destruction**

ПАВ	Концентрация ПАВ, % масс.	Константа нестойкости		K_1/K_2
		«мокрая» пена, $K_1 \cdot 10^2$, мл·с$^{-1}$	«сухая» пена, $K_2 \cdot 10^3$, мл·с$^{-1}$	
КД – 6	1	5,8	6,7	9
	2	7,5	6,7	11
	3	5,0	4,0	13
Оксифос Б-1	1	5,0	3,0	17
	2	5,8	5,0	12
	3	5,0	5,0	10
ТЭА-ОЭФ	1	6,7	1,4	48
	2	15,0	1,7	88
	3	13,0	2,0	65

Константы нестойкости «мокрой» (сферической) пены, полученной с применением ТЭА ОЭФ, приблизительно равны для 2 и 3%-х растворов. Для 1%-го раствора она примерно в 2 раза ниже, что обусловлено меньшей концентрацией молекул ПАВ в адсорбционных слоях на границе раздела воздух – вода. Вследствие малого количества молекул ПАВ становится незначительным влияние таких стабилизирующих факторов, как «эффект Марангони» [3] и вязкость междупленочной жидкости, поэтому пена разрушается быстрее.

«Сухая» (полиэдрическая) пена значительно отличается по стабильности от «мокрой» пены. Константа скорости выделения «отсека» на участке ее разрушения на порядок меньше константы нестойкости «мокрой» пены.

Для промышленных аналогов соотношение констант (К) имеет близкие значения для 2 и 3%-х растворов, однако значительно различается для 1 %-го раствора. Это может быть связано с тем, что вследствие меньшей концентрации молекул ПАВ в растворе прослойки жидкости между пленками более подвижны, тогда как при большей концентрации ПАВ раствор имеет большую вязкость, что является стабилизирующим фактором.

Для систем же на основе ТЭА ОЭФ отношение констант нестойкости «мокрой» и «сухой» пены для 1, 2 и 3%-х растворов практически одинаковы, но в несколько раз больше, чем для аналогов – алифатических ОЭФ.

Эффективность использования того или иного ПАВ в составе пен для тушения пожаров можно оценить по времени разрушения «сухой» пены (она наиболее стабильна).

В данном случае видно, что для 1, 2 и 3%-х растворов ТЭА ОЭФ константа нестойкости «сухой» пены ниже, чем у 1, 2 и 3%-х растворов аналогов, т. е. пена разрушается медленнее. Таким образом, использование солей ароматических олигоэфирфосфатов – ТЭА ОЭФ в процессах пожаротушения более эффективно, чем использование аналогов. Кроме того, в процессе разрушения пены на основе олигомерного ПАВ образуется полимерная пленка сетчатой структуры, коксующаяся под действием пламени. Это явление обусловливает изолирующий (барьерный) эффект в системе окислитель (кислород воздуха) – горючее вещество.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Веронезе Ф.** // Лакокрасоч. материалы и их применение. 2007. № 4. С. 15-19;
   Veroneze F. // Lakokrasoch. materialy i ikh primenenie. 2007. N 4. P. 15-19 (in Russian).
2. **Ланге К.Р.** Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. / Ред. Л.П. Зайченко. СПб.: Профессия. 2004. 240 с.;
   Lange K.R. Surfactants: synthesis, properties, analysis, application. SPb.: Professiya. 2004. 240 p. (in Russian).
3. **Тихомиров В.К.** Пены. Теория и практика их получения и разрушения. М.: Химия. 1975. 264 с;
   Tikhomirov V.K. Foams. Theory and practice of their obtaining and destruction. M.: Khimiya.1975. 264 p. (in Russian).
4. **Плетнев М.Ю.** Косметико-гигиенические моющие средства. М.: Химия. 1990. 272 с;
   Pletnev M.Yu. Cosmetic and hygienic detergents. M.: Khimiya. 1990. 272 p. (in Russian).
5. **Шароварников А.Ф., Шароварников С.А.** Пенообразователи и пены для тушения пожаров. Состав. Свойства. Применение. 2005. 335 с;
   Sharovarnikov A.F., Sharovarnikov S.A. Foaming agents and the foams for fires extinguish. Composition. Properties. Application. 2005. 335 p. (in Russian).
6. **Константинова Е.П., Николаев П.В., Муратов А.Е.** // Лакокрасоч. материалы и их применение. 2006. № 10. С. 42–43;
   Konstantinova E.P., Nikolaev P.V., Muratov A.E. // Lakokrasoch. materialy i ikh primenenie. 2006. N 10. P. 42-43 (in Russian).
7. **Константинова Е.П., Николаев П.В., Лаптева Н.В., Барабанщикова Ю.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 80 – 85;
   Konstantinova E.P., Nikolaev P.V., Lapteva N.V., Barabanshchikova Yu.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 9. P. 80 – 85 (in Russian).
8. **Машляковский Л.Н., Лыков А.Д., Репкин В.Ю.** Органические покрытия пониженной горючести. Л.: Химия. 1989. 184 с.;
   Mashlyakovskiy L.N., Lykov A.D., Repkin V.Yu. Organic coatings of the lower combustibility. L.: Khimiya. 1989. 184 p. (in Russian).
9. ГОСТ Р 50588-93. Пенообразователи для тушения пожаров. Общие технические требования и методы испытаний. Дата введения 01.07.94;
   State Standard of RF 50588-93. Foaming agents for fire extinguishing. General technical requirements and methods of tests. Date of introduction 01.07.94 (in Russian).

Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений

УДК 547.979

А.С. Вашурин*, И.А. Вершинина, О.В. Горнухина*, С.Г. Пуховская***

ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ЦИНКОВЫМ КОМПЛЕКСОМ ТЕТРАТОЗИЛАТ 5,10,15,20-ТЕТРАКИС(4-МЕТИЛПИРИДИЛ)ПОРФИРИНА

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,
**Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)
e-mail: gornoukhina@isuct.ru

Методом спектрофотометрического титрования определены константы устойчивости молекулярных комплексов ZnTPyP с пиридином, пиперидином и креатинином. Показана возможность использования нетканого полипропиленового материала, модифицированного ZnTPyP для очистки биологических жидкостей организма от азотсодержащих продуктов метаболизма.

Ключевые слова: металлопорфирины, полипропиленовые материалы, поверхностная модификация, аксиальные комплексы

Водорастворимые катионные производные порфиринов обладают высокой биологической активностью. В последние годы комплексы этих соединений с катионами переходных металлов активно изучаются в качестве потенциальных лекарственных препаратов, аналитических реагентов, катализаторов различных реакций [1-2].

С целью создания новых биологически активных полипропиленовых материалов разработаны методы его модификации цинковым комплексом тетратазилат 5,10,15,20-тетракис(4-метилпиридил)порфирина (ZnTPyP) и исследованы процессы аксиальной координации азотсодержащих органических оснований (пиридина, креатинина и пиперидина) с Zn (II) в водных растворах с pH близким к физиологическому.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы коммерческая пленка из изотактического полипропилена (ПП) двухосноориентированная ТУ РБ 00204079.164-97 (молекулярная масса 400 – 700 тыс., толщина 20 мкм), геотекстильный нетканый полипропиленовый материал (ГПП) (удельная плотность 200 г/м^2), 5,10,15,20-тетракис(4-метилпиридил)порфина тетратозилат цинка (ZnTPyP).

Для получения ZnTPyP к водному раствору тетратозилатной соли 5,10,15,20-тетракис(4-метилпиридил)порфирина[1] [3] добавляли свежеприготовленную нерастворимую гидроокись металла (растворимость в воде $Zn(OH)_2$ $\approx 2\cdot10^{-4}$ % по массе) в соотношении 1:100 и премешивали на магнитной мешалке в течение 8 часов при температуре 50°C. Образование металлопорфирина контролировали спектрофотометрическим методом. Очистку производили двукратным фильтрованием водного раствора, затем комплекс переосаждали в смеси вода-ацетон. Полученный осадок промывали ацетоном и высушивали при 75°C. Выход 94 %. ЭСП в воде λ_{max} нм (lgε): 563 (4.23), 434 (5.22).

Предварительную химическую активацию поверхности ПП проводили методами бромирования (I) и бромирования с последующим гидролизом связи C-Hal (II) [4].

Иммобилизацию ZnTPyP проводили из его водного раствора ($1{,}8\cdot10^{-4}$ моль/л) в течение 4 – 16 ч при температуре 20 – 60°C. Результаты иммобилизации ZnTPyP контролировали по электронным спектрам поглощения (ЭСП), которые регистрировали на спектрофотометре: «Shimadzu UV-1800» .

Исследование процессов аксиальной координации органических оснований цинковым комплексом 5,10,15,20-тетракис(4-метилпиридил)порфина (H_2TPyP) в форме тетратозилата в водных растворах проводили спектрофотометрическим методом в термостатируемых кварцевых кюветах на шлифах при температуре 298.15 К. Колебания температуры не превышали ±0.01 К. К 10 мл раствора порфирина с c=$5\cdot10^{-5}$ моль/л с помощью микродозатора Biohit proline добавляли порции лиганда и регистрировали ЭСП.

Расчет констант устойчивости (K_y) аксиальных комплексов проводили по уравнению:

$$K_Y = [(L)ZnP]/([ZnP]\cdot[L]) \qquad (1)$$

Значения оптической плотности на аналитических длинах волн использовали для расчета равновесных концентраций экстракомплекса ZnP(L):

$$c_{LZnP} = c^0_{ZnP}\cdot(A - A_0)/(A_к - A), \qquad (2)$$

где A_0, $A_к$ и A_i – значения оптической плотности

[1] H_2TPyP предоставлен д.х.н., профессором А.С. Семейкиным (ИГХТУ)

исходного раствора, раствора с максимальной концентрацией азотистого основания, при которой равновесие (3) полностью смещено вправо, и раствора с промежуточной концентрацией аксиального лиганда c_L, соответственно

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Экспериментальные данные, полученные методом UV-VIS, показывают возможность иммобилизации металлопорфирина на химически активированную поверхность полипропилена (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость поверхностной концентрации ZnTPyP от условий иммобилизации его на ПП

***Table 1.* The dependence of ZnTPyP surface concentration on the conditions of its immobilization on the PP**

№ п/п	Способ активации поверхности	Время, час	T, °C	$C \cdot 10^{-13}$, част/см^2
1	Br_2 + NaOH	4	20	3,50
			40	2,20
			60	4,55
2		8	20	4,35
			40	6,46
			60	5,10
3		12	20	4,48
			40	6,80
			60	5,55
4		16	20	4,51
			40	6,95
			60	5,64
5	Br_2	4	20	3,07
			40	3,35
			60	3,18
6		8	20	3,60
			40	4,50
			60	4,10
7		12	20	3,90
			40	4,70
			60	4,30
8		16	20	4,20
			40	4,90
			60	4,42

Из табл. 1 видно, что поверхностная концентрация ZnTPyP прямо пропорциональна времени и температуре иммобилизации; оптимальными условиями модификации для наших материалов можно считать время – 12 часов и температуру – 40°C.

Каталитическая и биологическая активность металлопорфиринов такого типа обусловлена, прежде всего, способностью к дополнительной координации молекулярных лигандов в водных и водно-буферных растворах. Экстракоординация лигандов (L) комплексами порфиринов в растворах обратима и, как правило, сопровождается образованием моно- или билигандных комплексов:

$$ZnP + nL \rightleftharpoons L_nZnP \qquad (3)$$

где n = 1 или 2, ZnP – металлопорфирин, L_nZnP – его экстракомплекс, L – экстралиганд.

Спектральные изменения ZnTPyP при добавках азотистых оснований во всех исследованных системах происходят с сохранением четких изобестических точек. Это дает основание полагать, что в условиях эксперимента реакция идет с образованием только монолигандных комплексов состава LMP. Характерный пример спектральных изменений при титровании раствором креатинина представлен на рисунке. Также получены прямолинейные зависимости $\lg[(A_i - A_0)/(A_к - A_i)]$ от $\lg c_L$ с тангенсом угла наклона, равным единице в пределах ошибки определения во всех исследованных системах.

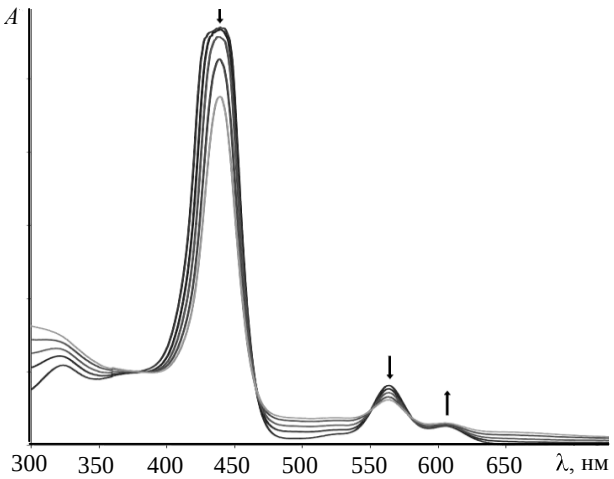


Рис. ЭСП титрования водного раствора ZnTPyP раствором креатинина

Fig. Spectrophotometric titration of ZnTPyP water solutions with the creatinine solution

Эти данные однозначно свидетельствуют, что в данном случае образуются только монолигандные комплексы. В зависимости от природы аксиальных лигандов устойчивость молекулярных комплексов ZnTPyP увеличивается в ряду лигандов Py < Creat < Pip в соответствии с увеличением электронодонорных свойств последних (табл. 2).

Таблица 2

Константы устойчивости комплексов ZnTPyP с азотистыми основаниями (λ=563 нм)

***Table 2.* The stability constants of ZnTPyP complexes with nitrogen bases (λ = 563 nm)**

Азотистое основание	Константы устойчивости $K_y \cdot 10^5$, л/моль
Пиридин	0,02 ± 0,003
Креатинин	0,03 ± 0,002
Пипиридин	0,35± 0,002

Разработанная методика модификации поверхности ПП пленки была перенесена на геотекстильный нетканый полипропиленовый материал (ГПП). В качестве модельного азотсодержащего вещества использовали водный раствор креатинина ($7{,}2\cdot10^{-5}$ моль/л, pH 6,8, ε = 6900 л/(моль·см)), который пропускали через колонку диаметром 10 мм высотой слоя ГПП – 150 мм, заполненную сорбентом массой 6 г. Скорость пропускания составляла 0,02 мл/с. Конечную концентрацию креатинина определяли спектрофотометрическим методом (λ = 234 нм) $C_{кон.} = 5{,}9\cdot10^{-5}$ моль/л

ГПП модифицированный ZnTPyP может быть использован при создании сорбирующих материалов для очистки биологических жидкостей организма от азотсодержащих продуктов метаболизма.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 10-03-00305-а.

НИИ макрогетероциклических соединений,
кафедра органической химии,
кафедра неорганической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. **Жилина З.И., Водзинский С.В., Ишков Ю.В.** В кн.: Успехи химии порфиринов. Т. 3. / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб: Изд-во НИИ химии СПбГУ. 2001. С. 7-21;
Zhilina Z. I., Vodzinskiy S.V., Ishkov Yu.V. In book Advances of porphirine chemistry. / Ed. by O.A. Golubchikov V. 3. Saint-Petersberg. 2004. P. 327-356 (in Russian).
2. **Matsumoto J., Shinbara T., Tanimura S., Matsumoto T.** // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2011 V. 218. N 1. P. 178-184.
3. **Водзинский С.В., Жилина З.И., Андронати С.А.** А.С. 1521211. (СССР) МКИ4 C 07 D 487/22. Б.И. 1990. № 5;
Vodzinskiy S.V., Ghilina Z.I., Andronati S.A. Patent N 1521211 (USSR) / MKI4 C 07 D 487/22. Bull. 1990. N 5 (in Russian).
4. **Вершинина И.А., Горнухина О.В., Пимков И.В., Голубчиков О.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11 С. 83-86;
Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Pimkov I.V., Golubchikov O.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 11. P. 83-86 (in Russian).

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (9) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

УДК 677.027.423.5:677.042.2

И.А. Муравьев, М.Н. Кротова, Е.Ю. Куваева, О.И. Одинцова

ОБОСНОВАНИЕ ВЫБОРА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ДЛЯ ИНТЕНСИФИКАЦИИ ПРОЦЕССА ПРОМЫВКИ ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Изучены важнейшие свойства ряда новых по уровню экологической безопасности ПАВ: пенообразующая, эмульгирующая и смачивающая способности, устойчивость в высокощелочной среде. Оценена моющая способность растворов ПАВ посредством определения увеличения степени белизны искусственно загрязненной ткани после стирки. Проведена комплексная оценка моющего действия традиционно применяемых оксиэтилированных алкилфенолов и новых поверхностно-активных веществ на основе оксиэтилированных жирных спиртов в процессах промывки тканей.

Ключевые слова: неионогенные ПАВ, смачивание, пенообразование, эмульгирование, моющее действие

Одним из перспективных способов повышения эффективности процесса промывки текстильных материалов является интенсификация с помощью применения новых поверхностно-активных веществ. Положительный эффект этого воздействия обусловлен, главным образом, снижением диффузионного сопротивления переносу загрязненных частиц или частиц красителя из ткани в промывной раствор. Практическая реализация этого способа интенсификации процесса промывки связана с необходимостью экспериментального исследования свойств ПАВ и композиций на их основе с целью разработки высокоэффективного экологически безопасного моющего препарата и определения концентрационных и температурно-временных параметров его применения.

В настоящее время производство ПАВ в мире составляет около 11 млн. тонн [1,2]. Ассортимент поверхностно-активных веществ постоянно корректируется по группам и сырью, применяемому для их производства, в связи с ужесточением экологических требований. Во многих странах сокращается выпуск неионогенных алкилфенолов и расширяется производство высших жирных спиртов нормального строения, обладающих более высокой способностью к биоразложению [3-5].

В качестве объектов исследования в работе были использованы новые поверхностно-активные вещества, синтезированные в химической лаборатории ООО «ТОС» г. Долгопрудный, которые относятся к экологически безопасным оксиэтилированным жирным спиртам (Синтанол 45-7, Синтанол 45-8), и «зеленым» алкилполигликозидам импортного производства (фирма «COGNIS»), полученным ацетилированием кукурузного сиропа глюкозы (Глюкопоны 215, 225).

Изучение свойств ПАВ, таких как устойчивости в щелочном растворе, пенообразующей и смачивающей способностей осуществляли по стандартным методикам [6].

Оценку эмульгирующей способности (Е, %) проводили по измерению объема выделившейся водной фазы через 30 минут и 1 час после приготовления эмульсии масло/вода. В качестве масляной фазы использовали подсолнечное масло. Расчет проводили по формуле:

$$E = (V_1 - V_2)/V_1 \times 100\% ,$$

где V_1 – объем водного раствора ПАВ, взятого для эмульгирования, мл, V_2 – объем водной фазы, выделившейся после эмульгирования, мл.

Моющее действие ПАВ относится к сложным процессам, состоящим из ряда простых:

- смачивание поверхности и вытеснение загрязнений;
- эмульгирование загрязнений;
- регулирование pH среды;
- способность текстильного материала сорбировать ПАВ;
- пенообразование.

Для выяснения возможности использования новых ПАВ в качестве основы моющих препаратов необходимо изучение каждой стадии в отдельности.

Межмолекулярное взаимодействие на поверхности раздела в системах жидкость – твердое тело или двух несмешивающихся жидкостей относят к явлению смачивания. Эффект смачивания определяется соотношением внутримолекулярных сил жидкости и межмолекулярных сил между взаимодействующей жидкостью и твердым телом или другой жидкостью. В процессах промывки текстильных материалов явление смачивания играет основополагающую роль. В табл. 1 приведены количественные характеристики моющих свойств ПАВ, определяющие эффективность процесса промывки текстильных материалов. Минимальное время смачивания хлопчатобумажных тканей обеспечивает использование Глюкопонов 215 и 225, являющихся производными алкилполигликозидов.

Таблица 1

Характеристика моющих свойств ПАВ
***Table 1*. Characteristics of washing properties of surfactants**

Наименование ПАВ	Устойчивость к раствору щелочи концентрацией, г/л	Пенообразование, $см^3$	Устойчивость пены, %	Смачивающая способность, с
Синтанол 45-7	до 50	150	27	2,5
Синтанол 45-8		170	24	2,5
Синтанол БВ		160	38	3,0
Синтанол АЛМ-10		190	29	3,0
Неонол АФ 9/10		340	19	2,5
Сульфанол		250	60	2,4
Имидаль К		80	33	2,5
Сульфосид 61	до 100	200	56	6,0
Феноксол 9/10 БВ	до 150	190	33	1,6
Глюкопон 215	до 200	370	60	1,3
Глюкопон 225	до 200	420	60	1,3

При составлении моющих композиций часто используются щелочные реагенты, поэтому была определена устойчивость ПАВ в щелочных растворах. Приведенные данные (табл. 1) показывают, что максимальной устойчивостью в щелочном растворе (до 200 г/л) обладают Глюкопоны 215 и 225.

После отделения загрязнений их необходимо превратить в устойчивую эмульсию, иначе они снова осядут на текстильный материал и приведут к повторному его загрязнению. Оценка эмульгирующей способности исследуемых поверхностно-активных веществ (рис. 1.) показала, что максимально устойчивую прямую эмульсию удается получить при введении в систему оксиэтилированных алкилфенолов (Неонол АФ 9/10, Феноксол 9/10 БВ). В серии оксиэтилированных жирных спиртов снижение эмульгирующей способности происходит в ряду: Синтанол БВ, Синтанол 45-8, Синтанол АЛМ-10, Синтанол 45-7.

Эффективность действия поверхностно-активных веществ в процессах промывки текстильных материалов определяется их моющей способностью по отношению к искусственно загрязненной ткани (рис. 2) [6]. Определение моющей способности показало, что использование оксиэтилированных алкилфенолов, традиционно применяемых в качестве основы технических моющих средств [7,8], и производных жирных спиртов позволяет получать практически идентичные результаты промывки. Из новых ПАВ высокой моющей способностью обладает Синтанол 45-7.

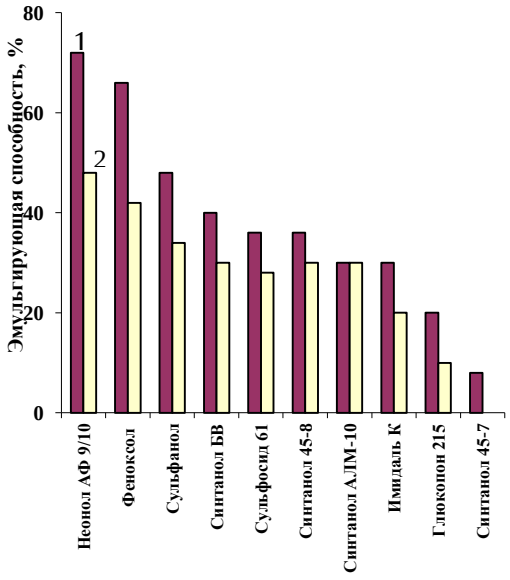


Рис. 1. Эмульгирующая способность ПАВ различного химического строения: 1-время выдержки 30 мин, 2-время выдержки 60 мин

Fig. 1. Emulsifyeing ability of surfactants with various chemical structure:1 – exposition time is 30 min, 2 - exposition time is 60 min

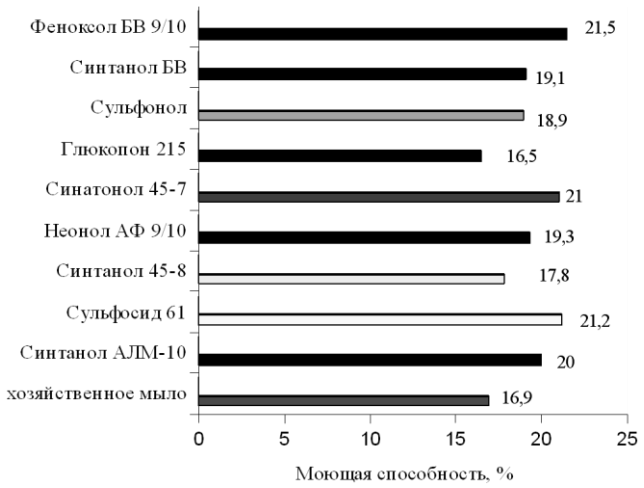


Рис. 2. Определение моющей способности растворов ПАВ по отношению к искусственно загрязненной ткани, (%)
Fig. 2. Washing ability determination of surfactants solutions with respect to artificially polluted fabric, %

Немаловажным фактором при осуществлении промывки является способность целлюлозного субстрата количественно сорбировать поверхностно-активные вещества. Чем больше количество сорбированного ПАВ приходится на массовую долю волокнистого материала, тем эффективнее осуществляется процесс промывки. Из данных табл. 2 следует, что ПАВ – производные оксиэтилированных жирных спиртов обладают высокой способностью сорбироваться целлюлозными волокнами. Максимальное значение сорбции составляет 9,93 г/кг волокна для Синтанола 45-8.

Таблица 2

Влияние природы ПАВ на адсорбционную способность целлюлозных волокон

Table 2. **Influence of surfactants nature on adsorption ability of cellulosic fibres**

Наименование ПАВ	Количество адсорбированного ПАВ, г/кг волокна
Синтанол 45-7	7,80
Синтанол 45-8	9,93
Синтанол БВ	7,30
Синтанол АЛМ-10	7,00
Неонол АФ 9/10	2,36
Сульфанол	2,41
Сульфосид 61	4,78
Феноксол 9/10 БВ	7,13
Глюкопон 215	2,39
Имидаль К	2,35

Процесс пенообразования не оказывает существенного влияния на моющее действие [9], однако, играет негативную роль в технологии применения технических моющих средств. Реализация процесса промывки текстильных материалов по непрерывной технологической схеме характеризуется высокой скоростью обработки, способствующей повышенному пенообразованию, поэтому при составлении технических моющих средств необходимо исследовать и учитывать пенообразующую способность ПАВ. Низкая пенообразующая способность при незначительной устойчивости пены характерна для неионогенных ПАВ Синтанола 45-7 и Синтанола БВ (табл. 1).

Исследование смачивающей, эмульгирующей, пенообразующей способностей и других свойств ПАВ позволяют рекомендовать Синтанол 45-7 и Синтанол 45-8 в качестве основы для разработки высокоэффективных экологически безопасных технических моющих средств.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Дивакова Н.А., Хадарцев А.Ч.** // Бытовая химия. 2006. № 22. С.4 – 11;
   Divakova N.A., Khadartsev A.Ch. // Bytovaya Khimiya. 2006. N 22. P. 4-11 (in Russian).
2. **Угрюмов О.В., Варнавская О.А., Романов Г.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 10. С. 115-117;
   Ugrumov O.V., Varnavskaya O.A., Romanov G.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 10. P. 115-117 (in Russian).
3. **Кротова М.Н., Одинцова О.И., Куваева Е.Ю., Муравьев И.А.** // Изв. вузов. Технология текст. пром-сти. 2008. № 2. С. 56-59;
   Krotova M.N., Odintsova O.I., Kuvaeva E.Yu., Muraviev I.A. // Izv. Vuzov. Tekhnol. Tekst. Prom. 2008. N 2. P. 56-59 (in Russian).
4. **Шонкас У., Монтериси Р. Ди М.Ф., Верьзельино Р.** // Бытовая химия. 2007. № 25. С. 36 – 37;
   Shonkas U., Monterisi R. Di M.F., Versellino R. // Bytovaya Khimiya. 2007. N 25. P. 36-37 (in Russian).
5. **Толстая М.В.** // Бытовая химия. 2006. № 24. С. 4 – 9;
   Tolstaya M.V. // Bytovaya Khimiya. 2006. N 24. P. 4-9 (in Russian).
6. **Крикунова К.Ф., Крикунова И.В.** Технический анализ при отделке тканей и трикотажных изделий. М.: Легпромиздат.1989. 256 с.;
   Krikunova K.F., Krikunova I.V. Technical analysis for fabrics and knitwear finishing. M.: Legprombytizdat. 1989. 256 p. (in Russian).
7. **Шенфельд Н.** Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М.: Химия. 1982. 752 с.;
   Shenfeld N. Surface-active agents on the base of ethylene oxyde. M.: Khimiya. 1982. 752 p. (in Rusian).
8. **Абрамзон А.А.** Поверхностно-активные вещества: Свойства и применение. 2-е изд. Л.: Химия. 1981. 304 с.;
   Abramzon A.A. Surface-active agents: Properties and Application. 2nd edition. L.: Khimiya. 1981. 304 p. (in Russian).
9. **Бухштаб З.И., Мельник А.П., Ковалев В.М.** Технология синтетических моющих средств. М.: Легпромбытиздат.1988. 320 с.;
   Bukhshtab Z.I., Melnik A.P., Kovalev V.M. Technology of synthetic detergents. M.: Legprombytizdat. 1988. 320 p. (in Russian).

НИИ термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра химической технологии волокнистых материалов

УДК 547.592:313

В.И. Абдрахманов, В.Р. Сахипов**, В.Л. Краснов*, А.В. Краснов***

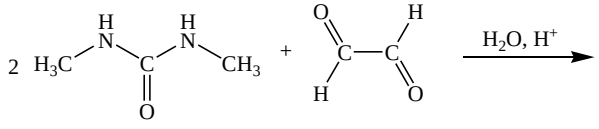
УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ МЕБИКАРА

(*Дзержинский политехнический институт (филиал) Нижегородского государственного технического университета им. Р.Е. Алексеева, ** ООО «Гамма-Хим НН»)
e-mail: kvl052@mail.ru

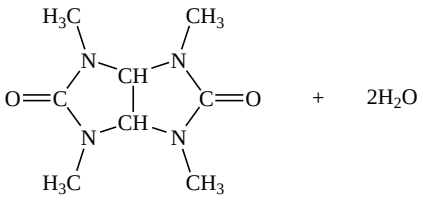
Разработана усовершенствованная промышленная технология получения 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло[3,3,0]октан-диона-3,7 (субстанция лекарственного препарата мебикар). Процесс включает взаимодействие N,N′-диметилмочевины с глиоксалем в водном растворе в присутствии серной кислоты, нейтрализацию реакционной массы в ионообменной колонне на сильноосновном анионите АВ-17-8ЧС с последующей азеотропной отгонкой воды с бутилацетатом.

Ключевые слова: мебикар, технология получения, N,N′-диметилмочевина, глиоксаль, анионит

Синтетические лекарственные препараты, содержащие в структурной формуле уреиленовый фрагмент, получают конденсацией замещенных карбамидов с дикарбонильными соединениями [1,2]. Одним из таких продуктов является субстанция психотропного препарата мебикар (III), способ получения которого основан на реакции N,N′– диметилмочевины (I) с водным раствором глиоксаля (II) в кислой среде [3-5].



I II



III

Мебикар или 2,4,6,8-тетраметил-2,4,6,8-тетраазабицикло-[3,3,0]-октандион -3,7 (III) относится к классу бициклических бис-мочевин бициклооктанового ряда, имеющих тривиальное название - гликольурилы. Поэтому этот препарат известен также под названием 2,4,6,8-тетраметилгликольурил [6,7]. Мебикар обладает транквилизирующей активностью, не оказывает миорелаксантного действия и не нарушает координации движения. Снотворным эффектом не обладает, но усиливает действие снотворных средств и улучшает течение сна при его нарушениях. Мебикар обладает также коронароактивным действием и применяется в качестве средства для лечения кардиалгий и легких форм ишемической болезни сердца [8].

Однако на Российском рынке в настоящее время данный препарат представлен, в основном, АО «Olainfarm» (Латвия), поскольку в России эта субстанция фактически не выпускается. Одной из причин создавшегося положения, на наш взгляд, является отсутствие приемлемой промышленной технологии производства мебикара, в полной мере обладающей комплексом необходимых качеств, в том числе: относительной простотой реализации, малой опасностью применяемых реагентов при их безусловной доступности, минимальным количеством затрачиваемых энергоресурсов и получаемых опасных отходов.

В известных способах получения мебикара [3-5] в качестве катализатора используется соляная кислота, нейтрализация которой осуществляется затем 10% водным раствором гидроксида натрия. На стадии выделения продукта для азеотропной отгонки воды в качестве растворителя используется бутанол. При этом для получения целевого продукта, отвечающего требованиям фармакопеи, требуется его дополнительная очистка перекристаллизацией из 2-пропанола или абсолютированного этанола с горячей фильтрацией раствора через друк-фильтр (для отделения от хлористого натрия и механических примесей). Осветление получаемого продукта осуществляется путем применения активных углей на стадии выделения и перекристаллизации. Основным недостатком известных способов получения мебикара [3-5] является: низкий выход готового препарата (47%). Экстракционные способы выделения мебикара из реакционной смеси непосредственно после нейтрализации, предлагаемые в патентах [9,10], требуют использования значительных объемов взрывопожароопасных или токсичных растворителей (диэтиловый эфир, хлороформ).

Нами реализована усовершенствованная

промышленная технология получения мебикара, согласно которой N,N'-диметилмочевина используется в виде водного раствора, а в качестве катализатора вместо соляной применяется серная кислота. Выбранный порядок смешивания реагентов, а именно, прибавление водного раствора глиоксаля к смеси растворов N,N'-диметилмочевины и серной кислоты позволяет в течение всего времени синтеза поддерживать необходимый избыток N,N'-диметилмочевины. Нейтрализацию реакционной смеси осуществляют согласно способу, описанному нами недавно в работе [2], путем ионного обмена на сильноосновном анионите АВ-17-8ЧС в ОН-форме. Для азеотропной отгонки воды из нейтрализованного раствора наилучшим из четырех апробированных растворителей (бутанол, толуол, нефтяной ксилол, бутилацетат) нами признан бутилацетат. По сравнению с бутанолом он в меньшей мере растворяет целевой продукт при приемлемой степени очистки мебикара от примесей. После отгонки азеотропной смеси бутилацетат-вода получаются достаточно крупные кристаллы продукта, чего не удается достичь при использовании толуола или нефтяного ксилола в качестве растворителя.

В соответствии с предложенным нами способом, процесс получения мебикара осуществляют следующим образом:

1. В аппарат емкостью 630 л, снабженный рубашкой, мешалкой и нижним сливом, загружают 180 л дистиллированной воды и 180 кг (2,05 кмоль) N,N'-диметилмочевины, перемешивают до полного растворения и добавляют при перемешивании 2,25 л концентрированной серной кислоты до получения значения pH 1,9-2,0.

2. К полученному раствору N,N'-диметилмочевины медленно прибавляют 120,6 л 40% водного раствора глиоксаля (0,79 кмоль). Затем реакционную массу нагревают до температуры 92-95°С и выдерживают при этой температуре 1,5 часа, после чего реакционную массу охлаждают до комнатной температуры.

3. Реакционную массу нейтрализуют, пропуская ее через ионообменную колонну диаметром 200 мм, высотой 3000 мм, объемом смолы 72 л, наполненную сильноосновным анионитом АВ-17-8 ЧС. Контроль процесса осуществляют путем анализа фракций, определяя отсутствие в растворе сульфат-ионов. Одновременно с нейтрализацией в данных условиях происходит значительное осветление реакционной массы. Получают светло-желтый раствор с показателем pH 7-9.

4. Для выделения мебикара из нейтрализованного раствора под вакуумом (остаточное давление 0,2 атм.) при температуре 110ºС отгоняют 220 л воды. Затем к охлажденной до 50ºС реакционной массе добавляют 300 л бутилацетата и осуществляют азеотропной отгонку оставшейся воды, прекращая процесс при достижении температуры паров 135°С, после чего суспензию мебикара в бутилацетате охлаждают до 10-15ºС и фильтруют. После окончания фильтрации продукт на фильтре промывают охлажденным изопропиловым спиртом (70 л). После сушки при температуре 40-65°С получают 118 кг мебикара (выход 75%) технической квалификации, отвечающего требованиям фармакопейной статьи по большинству показателей, за исключением показателей, связанных с загрязнением механическими примесями из аппаратуры. Для получения субстанции мебикара фармакопейного качества полученный технический продукт очищают перекристаллизацией из 2-пропанола.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ересько В.А., Епишина Л.В., Лебедев О.В., Хмельницкий Л.И., Новиков С.С., Повстяной М.В., Кулик А.Ф.** // Изв. АН СССР. Сер.хим.-1979. № 5. С.1073-1080;
   Eresko V.A., Epishina L.V., Lebedev O.V., Khmelnitskiy L.I., Novikov S.S., Povstyanoiy M.V., Kulik A.F. // Izv. Acad. Nauk USSR.1979. N 5. P. 1073-1080 (in Russian).
2. **Абдрахманов В.И., Сахипов В.Р., Краснов А.В., Краснов В.Л., Никитина Н.В., Квашенников А.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 118-120;
   Abdrakhmanov V.I., Sakhipov V.R., Krasnov A.V., Krasnov V.L. Nikitina N.V., Kvashennikov A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 118-120 (in Russian).
3. **Новиков С.С., Хмельницкий Л.И., Лебедев О.В., Епишина Л.В., Крылов В.Д., Лапшина Л.В., Фридман А.Л., Срибная Л.Л., Сурков В.Д., Беньяш В.И., Филатова В.В., Меркулова А.А., Завадье В.А.** А.С. СССР № 491619.1976;
   Novikov S.S., Khmelnitskiy L.I., Lebedev O.V., Epishina L.V., Krylov V.D., Lapshina L.V., Fridman A.L., Sribnaya L.L., Surkov V.D., Benyash V.I., Filatova V.V., Merkulova A.A., Zavadie V.A. Auth. certif.. USSR N 491619.1976 (in Russian).
4. **Яхонтов Л.И., Глушков Р.Г.** Синтетические лекарственные средства. М.: Медицина. 1983. 272 с.;
   Yakhontov L.I., Glushkov R.G. Synthetic medicinal remedy. M.: Meditsyna. 1983. 272 p. (in Russian).
5. **Зимакова И.Е., Вамемухаметова Д.Н., Заиконникова И.В., Богоявленский В.Ф., Камбург Р.А., Карпов А.М., Каверина Н.В., Новиков С.С., Хмельницкий Л.И., Лебедев О.В., Епишина Л.В, Лапшина Л.В., Суворова Л.И., Царинский Н.В.** А.С. СССР № 1095491.1985;
   Zimakova I.E., Vamemukhametova D.N., Zaikonnikova I.V., Bogoyavlenskiy V.F., Kamburg R.A., Karpov A.M., Kaverina N.V., Novikov S.S., Khmelnitskiy L.I., Lebedev O.V., Epishina L.V., Lapshina L.V., Suvorova L.I., Tsarinskiy N.V. Auth. certif. USSR N 1095491. 1985 (in Russian).
6. **Кравченко А.И.** Бициклические бисмочевины, их предшественники и аналоги: синтез, стереохимические особенности и свойства. Дис…. д.х.н. Москва. ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского. 2007;

Kravchenko A.I. Bicyclic bisureas, their precursors and analogues: synthesis, stereochemical features and properties. Doctor dissertation for chemical science. M. Inst. Org. Chem. Russian Academy of Science by named N.D. Zelinskiy. 2007.
7. **Кравченко А.И., Чикунов И.Е.** // Усп. химии. 2006. Т. 75. Вып. 3. С. 217-233;
Kravchenko A.I., Chikunov I.E. // Ucpekhi Khimii. 2006. V. 75. N 3. P. 217-233 (in Russian).
8. **Зимакова И.Е.** // Фармакол. и токсикология. 1977. Т. 40. Вып. 6. С. 684-687;
Zimakova I.E. Farmakol. and toxikolgiya. 1977. V. 40. N 6. P. 684-687 (in Russian).
9. **Шелудяков О.А., Яговкин А.Ю., Бакибаев А.А., Филимонов В.Д., Сологуб А.П., Бычков И.А., Новожеева Т.П.** Патент РФ № 2063970.1996;
Sheludyakov O.A., Yagovkin A.Yu., Bakibaev A.A., Filimonov V.D., Sologub A.P., Bychkov I.A., Novozheeva T.P. Patent of Russian Federation N 2063970.1996 (in Russian).
10. **Кутепов А.М., Лебедев Ю.А., Свиридов Б.Д**. Патент РФ № 2108098. 1998;
Kutepov A.M., Lebedev Yu.A., Sviridov B.D. Patent of Russian Federation N 2108098. 1998. (in Rusian).

Кафедра химии

УДК 678-492.2:678.053.2

Л.С. Дуросов, М.Е. Соловьев, В.И. Сальникова, А.Г. Киреев, А.А. Кириков

РАЗРАБОТКА СОСТАВОВ И ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИЦИЙ ИЗ РЕЗИНОВОЙ КРОШКИ И ОЛИГОМЕРНОГО СВЯЗУЮЩЕГО

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: ldurosov@mail.ru, soloviev56@gmail.com

Исследована возможность создания новых композиций на основе резиновой крошки и изоцианатного форполимера. Определены оптимальные рецептурные и технологические параметры, обеспечивающие соответствие свойств композиций требованиям, предъявляемым к материалам для напольных покрытий открытых спортивных площадок. Методом конечных элементов аппроксимировано деформационное поведение конечного продукта – плиты напольного покрытия.

Ключевые слова: вторичное сырье, измельчение, резина, крошка, модификация, композиционные материалы

Установлено, что резина как конструкционный материал ко времени выхода изделия из эксплуатации претерпевает незначительные структурные изменения [1]. С учетом постоянно возрастающего дефицита первичного сырья проблема переработки отходов шинного производства рассматривается не только как экологическая, но и технико-экономическая [2, 3]. Исследования повторного использования резины в измельченном состоянии ведутся давно [4], и на сегодняшний момент наиболее перспективным представляется использование измельченного вулканизата в качестве основного компонента композиций. Мелкодисперсная резиновая крошка активно применяется в качестве модификатора асфальтобитума [5, 6], а более крупная используется для засыпки спортивных полей, в качестве сырья для производства формовых резиновые деталей, железнодорожных и трамвайных переездов, ограничителей скорости движения автотранспорта. Современным и востребованным материалом для изготовления полей спортсооружений, кровель и беговых дорожек являются отверждаемые на месте проведения работ полиуретановые покрытия.

В связи с вышеизложенным, в настоящей работе была предпринята попытка экспериментального исследования возможностей создания новых композиций на основе резиновой крошки и изоцианатного форполимера с содержанием NCO - групп от 2 до 3%, выступающего в качестве связующего. Для реализации данной цели необходимо выбрать тип и дозировку сшивающего агента и условия сшивания олигомера, изучить деформационно-прочностные свойства композиции в зависимости от дозировки связующего, а также провести моделирование процесса эксплуатации ко-

нечного изделия – плиты из композиционного материала, пригодной для эксплуатации в качестве элемента покрытия полов спортивных и промышленных сооружений.

В предварительных исследованиях было установлено, что резиновая крошка с малым размером частиц (<0,8 мм) не подходит для использования, так как композиции на ее основе не обеспечивают требуемого уровня упруго-деформационных свойств. В связи с этим, в качестве объекта настоящего исследования была выбрана общешинная резиновая крошка с диаметром частиц основных фракций 2-3 мм.

Для получения образцов из навесок ингредиентов будущей композиции (резиновой крошки, отвердителя и форполимера) приготавливается однородная смесь, которой заполняются специальные прямоугольные формы 10×10×100 мм. Отверждение образцов производили в термостате при 75°С в течение 110 минут. По результатам испытаний выбрано содержание отвердителя *n*-фенилендиамина в композиции – 4 масс.ч., и смеси изомеров 3,5-диметилтиотолуилендиамина – 8 масс.ч. на 100 масс.ч. олигомера.

Для определения влияния содержания олигомера и типа отвердителя на прочностные свойства композиций из резиновой крошки были подготовлены и испытаны образцы, отличающиеся различным содержанием олигомера (30, 40 и 50 масс.ч.) на 100 масс.ч. резиновой крошки.

Результаты физико-механических испытаний зависимостей напряжение-деформация были подвергнуты аппроксимации трех- и двухпараметрическим уравнением Муни-Ривлина. Анализ зависимостей условного напряжения от кратности растяжения образцов, полученных с использованием в качестве отвердителя 3,5-диметилтиотолуилендиамина (рис. 1) показал, что с увеличением содержания олигомерного связующего с 30 до 40 масс.ч. в композиции возрастают значения прочности при растяжении и кратности растяжения. При дальнейшем увеличении содержания олигомера до 50 масс.ч. прочностные характеристики опускаются ниже первоначальных значений.

Также были испытаны композиции, в которых в качестве отвердителя был использован *n*-фенилендиамин (рис. 2).

Анализ зависимостей условного напряжения от кратности растяжения образцов показал, что с увеличением содержания олигомерного связующего в композиции возрастают значения прочности при растяжении. Кратность растяжения при увеличении содержания олигомерного связующего также возрастает.

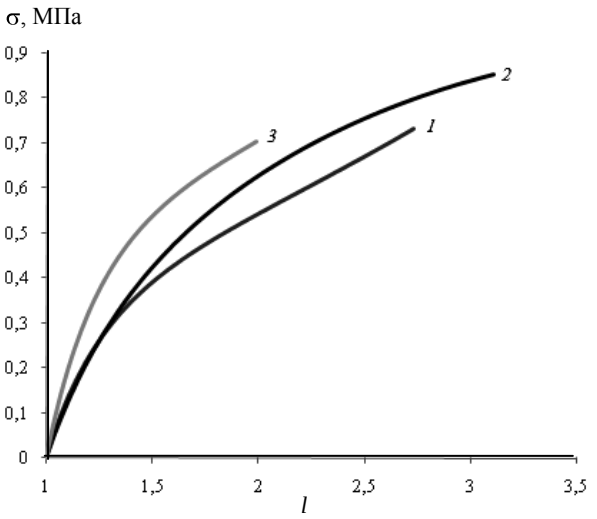


Рис. 1. Зависимость условного напряжения (σ) от кратности растяжения (l) для композиций с 30 (*1*), 40 (*2*) и 50 (*3*) масс. ч. олигомерного связующего с отвердителем 3,5-диметилтиотолуилендиамином

Fig. 1. The dependence of conditional stress(σ) on frequency rate (λ) of a stretching for compositions with 30 (1), 40 (2) and 50 (3) mass parts of oligomeric binder and 3,5-dimethylthio toluene diamine curing agent

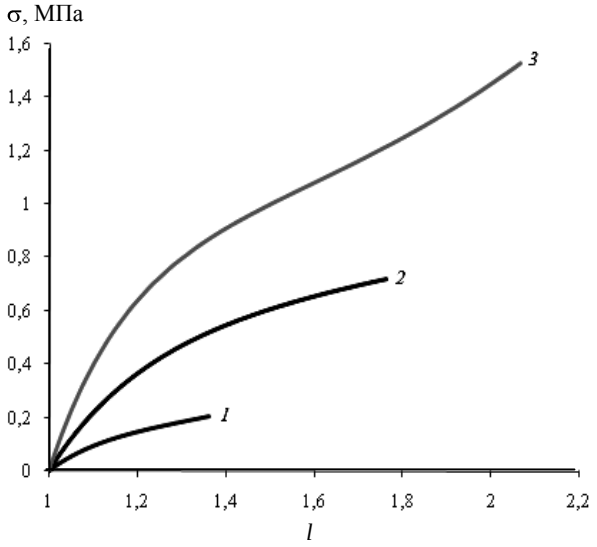


Рис. 2. Зависимость условного напряжения (σ) от кратности растяжения (l) для композиций с 30 (*1*), 40 (*2*) и 50 (*3*) масс. ч. олигомерного связующего с отвердителем *n*-фенилендиамином

Fig. 2. The dependence of conditional stress(σ) on frequency rate(λ) of a stretching for composition with 30 (1), 40 (2) and 50 (3) mass parts of oligomeric binder and *p*-phenylenediamine curing agent

Методом двухфакторного дисперсионного анализа оценена значимость влияния типа отвердителя и содержания резиновой крошки на физико-механические свойства композиции. Согласно результатам испытаний, наилучшими прочностными свойствами характеризуются образцы, содержащие отвердитель *n*-фенилендиамин при соотношении 50 масс.ч. олигомерного связующего и

50 масс.ч. резиновой крошки в составе композиции. Однако при большем содержании резиновой крошки (в композициях с 60 и 70 масс.ч. крошки), что выгодно экономически, 3,5-диметилтиотолуилендиамин предпочтительней *n*-фенилендиамину. Выбор типа отверждающего агента определяется требованиями к характеру упруго-деформационных свойств композиции в сочетании с экономическими требованиями. В этой связи при разработке изделия целевого назначения на основе резиновой крошки и олигомерного связующего был реализован подход, основанный на использовании разных составов композиций для различных конструктивных элементов.

Для оценки пригодности полученных композиционных материалов в производстве конечного продукта – плит полов спортивных и промышленных сооружений, методом конечных элементов [7] исследовано распределение компонентов тензора деформаций в двухслойных моделях, имеющих форму плиты с фигурным основанием прямоугольного поперечного сечения 200×50 мм, при периодическом нагружении (рис. 3). Верхнему слою плиты, требующему большей прочности, соответствуют свойства композиций с 50 масс.ч. резиновой крошки и *n*-фенилендиамина в качестве отвердителя, а эластичному нижнему – композиции с 70 масс. ч. резиновой крошки и отвердителем 3,5-диметилтиотолуилендиамином.

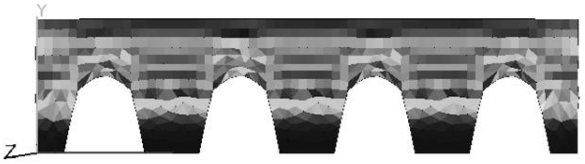


Рис. 3. Распределение тензора деформации в модели двухслойной плиты спустя 1 мс от момента нагружения
Fig. 3. The distribution of the strain tensor in a two-layer slab model after 1 ms from the moment of loading

По результатам моделирования установлено, что для точки с максимальной деформацией ее значение не превышает 25%, что является допустимым в соответствии с упруго-деформационными свойствами исследованных композиций.

Таким образом, определено оптимальное содержание и тип отвердителя, а также массовое соотношение резиновой крошки и полиуретанового связующего в составе композиций для плит полов спортивных сооружений. Исследования показали, что свойства полученных композиций находятся на уровне требований, предъявляемых к изделиям для напольных покрытий открытых спортивных площадок, что позволяет рекомендовать данные композиции для производства плит и иных формовых изделий. Плитка, полученная из резиновой крошки на полиуретановом связующем, отличается длительностью эксплуатации, хорошей атмосферостойкостью, пониженным уровнем шума, современным дизайном, а также разнообразной цветовой гаммой, благодаря добавлению красителя.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Соловьев Е.М., Захаров Н.Д.** Переработка и использование отходов шинной промышленности. Тем.обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1983. С. 64-68;
Solovyov E.M., Zakharov N.D. Processing and using of waste of tire industry.Them.review. M.: TSNIITEneftekhim. 1983. P. 64-68 (in Russian).
2. **Дроздовский В.Ф.** // Каучук и резина. 1992. № 4. С. 23-30;
Drozdovskiy V.F. // Kauchuk i rezina.1992. N 4. P. 23-30 (in Russian).
3. **Адов М.В., Краснов П.Л., Пичхидзе С.Л., Панова Л.Г.** // Каучук и резина. 2008. № 6. С. 27-29;
Adov M.V., Krasnov P.L., Pichkhidze S.L., Panova L.G. // Kauchuk i rezina. 2008. N 6. P. 27-29 (in Russian).
4. **Макаров В.М., Дроздовский В.Ф.** Использование амортизованных шин и отходов производства резиновых изделий. Л.: Химия. 1986. 248 с;
Makarov V.M., Drozdovskiy V.F. Using of the amortized tires and wastes of production of rubber goods. L.: Khimiya. 1986. 248 p. (in Russian).
5. **Martin Jean-Valery** // Abstract magazine. 2009. N 21. P. 8.
6. **Zielinski J., Liszunska B., Ciesinska W.** // Abstract magazine. 2010. N 2. P. 8.
7. **Дуросов Л.С., Соловьев М.Е., Дуросов С.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 92-93;
Durosov L.S., Solovyev M.E., Durosov S.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 92-93 (in Russian).

Кафедра химии и технологии переработки эластомеров

УДК 678.063

А.С. Барышев, А.Б. Ветошкин, М.Е. Соловьев, С.В. Гудков

УСТАЛОСТНЫЕ СВОЙСТВА РЕЗИНОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОЗИТОВ И РЕЗИН В РАЗЛИЧНЫХ УСЛОВИЯХ ИСПЫТАНИЯ

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

Уровень усталостной выносливости резины, определенный в условиях сложнонапряженного деформирования, оказывается значительно ниже определяемого стандартными методами в условиях одноосного растяжения. В то же время данный показатель, определенный для резинометаллических композитов, занимает промежуточное положение. Метод испытания в условиях сложнонапряженного деформирования дает возможность узнать больше о свойствах граничных слоев резины в резинометаллических композитах.

Ключевые слова: сложнонапряженное состояние, резинометаллический композит, усталостная выносливость, коэффициент усталостной выносливости

Использование современных адгезионных систем холодного и горячего отверждения в производстве резинотехнических изделий позволило сильно повысить прочность связи эластомера с армирующим материалом [1,2]. Однако даже при достижении высокого уровня адгезионного взаимодействия композиты не обеспечивают того уровня эксплуатационных свойств, которого можно было бы ожидать, исходя из характеристик эластомера вне композита, определенных стандартными методами. Связано это с тем, что граничный слой эластомера в композите работает в условиях сложно-напряженного состояния и его свойства не вполне корректно могут оцениваться методами, применимыми для оценки свойств материала в условиях одноосного растяжения [3].

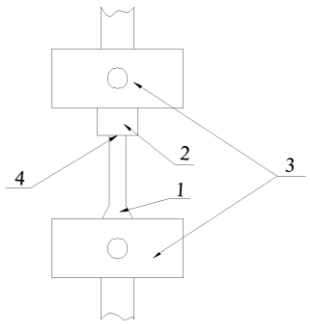


Рис. 1. Схема крепления резинометаллического композита в зажимах разрывной машины: *1* - образец - стандартная лопатка, *2* - стальной цилиндр, *3* - зажимы разрывной машины, *4* - плёнка клея
Fig. 1.The scheme of fixing the rubber-metal composite in tensile machine clips: *1*- simple is standard blade, *2* – steel cylinder, *3* - tensile machine clips, *4* – glue film

В настоящей работе исследовалась возможность оценки работоспособности резинометаллических композитов по показателям усталостной выносливости резин, определенных в условиях сложно-напряженного состояния.

Объектами исследования явились резины на основе каучуков СКИ-3, БНКС-28 и СКМС-30АРК. В качестве образцов для проведения испытаний использовались стандартные двухсторонние лопатки, резиновые диафрагмы с диаметром рабочего участка 65 мм и толщиной 2±0,2 мм, и резинометаллические композиты, изготовленные путем приклеивания части двусторонней лопатки торцом рабочего участка к заранее отполированному стальному грибку (рис. 1). Связующим для композитов являлся клей холодного отверждения «Локтайт 406».

Рис. 2. Фотография приставки для определения прочностных характеристик резин в сложно-напряженном состоянии при малых скоростях деформации
Fig. 2. Photo of special attachment for determination of strength characteristics of rubber in complex stress-strain conditions at low deformation rates

Рис. 3. Фотография испытания образца на приставке для определения прочностных характеристик резин в сложнонапряженном состоянии при малых скоростях деформации
Fig. 3. Photo of sample testing on attacment for determination of strength characteristics of rubber in complex stress-strain conditions at low deformation rates

Рис. 4. Фотография приставки к стандартной машине МРС-2 для определения усталостной выносливости резин в сложнонапряженном состоянии
Fig. 4. Photo of attachment to the standard machine MRS-2 for determination the fatigue endurance of rubber in complex stress-strain conditions

Ранее было исследовано сложнонапряженное состояние методом продавливания эластомерных диафрагм сферическим индентором с помощью спроектированной и изготовленной приставки к испытательной машине FR-100/1, использующейся для определения упруго-прочностных характеристик резин (рис. 2). Была доказана возможность более адекватного описания прочностных свойств с помощью этого метода, в связи с чем интерес представляло изучение усталостных свойств резин, находящихся в условиях сложнонапряженного состояния, с помощью приставки к машине МРС-2 (рис. 3).

В связи с тем, что относительное удлинение резин, выбранных в качестве объектов исследования, при разрыве отличается в несколько раз, испытания по определению усталостной выносливости проводились при разной амплитуде динамической деформации, а в качестве сравнительной характеристики использовалась величина коэффициента усталостной выносливости, который определялся по тангенсу наклона прямой $\lg \varepsilon s - \lg N$, где εs – относительное изменение площади поверхности диафрагмы при заданном перемещении индентора, а N – динамическая выносливость, и усталостная выносливость при амплитуде деформации 100 %, рассчитанная по коэффициенту усталостной выносливости.

Для резиновых диафрагм, в связи с тем, что приставка к машине МРС-2 в силу своих конструкционных особенностей не могла позволить использовать широкий диапазон деформаций, деформирование образцов происходило при амплитуде 96% и 82%, рассчитанной по градуировочной кривой для определения относительной деформации диафрагмы. Под относительной деформацией диафрагмы понималось относительное изменение ее площади ε_s (%):

$$\varepsilon_S = \frac{S_p - S_0}{S_0} 100,$$

где S_0 – начальная площадь рабочей части диафрагмы, мм^2; S_P – площадь рабочей части диафрагмы в текущий момент испытания или в момент разрыва, мм^2.

В случае ненаполненных резин на основе некристаллизующихся каучуков БНКС-28 и СКМС-30АРК разрушение резинометаллических склеек происходило не по пограничному слою, как для всех других типов резин, а по участку, удаленному от границы раздела, аналогично тому, как это наблюдается при стандартных испытаниях двухсторонних лопаток на усталостную выносливость.

Можно предположить, что в данном случае такой механизм разрушения обусловлен двумя факторами. С одной стороны, для данных резин

изменения структуры материала граничного слоя при относительно небольших деформациях образца минимальны по сравнению с основной частью склейки, а с другой – осевая деформация граничного слоя оказывается значительно меньше по сравнению с материалом, удаленным от границы раздела [4, 5].

Вследствие неравномерного распределения деформации по длине образца усталостная выносливость основной части образца, работающего в более жестких условиях, оказывается ниже, чем усталостная выносливость граничного слоя. В остальных случаях превалирующее влияние оказывает, по-видимому, первый фактор – отсутствие ориентации материала граничного слоя, находящегося в условиях сложно-напряженного состояния, в отличие от основной части образца, работающей в условиях одноосного растяжения.

Результаты расчета представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Коэффициенты усталостной выносливости и усталостная выносливость ненаполненных резин на основе различных каучуков при одноосном растяжении, в сложно-напряженном состоянии и в составе резинометаллических композитов при амплитуде деформации 100%

***Table 1.*The coefficients of the fatigue endurance and fatigue strength of unfilled rubbers based on various rubbers under uniaxial tension, the complex stress-strain conditions and in rubber-metal composites under deformation amplitude of 100%**

Показатели	Тип каучука		
	СКИ-3	БНКС-28	СКМС-30АРК
	Тип образца		
Двухсторонняя лопатка			
Коэффициент усталостной выносливости	6,14	6,14	6,92
Усталостная выносливость, тыс. циклов	933,5	13,2	8,8
Резинометаллическая склейка			
Коэффициент усталостной выносливости	7,34	5,49	6,01
Усталостная выносливость, тыс. циклов	207,7	3,7	1,4
Диафрагма			
Коэффициент усталостной выносливости	4,63	4,36	6,12
Усталостная выносливость, тыс. циклов	10,9	0,67	0,69

Из представленных данных видно, что максимальную усталостную выносливость резинам в различных условиях испытания, а также эластомерам в составе резинометаллических композитов обеспечивает каучук СКИ-3, причем для ненаполненных резин разница в уровне усталостной выносливости составляет 1,5 ÷ 2,5 десятичных порядка.

Таблица 2

Коэффициенты усталостной выносливости и усталостная выносливость наполненных резин на основе различных каучуков при одноосном растяжении, в сложно-напряженном состоянии и в составе резинометаллических композитов при амплитуде деформации 100%

***Table 2.* The coefficients of the fatigue endurance and fatigue strength of filled rubbers based on various rubbers under uniaxial tension, the complex stress-strain conditions and in rubber-metal composites under deformation amplitude of 100%**

Показатели	Тип каучука		
	СКИ-3	БНКС-28	СКМС-30АРК
	Тип образца		
Двухсторонняя лопатка			
Коэффициент усталостной выносливости	7,63	6,37	8,04
Усталостная выносливость, тыс. циклов	398,7	11,2	282,5
Резинометаллическая склейка			
Коэффициент усталостной выносливости	14,59	7,38	11,8
Усталостная выносливость, тыс. циклов	17,7	2,1	12,5
Диафрагма			
Коэффициент усталостной выносливости	6,5	5,69	6,05
Усталостная выносливость, тыс. циклов	8,46	1,21	5,23

При введении активного технического углерода в СКИ-3 усталостная выносливость как резин в различных условиях нагружения, так и резинометаллических склеек значительно снижается (табл. 1, 2), что можно объяснить значительным повышением жесткости резин и, следовательно, ростом энергии цикла многократных деформаций на фоне мало изменяющейся прочности [6]. Усталостная выносливость всех образцов на основе СКМС-30АРК с введением ТУ, напротив, возрастает в несколько раз, так как в данном случае повышение жесткости резины компенсируется резким ростом ее прочности за счет образования техуглерод-каучуковых структур, устойчивых к

внешним механическим воздействиям. Для резин на основе БНКС-28 введение наполнителя к существенным, на фоне других каучуков, изменениям усталостных свойств не приводит.

Установлено, что для резин в сложнонапряженном состоянии данная характеристика оказывается значительно ниже той, которая определяется в условиях одноосного растяжения. В то же время усталостная выносливость резинометаллических композитов занимает промежуточное положение между стандартными лопатками и диафрагмами.

На практике резинометаллические склейки разрушались по участку, значительно удаленному от границы раздела. Согласно полученным данным, более высокой является вероятность разрушения материала в композите в той его части, где деформирование приближается к одноосному растяжению.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Махлис Ф.А.** Технические свойства резин. М.: Химия. 1986. 240 с;
   Makhlis F.A. Technical properties of rubbers. M.: Khimiya. 1986. 240 p. (in Russian).
2. **Жовнер Н.А., Чирикова Н.В., Хлебов Г.А.** Структура и свойства материалов на основе эластомеров. Омск: Филиал Рос ЗИТЛП. 2003. 276 с;
   Zhovner N.A., Chirikova N.V., Khlebov G.A. Structure and properties of materials based on elastomers. Omsk: Filial Ros ZITLP. 2003. 276 p. (in Russian).
3. **Ветошкин А.Б., Усачев С.В., Берсенев А.С., Куликова С.О.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 4. С. 91-95;
   Vetoshkin A.B., Usachev S.V., Bersenev A.S., Kulikova S.O. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 4. P. 91-95 (in Russian).
4. **Хромов М.К.** // Каучук и резина. 1981. № 8. С. 6-9;
   Khromov M.K. // Kauchuk i rezina. 1981. N 6. P. 6-9 (in Russian).
5. **Шмурак И.Л.** // Каучук и резина. 1976. № 8. С. 27-30;
   Shmurak I.L. // Kauchuk i rezina, 1976. N 8. P. 27-30 (in Russian).
6. **Ляпина Л.А., Иваницкий М.А.** // Каучук и резина. 2008. №5. С. 38-41;
   Lyapina L.A., Ivanitskiy M.A. // Kauchuk i rezina. 2008. N 5. P. 38-41 (in Russian).

Кафедра химии и технологии переработки эластомеров

УДК 678.747.2:661.718.5

Г.И. Кострыкина, Е.А. Крутова, М.В. Цветков, М.А. Кокорева

ОКИСЛЕНИЕ ИЗОПРЕНОВОГО КАУЧУКА СКИ-3, МОДИФИЦИРОВАННОГО СИЛАНАМИ

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: kostrikinag@yandex.ru; krutova265@gmail.com; mvtsvetkov@mail.ru; kokkik@ mail.ru

Исследовано влияние высокотемпературного окисления изопренового каучука СКИ-3, модифицированного силанами различного строения, на молекуярную массу и вязко-упругие свойства полимера. Показано, что силаны повышают степень деструкции каучука при смешении. После окисления модифицированные каучуки характеризуются большими значениями характеристической вязкости, модуля накопления и модуля потерь по сравнению с немодифицированным полимером.

Ключевые слова: окисление, изопреновый каучук, силаны, модификация

Окисление – это процесс, который сопровождает практически все технологические операции, необходимые для получения изделий из каучуков, а также вносит свой негативный вклад при эксплуатации резиновых изделий. Ненасыщенные каучуки, являясь самыми распространенными полимерами в резиновой промышленности, являются и самыми уязвимыми с точки зрения окисления. Различные целевые добавки в составе резины могут оказывать как ингибирующее, так и каталитическое влияние на процесс окисления и, как следствие, на изменение структуры каучука. Среди широкого спектра добавок представляют интерес силаны различного строения, которые обычно используются в качестве агентов сочетания между неполярными каучуками и кремнекислотными наполнителями [1, 2]. Ранее было показано положительное влияние силанов на свойства резино-

вых смесей и резин, содержащих измельченный вулканизат [3, 4].

Можно ожидать, что в силу своего строения силаны могут также участвовать в механохимических реакциях с каучуком при смешении, изменять структуру и оказывать влияние на его окисление.

В качестве объектов исследования были выбраны изопреновый каучук СКИ-3 и силаны различного строения, следующих марок:

Z-6011 (γ-аминопропилтриэтоксисилан);

Z-6020 (*n*-β-аминоэтил-γ-аминопропилтриметоксисилан);

Z-6030 (γ-метакрилоксипропилтриметоксисилан);

Z-6300 (винилтриметоксисилан);

Z-6920 (бистриэтоксисилилпропилдисульфид);

Z-6940 (бистриэтоксисилилпропилтетрасульфид).

Смеси каучука с силаном изготавливали на лабораторных вальцах Лб $200\frac{80}{80}$. Температура валков при смешении 50±2°С, фрикция валков 1:2 .

Влияние силанов на окисление каучука оценивали по изменению характеристической вязкости и вязко-упругих свойств.

Характеристическую вязкость полимера определяли на вискозиметре типа Уббелоде.

В качестве контролируемых показателей были выбраны значения комплексного модуля G* и его составных частей (модуля накопления G′ и потерь G″), определенные при различных амплитудах деформации от 1% до 1000% при 100°С и частоте 0,1 Гц. Окисление образцов проводили в камере прибора RPA 2000 при температуре 180°С в течение 15 минут при деформации 450 % и частоте 1 Гц, а затем определяли показатели при тех же условиях.

Таблица 1

Влияние окисления на характеристическую вязкость [η] СКИ-3

***Table 1.* Effect of oxidation on the characteristic viscosity [η] of SKI-3**

Объект	[η], 100 см^3/г	
	До окисления	После окисления
Невальцованный каучук	4,27	3,80
Вальцованный каучук	2.46	1.64
Каучук + силан Z-6011	1.43	1.93
Каучук + силан Z-6020	1.43	2.03[1]
Каучук + силан Z-6030	1.42	2.14
Каучук + силан Z-6300	1.29	1.99
Каучук + силан Z-6920	1.41	1.62
Каучук + силан Z-6940	1.31	1.64

Примечание: 1 - золь фракция

Note: 1 - sol fraction

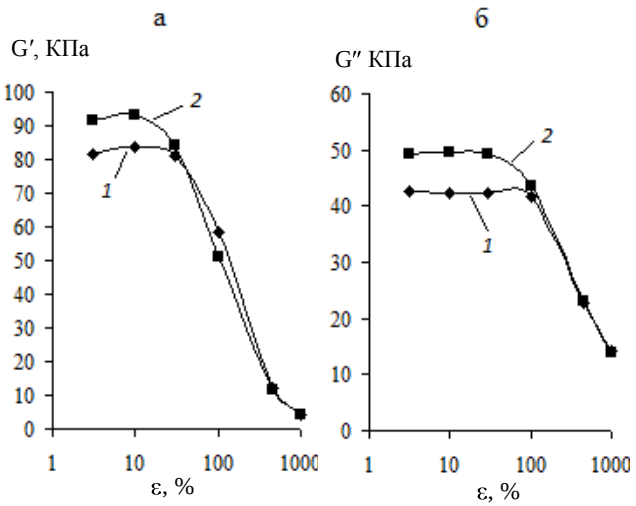


Рис. 1. Влияние амплитуды деформации (ε) на модуль накопления G' (а) и модуль потерь G" (б) до (*1*) и после окисления (*2*) невальцованного каучука СКИ-3

Fig. 1. Effect of deformation amplitude (ε) on the storage modulus G' (a) and loss modulus G"(б) before (*1*) and after oxidation (*2*) of non-rolled rubber SKI-3

Анализ изменения характеристической вязкости невальцованного каучука (табл. 1) и его упруго-вязкостных свойств (рис. 1) показал, что окисление приводит к некоторому снижению молекулярной массы, но повышению модулей упругости и потерь. Наибольшее повышение модулей происходит в области малых деформаций.

Учитывая известный механизм окисления полиизопрена [5], можно предположить вероятность образования связей физической природы между окисленными фрагментами полимера.

Как и следовало ожидать, вальцевание каучука приводит к механо-химической деструкции полимера и его активации [6]. Степень окисления (по характеристической вязкости) вальцованного каучука превышает этот показатель по сравнению с исходным. Следует отметить заметно большее снижение модуля накопления после окисления, при этом модуль потерь практически не изменяет своих значений.

Рассматривая роль силанов при окислении каучука, необходимо отметить, во-первых, что силаны способствуют большей деструкции каучука при обработке (табл. 1). Для оценки влияния силанов на вязко-упругие свойства каучука использовали относительный показатель ΔG′ и ΔG″, представляющий собой отношение разности показателей образцов после воздействия (вальцевания или окисления) к исходному показателю. Как следует из табл. 2 и 3, модули накопления и модули потерь не только не снижают своих значений, но наблюдается повышение этих показателей во всем диапазоне деформаций. Можно полагать, что при вальцевании силаны выступают в качестве акцеп-

торов активных центров каучука, образующихся при разрушении макромолекул, присоединяются к полимерной цепи и тем самым повышают общее число физических зацеплений и, соответственно значения модулей.

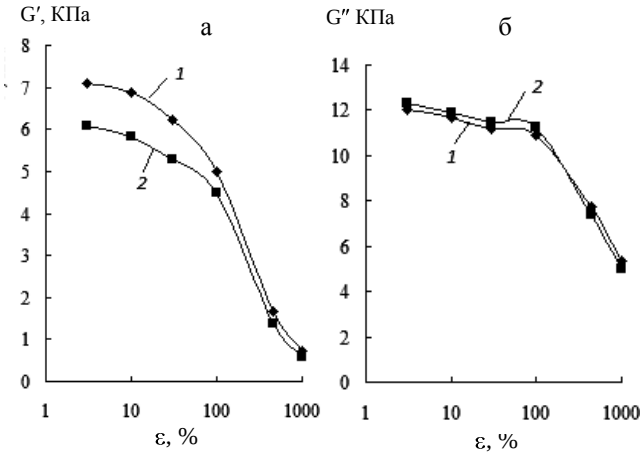


Рис. 2. Влияние амплитуды деформации (ε) на модуль накопления G' (а) и модуль потерь G" (б) до (*1*) и после окисления (*2*) вальцованного каучука СКИ-3

Fig. 2. Effect of deformation amplitude (ε) on the storage modulus G' (a) and loss modulus G"(б) before (*1*) and after oxidation (*2*) of rolled rubber SKI-3

Таблица 2

Относительное изменение модуля накопления (ΔG′) модифицированных каучуков по сравнению с немодифицированными

***Table 2.* Relative change in storage modulus (ΔG′) of modified rubbers as comparing with unmodified ones**

Тип силана	ΔG′	
	после вальцевания	после окисления
Z-6011	0.55	2.50
Z-6020	2.8	5.44
Z-6300	0.05	0.31
Z-6030	1.01	1.55
Z-6920	0.39	1.1
Z-6940	0.23	1.82

Таблица 3

Относительное изменение модуля потерь (ΔG") модифицированных каучуков по сравнению с немодифицированными

***Table 3.* Relative change in the loss modulus (ΔG") of modified rubbers as comparing with unmodified ones**

Тип силана	ΔG″	
	после вальцевания	после окисления
Z-6011	0.47	0.85
Z-6020	1.33	1.63
Z-6300	0.15	0.25
Z-6030	0.71	0.90
Z-6920	0.43	0.62
Z-6940	0.23	1.82

Высокотемпературный прогрев модифицированных каучуков не только не снижает молекулярную массу и модули, но наблюдается заметный рост этих показателей (табл.1 - 3). Более того, в смесях каучука с силанами Z- 6020 и Z- 6940 после окисления образуется гель-фракция (36% и 4,8%, соответственно). Можно полагать, что присоединившиеся к каучуку фрагменты силанов вступают в реакцию между собой с образованием силанольных сшивок типа Ka-R-Si-O-Si-R-Ka, где Ka – макромолекула каучука, R – фрагмент силана.

Рассматривая влияние структуры силана на изменение модулей после вальцевания каучука, можно отметить следующее:

- в группе аминных силанов силан Z -6020 оказывает большее влияние по сравнению с силаном Z-6011;
- в группе винильных силанов силан Z-6030 оказывает большее влияние по сравнению с силаном Z-6300;
- в группе серных силанов силан Z-6920 оказывает большее влияние по сравнению с силаном Z-6940.

Таблица 4

Параметр растворимости силанов

***Table 4.* Parameter of solubility of silanes**

Тип силана	Параметр растворимости, $(МДж/м^3)^{0.5}$
Z-6011	17.9
Z-6020	21.3
Z-6300	16.2
Z-6030	23.2
Z-6920	18.4
Z-6940	17.4

После высотемпературного прогрева ряд влияния силанов сохраняется, только для серных силанов наблюдается инверсия ряда. Такое изменение связано с большей полярностью присоединенного фрагмента силана, а в случае серных силанов большой разницы не наблюдается. Изменение параметров растворимости представлено в табл. 4.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Туторский И.А., Потапов Е.Э., Шварц А.Г.** Химическая модификация эластомеров. М.: Химия.1993. 304 с.;
   Tutorskiy I.A, Potapov E.E., Shwarts A.G. Chemical modification of elastomers. M.: Khimiya. 1993. 304 p. (in Russian).
2. **Кострыкина Г.И., Цветков М.В., Кокорева М.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 4. С. 138 – 140;
   Kostrykina G.I., Tsvetkov M.V., Kokoreva M.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 4. P. 138 – 140 (in Russian).
3. **Кострыкина Г.И., Цветков М.В., Карвонен С.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 4. С. 64 – 66;

Kostrykina G.I., Tsvetkov M.V., Karvonen S.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 4. P. 64 – 66 (in Russian).
4. **Кострыкина Г.И., Цветков М.В., Карвонен С.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып.10. С. 132 – 134;
Kostrykina G.I., Tsvetkov M.V., Karvonen S.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 10. P. 132 – 134 (in Russian).
5. **Кузьминский А.С., Кавун С.М., Кирпичев В.П.** Физико-химические основы получения, переработки и применения эластомеров. М.: Химия. 1976. 368 с.;
Kuzminskiy A.S, Kavun S.M., Kirpichev V.P. Fundamentals of physical chemistry of production , processing and application of elastomers. M.: Khimiya. 1976. 368 p. (in Russian).
6. **Барамбойм Н.К.** Механохимия высокомолекулярных соединении. М.: Химия. 1978. 384 с.;
Baramboiym N.K. Mechanochemistry of Macromolecular Compounds. M.: Khimiya. 1978. 384 p. (in Russian).

УДК 665.63:678.063

О.Ю. Соловьева, Н.Л. Гурылёва, С.Д. Тимрот, Т.А. Коротаева

ВЛИЯНИЕ НЕФТЕШЛАМА НА СВОЙСТВА РЕЗИНОВЫХ СМЕСЕЙ И РЕЗИН НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНОГО КАУЧУКА

(Ярославский государственный технический университет)
e-mail: olia-solovyeva@yandex.ru, ngurileva@yandex.ru, timrotsd@ystu.ru, 4udik.08@mail.ru

Показано активирующее действие нефтешлама с установки «Альфа-Лаваль» ОАО «Славнефть-ЯНОС» на процесс серной вулканизации смесей на основе каучука СКМС-30АРК, содержащих активный технический углерод. Отмечено повышение степени сшивания резин в присутствии нефтешлама. Показана возможность снижения эффекта ухудшения статической прочности вулканизатов, содержащих нефтешлам в повышенной дозировке, за счет применения модификатора структурирующего действия – гексола ХПИ.

Ключевые слова: нефтешлам, каучук СКМС-30АРК, резиновые смеси, мягчитель-наполнитель, вязкоупругие свойства, деформационно-прочностные свойства

Процессы нефтедобычи и нефтепереработки сопровождаются образованием достаточного количества отходов, причем степень утилизации многих из них в настоящее время недостаточно высока. Одним из массовых видов таких отходов являются нефтешламы, относящиеся, в зависимости от состава, ко второму либо к третьему классу опасности по воздействию на окружающую природную среду. В связи с этим поиск эффективных способов утилизации нефтешламов является актуальной задачей [1].

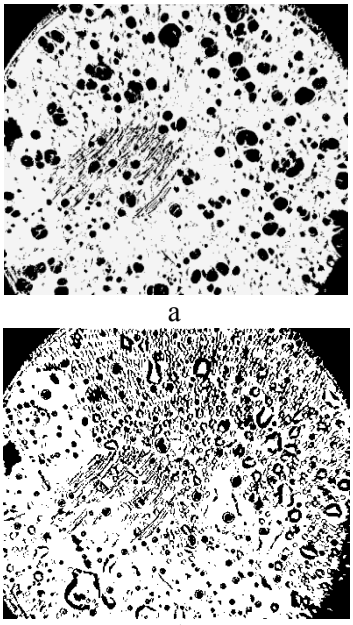
С учетом химического состава нефтешламов, включающего компоненты, являющиеся основой широко применяемых наполнителей и пластификаторов, представляется целесообразным использование этого отхода при получении композиционных материалов различного назначения.

Цель настоящей работы состояла в разработке способов эффективного применения нефтешлама с установки «Альфа-Лаваль» ОАО «Славнефть-ЯНОС» г. Ярославля в качестве компонента резиновых смесей. Нефтешлам был выделен путем центрифугирования фракции нефтепродуктов, образующейся в процессе очистки с помощью нефтеловушек нефтесодержащих сточных вод до сброса их в канализацию или в водоем.

Качественный и количественный анализ отхода показал, что в его состав входят органические соединения, твердые неорганические компоненты и вода [2]. Органическая составляющая представлена, в основном, асфальтенами и мальтенами. Минеральная часть включает соединения кремния, алюминия, кальция, железа.

Изучение структуры минеральной части нефтешлама «Альфа-Лаваль» показало, что он является высокодисперсным материалом с преимущественным размером частиц от 1-5 мкм. Данные были получены с помощью микроскопии

и подтверждены с помощью седиментационно-дисперсионного анализа минеральной части, а также с помощью лазерного анализатора частиц Nanotrac. Установлено, что при сушке нефтешлама происходит агрегация минеральной составляющей, уменьшается его дисперсность, и он становится гидрофобным (рисунок).



а б

Рис. Микрофотографии нефтешлама «Альфа-Лаваль» при увеличении в 200 раз: а) высушенный шлам, растворитель толуол, б) влажный шлам, растворитель вода

Fig. Micro photos of oil sludge "Alfa Laval" at a magnification of 200 times: a) the dried sludge, solvent is toluene, б) wet sludge, solvent is water

Величина удельной поверхности минеральной части нефтешлама, которая косвенно свидетельствует о высокой дисперсности материала, составила 31,2 $м^2/г$, высушенного – 45,2 $м^2/г$, что сравнимо с удельной поверхностью традиционно применяемых наполнителей для резины.

В табл. 1 представлены физико-химические показатели обезвоженного нефтешлама "Альфа-Лаваль".

Наличие органических соединений в нефтешламе позволяет прогнозировать проявление пластифицирующего эффекта при введении нефтешлама в резиновую смесь.

В качестве базовой (эталон) была выбрана резиновая смесь на основе бутадиен-стирольного каучука СКМС-30АРК следующего состава, мас.ч. на 100 мас. ч. каучука: технический углерод N 339 – 40,0; сера – 2,0; альтакс – 3,0; белила цинковые – 5,0 и стеариновая кислота – 1,5.

В смесь вводили нефтешлам в дозировке 30 мас. ч. на 100 мас. ч. каучука. Дозировка была выбрана с учетом результатов исследования, полученных на более раннем этапе [3], которые показали экстремальную зависимость (с максимумом) степени сшивания и условной прочности при растяжении резин от содержания отхода, варьировавшегося в пределах от 10 до 30 мас. ч. При дозировке нефтешлама 30 мас. ч. наблюдалось снижение этих показателей. С целью выявления возможности использования увеличенных дозировок нефтешлама без значительного ухудшения свойств резины опробовано применение в рецептуре смесей, содержащих отход, гексола ХПИ (основное вещество – ω-гексахлор-*n*-ксилол в массовой доле около 60 %). Гексол ХПИ – широко используемый модификатор резиновых смесей структурирующего действия.

Таблица 1

Физико-химические показатели обезвоженного нефтешлама "Альфа-Лаваль"

***Table 1.* Physical and chemical properties of dehydrated oil sluge "Alfa Laval"**

Наименование показателя	Значение показателя
Плотность, $кг/м^3$	1400±70
Кислотное число, мг КОН/г	0-9,1
Массовая доля компонента, %	
- органическая часть	26,5±2,0
- минеральная часть	83,5±4,5
в том числе (в пересчете на оксиды)	
SiO_2	47,7±2,6
CaO	6,4±0,4
Fe_2O_3	8,2±0,4
Al_2O_3	21,2±1,2

Изготовление смесей осуществлялось на вальцах. Отход вводили в смесь вслед за наполнителем и далее добавляли модификатор. Общая продолжительность смешения во всех случаях была одинаковой. Трудностей при проведении процесса смешения не отмечалось. Смеси хорошо «садились» на валки, не прилипали к их поверхности.

В табл. 2 приведены характеристики смесей, определенные на виброреометре MDR-2000 при температуре 160°С при продолжительности испытания 30 минут. Прежде всего, необходимо отметить, что для реометрических кривых всех исследованных смесей в области, следующей за стадией эффективного сшивания, характерно монотонное возрастание крутящего момента, то есть отсутствие реверсии. Это обусловлено склонностью бутадиен-стирольного каучука к сшиванию в рассматриваемых условиях. Существенно, что добавление нефтешлама, практически не оказывая влияния на значение минимального крутящего момента M_L, способствует увеличению макси-

мального крутящего момента M_H и, соответственно, разницы (M_H - M_L), пропорциональной, в первом приближении, числу образующихся вулканизационных узлов. То есть в присутствии отхода за одно и то же время испытания образуется больше поперечных связей. Смесь с нефтешламом отличается от эталона более быстрым началом вулканизации, заметно более высоким значением максимальной скорости изменения крутящего момента R_h в основном периоде вулканизации, а также меньшим временем до достижения этого максимума tR_h. На основании этого можно сделать вывод об активирующем влиянии отхода на процесс сшивания резиновой смеси.

Судя по изменению тангенса угла потерь при достижении максимального крутящего момента $tg\delta@\ M_H$, в вулканизованном состоянии смесь с нефтешламом характеризуется большими механическими потерями по сравнению с эталоном, что может быть связано с модификацией макромолекул каучука компонентами нефтешлама и повышением за счет этого эластомера.

Таблица 2

Результаты реометрических испытаний исследуемых смесей

***Table 2.* The results of rheometric tests of mixtures under study**

Показатель	Эталон	Смеси с 30 мас. ч. нефтешлама			
		Содержание гексола ХПИ, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука			
		-	0,5	1,0	1,5
Минимальный крутящий момент, M_L, дН·м	1,3	1,6	1,5	1,4	1,3
(M_H - M_L), дН·м	14,1	21,1	23,5	24,7	28,3
Тангенс угла потерь при достижении максимального крутящего момента $tg\delta@M_H$	0,018	0,030	0,013	0,008	0,001
Время начала вулканизации, t_S, мин	2,6	2,0	2,4	2,3	2,3
Максимальная скорость изменения крутящего момента, R_h, дН·м/мин	2,7	5,1	3,8	3,9	4,4
Время до достижения максимальной скорости, tR_h, мин	5,1	3,9	4,7	4,6	4,3

Гексол ХПИ, по-видимому, оказывает некоторое акцептирующее действие на макрорадикалы каучука, способствуя повышению текучести смеси, и, как следствие, проявляется тенденция к уменьшению M_L с увеличением дозировки модификатора. Одновременно растет M_H и разница (M_H - M_L), что свидетельствует о формировании более плотной сетки поперечных связей. Причем, чем больше дозировка гексола ХПИ, тем в большей степени в поствулканизационном периоде выражены процессы сшивания.

При этом в основном периоде вулканизации модифицированные смеси структурируются медленнее, что можно связать с частичной дезактивацией компонентов вулканизующей группы модификатором.

Деформационно-прочностные свойства резин (табл. 3), свулканизованных при температуре 160°С в оптимальном для каждого состава временном режиме, коррелируют с результатами реометрических испытаний. Вулканизат, содержащий нефтешлам, отличается от эталона более высокими условными напряжениями и более низким относительным удлинением при разрыве, что свидетельствует о большей концентрации химических и физических узлов. Введение модификатора делает эти отличия еще более выраженными.

Таблица 3

Деформационно-прочностные свойства наполненных резин на основе СКМС-30АРК, содержащих нефтешлам и гексол ХПИ

***Table 3.* Deformation-strength properties of filled rubbers based on SKMS-20ARK containing oil sludge and heksol HPI**

Показатель	Эталон	Резины с 30 мас. ч. нефтешлама			
		Содержание гексола ХПИ, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука			
		-	0,5	1,0	1,5
Условное напряжение при 100 % удлинения, f_{100}, МПа	4,0	4,8	5,4	6,1	6,5
Условное напряжение при 200 % удлинения, f_{200}, МПа	7,4	7,9	9,1	11,8	13,4
Условная прочность при растяжении, f_p, МПа	22,2	16,0	18,7	16,3	15,5
Относительное удлинение при разрыве, ε_p,%	420	380	350	250	220
Относительное остаточное удлинение после разрыва, θ, %	4,5	4,8	5,0	5,4	4,0

Следует обратить внимание на более низкий уровень условной прочности при растяжении вулканизата с нефтешламом. По-видимому, в присутствии отхода формируется более дефектная структура. Одной из причин, как уже отмечалось, может являться модификация макромолекул каучука. В некоторой мере нивелировать этот эффект позволяет применение гексола ХПИ. Однако, необходимо обратить внимание на экстремальную (с максимумом) зависимость f_p от дозировки модификатора. Повышенное его содержание приводит к формированию слишком плотной сетки, ухудшающей способность молекулярных цепей к ориентации при растяжении и обусловливающей тем самым снижение статической прочности. В конечном итоге дозировка модифицирующего агента должна подбираться индивидуально применительно к каждой рецептуре и с учетом комплекса требований к резине.

Таким образом, в результате проведенных исследований показано, что нефтешлам с установки «Альфа-Лаваль» не является «пассивным» компонентом в составе наполненных резиновых смесей на основе бутадиен-стирольного каучука с серной вулканизующей группой. Проявляющиеся при его введении эффекты следует учитывать при корректировке или разработке рецептур резиновых смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Чалова И. А., Гурылёва Н. Л., Тимрот С. Д.** // Материалы IX региональной студенческой научной конференции с международным участием «Фундаментальные науки – специалисту нового века». 24-26 апреля 2012 г. ИГХТУ. Иваново. Т. 2. С. 54;
   Chalova I.A., Guryleva N.L., Timrot S.D. // Proceedings of IX regional student scientific conference «Fundamental sciences to specialist of new age». 24-25 of April 2012. ISUCT. V. 2. P. 54 (in Russian).
2. **Гурылёва Н.Л., Тимрот С.Д.** // Сборник трудов научной конференции. Уфа: Нефтегазовое дело. 2010. С. 227-229;
   Gurylyova N.L., Timrot S.D. // Collection of proceedings of scientific conference. Ufa: Neftegazovoe delo. 2010. P. 227-229 (in Russian).
3. **Коротаева Т.А., Гурылёва Н.Л., Тимрот С.Д., Соловьева О.Ю.** Формирование и реализация экологической политики на региональном уровне. Ярославль: Изд-во ЯГПУ. 2011. Ч. 2. С. 212-215;
   Korotaeva T.A., Gurylyova N.L., Timrot S.D., Solovieva O.Yu. Forming and realization of ecological policy on regional level. Yaroslavl: YSPU. 2011. T. 2. P. 212-215 (in Russian).

Кафедра химии и технологии переработки эластомеров

УДК 621.359.3

Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин

ВНУТРЕННИЕ НАПРЯЖЕНИЯ В ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ СПЛАВАХ НИКЕЛЬ–ЖЕЛЕЗО

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

Исследованы процессы электролитического осаждения сплавов никеля и железа из ряда сульфатно-боратных электролитов. Проанализировано влияние плотности тока и температуры электролитов на состав осаждаемых сплавов. Измерены внутренние напряжения в получаемых покрытиях.

Ключевые слова: электроосаждение, электролиты, бинарные сплавы, внутренние напряжения

Ранее [1-4] нами была показана возможность получения доброкачественных электролитических осадков железа и его сплавов с никелем из оксалатных электролитов. В настоящей работе выполнено исследование процессов электроосаждения сплава никель-железо из ряда перспективных [5] сульфатно-боратных электролитов, состав которых приведен в таблице.

Растворы электролитов готовили из реактивов марки "*ч.*" на дистиллированной воде путем растворения каждого компонента электролита в отдельном объеме с последующей фильтрацией и сливом растворов в общую емкость. Температуру растворов поддерживали с точностью ±0.5°С с помощью термостата UTU-2. Исследуемый диапазон температур составлял от 20 до 80°С. Электро-

осаждение проводили в ячейке из органического стекла объемом 120 мл с использованием анодов из никеля и кобальта. В качестве катодов использовали медные образцы 1×2 см. Подготовка образцов включала обезжиривание в 10% растворе NaOH при температуре 60-80°С (2 мин) и травление в концентрированной HNO_3 (1-2 с) с промежуточными промывками. Качество покрытий определяли по внешнему виду и сцеплению с основным металлом согласно ГОСТу 9.301-86 и ГОСТу 9.302-88. Состав покрытия определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии [6]. Установка для поляризационных исследований включала импульсный потенциостат ПИ-50-1, в качестве задатчика потенциала использовали программатор ПР-8. Исследования проводили в потенциостатическом режиме, площадь рабочего электрода 0.07 см^2. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод ЭВЛ-1М1. Полученные значения потенциала пересчитывали относительно водородного электрода.

Таблица

Состав электролитов для получения сплавов Ni-Fe
***Table.* The electrolyte compositions for Ni-Fe alloys deposition**

Электролит		№ 1	№ 2	№ 3	№ 4
состав электролита					
компонент		концентрация, г/л			
$NiSO_4·7H_2O$		50	106	212	108.6
$FeSO_4·7H_2O$		10	7.5	22	0.6
$FeCl_3·6H_2O$		—	—	2.5	—
$NiCl_2·6H_2O$		—	—	18	—
NH_4Cl		10	—	—	—
NaCl		—	—	—	4.8
$Na_2SO_4·10H_2O$		50	—	40	—
$MgSO_4·7H_2O$		0.5	30	16	—
H_3BO_3		12.5	12.5	25	12.5
Сегнетова соль		—	15	—	—
Сахарин		—	0.5	1	—
Аскорбиновая кислота		0.5	—	—	—
Лаурилсульфат натрия		—	0.5	0.1	—
исходное значение pH		2.65	3.37	2.80	3.65
t, °C	плотность тока	содержание железа в электролитическом сплаве, %			
20	0.5 А/дм^2	22.5	15.3	29.4	4.2
	1.0 А/дм^2	25.7	18.0	35.9	6.8
	2.0 А/дм^2	27.2	21.2	36.3	8.3
	3.0 А/дм^2	29.5	24.2	41.7	9.9
40	0.5 А/дм^2	19.4	12.0	28.7	3.6
	1.0 А/дм^2	23.3	14.6	33.1	5.5
	2.0 А/дм^2	25.6	19.9	34.9	6.4
	3.0 А/дм^2	26.5	23.5	38.5	7.2
60	0.5 А/дм^2	18.2	8.7	26.3	2.4
	1.0 А/дм^2	21.4	10.3	32.9	3.7
	2.0 А/дм^2	23.7	12.6	33.4	4.9
	3.0 А/дм^2	24.3	14.7	36.5	5.6
80	0.5 А/дм^2	16.4	3.6	24.4	1.2
	1.0 А/дм^2	17.8	5.6	30.2	1.8
	2.0 А/дм^2	20.1	8.8	32.9	2.4
	3.0 А/дм^2	21.9	12.1	35.6	3.2

Исследование процесса выделения сплава никель-железо на медных электродах показало, что получение доброкачественных покрытий возможно в интервале плотностей тока от 0.5 до 3 А/дм^2. Катодная поляризация (ΔE) составляет -0.896 В для электролита № 1, -0.975 В для электролита № 2, -0.828 В для электролита № 3 и -0.788 В для электролита № 4 (при плотности тока 2 А/дм²). В процессе электролиза значение pH рабочего раствора изменяется незначительно (зависимость pH раствора от количества электричества показана на рис. 1). Покрытия получаются равномерные, имеющие хорошее сцепление с основой. Отсутствуют какие-либо признаки питтинга. Полученные осадки характеризуются степенью шероховатости 0.227-0.505 мкм. Повышение плотности тока сопровождается снижением содержания в сплаве никеля и увеличением содержания железа, а повышение температуры электролита оказывает обратное влияние на состав получаемого сплава (таблица).

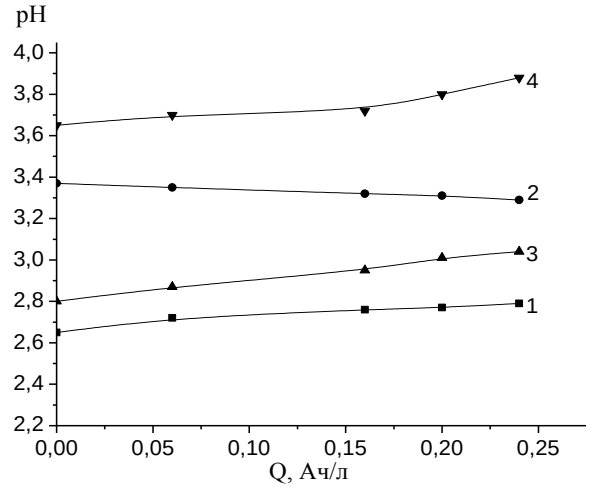


Рис. 1. Зависимость pH электролитов от количества прошедшего электричества
Fig. 1. Dependence of electrolytes pH on quantity of electricity

Для осаждаемых покрытий методом деформации гибкого катода [7] были получены данные об изменении внутренних напряжений (рис. 2). Измерения показали, что покрытия обладают внутренними напряжениями растяжения. В электролите № 1 минимальное значение внутреннего напряжения достигается при толщине покрытия 6.52 мкм (ВН = 14.0 МПа), в электролите № 2 –

при 5.59 мкм (20.3 МПа), в электролите №3 – при 5.81 мкм (19.2 МПа), в электролите №4 – при 3.34 мкм (29.1 МПа). Установлено, что с ростом толщины покрытия внутренние напряжения уменьшаются, что, по-видимому, связано с укрупнением структуры.

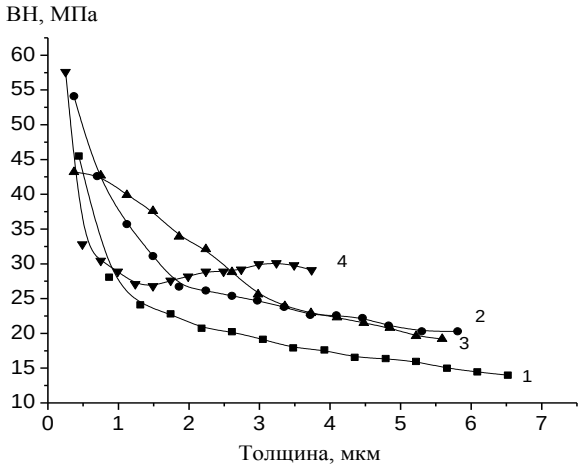


Рис. 2. Зависимость внутренних напряжений от толщины покрытия
Fig. 2. Dependence of internal stresses on coating depth

ЛИТЕРАТУРА

1. **Шеханов Р.Ф., Лукомский Ю.Я., Жуков Ю.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1996. Т. 39. Вып. 6. С. 72;
Shekhanov R.F., Lukomskiy Yu.Ya., Zhukov Yu.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 1996. V. 39. N 6. P. 72 (in Russian).
2. **Шеханов Р.Ф., Лукомский Ю.Я., Жуков Ю.А., Москвина Р.М.** // Гальванотехника и обработка поверхности. 1998. Т. 6. Вып. 1. С. 31;
Shekhanov R.F., Lukomskiy Yu.Ya., Zhukov Yu.A., Moskvina R.M. // Electroplating and surface treatment. 1998. V. 6. N 1. P. 31 (in Russian).
3. **Шеханов Р.Ф., Лукомский Ю.Я., Жуков Ю.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 5. С. 51;
Shekhanov R.F., Lukomskiy Yu.Ya., Zhukov Yu.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 1999. V. 42. N 5. P. 51 (in Russian).
4. **Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н., Торопов И.В., Юдина Т.Ф., Семенов А.О.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 55;
Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Toropov I.V., Yudina T.F., Semenov A.O. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol. 2011. V. 54. N 6. P. 55 (in Russian).
5. **Шлугер М.А.** Гальванические покрытия в машиностроении. М.: Машиностроение. 1985. Т. 1. 240 с.;
Shluger M.A. Electroplatings in machinery building. M.: Mashinostroenie. 1985. V. 1. 240 p. (in Russian).
6. **Ермаченко Л.А.** Атомно-абсорбционный анализ в санитарно-гигиенических исследованиях. М: Химия. 1997. 207с.;
Ermachenko L.A. Atommic- absorption analysis in sanitary-and-hygienic researches. M: Khimiya. 1997. 207 p. (in Russian).
7. **Ковенский И.М., Поветкин В.В.** Методы исследования электролитических покрытий. М.: Наука. 1994. 234 с.;
Kovenskiy I.M., Povetkin V.V. Methods of investigation for electrolytic coatings. M.: Nauka. 1994. 234 p. (in Russian).

Кафедра технологии электрохимических производств,
кафедра аналитической химии

УДК 66.01:65.011

Н.Н. Барабанов, М.С. Пузырева, Е.В. Ермолаева, Ю.Т. Панов, В.Т. Земскова

АЛГОРИТМ РАСЧЕТА ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ КАРБИДИЗАЦИИ КОМПОЗИЦИЙ С УЧАСТИЕМ ДИОКСИДА ТИТАНА ПРОИЗВОЛЬНОГО СОСТАВА

(Владимирский государственный университет им. А.Г. и Н.Г. Столетовых)
e-mail: marrria_1986@mail.ru

Рассмотрен алгоритм расчета параметров процесса карбидизации изделий на основе фенолоформальдегидной смолы, углеродных микросфер и диоксида титана в форме плоской пластины. В отличие от ранее разработанных, данный алгоритм позволяет произвольно задавать начальный состав композиции, что значительно расширяет возможности практического применения алгоритма.

Ключевые слова: пенокарбиды, карбидизация, математическая модель, скорость нагрева, градиент температуры, градиент содержания карбида титана

Пенокарбиды являются наиболее перспективными современными теплоизоляционными материалами, поскольку могут работать в агрессивных средах при температурах до 3000 К. Процесс получения пенокарбидов предусматривает термообработку синтактных пенопластов на осно-

ве фенолоформальдегидной смолы (ФФС), углеродных микросфер и оксидов металлов в виде готовых изделий (карбидизацию). Из-за низкой теплопроводности материала в изделии возникает значительный градиент температуры, что увеличивает вероятность растрескивания и получения некачественных изделий. Поэтому методы математического моделирования нашли широкое применение для расчета технологических параметров процесса карбидизации.

Ранее были разработаны математические модели кинетики карбидизации [1] и процесса получения изделий из пенокарбида титана различных геометрических форм [2], адекватность которых установлена в узком интервале варьирования начального состава композиции и геометрических размеров изделия (в соответствии с имеющимися экспериментальными данными). Использование модели для изделия в форме плоской пластины дает возможность рассчитать при заданной скорости нагрева в печи карбидизации изменение температуры и содержания карбида титана по толщине образца (основному геометрическому размеру), а также возникающего в изделии температурного градиента.

Так как нагрев изделия в форме плоской пластины осуществляется с боковых поверхностей, то распространение тепла в изделии происходит по слоям. Это приводит к возникновению градиента температур, направленного от поверхностей к среднему слою, величина (модуль) которого рассчитывается по формуле:

$$GR_T = \frac{T_{пов} - T_{ср}}{\Delta h},\ j = \overline{1,n}\ , \qquad (1)$$

где $T_{пов}$ – температура на поверхностном слое, К, $T_{ср}$ – температура в среднем слое, К, Δh – полутолщина образца, м.

При определении технологических параметров процесса карбидизации изделия имеет значение величина (модуль) максимального температурного градиента: проведенные экспериментальные исследования показали, что он не должен превышать 800 К/м, иначе в изделии возникают внутренние напряжения, которые приводят к нарушению целостности изделия и, в некоторых случаях, к полному его разрушению.

Для оценки времени карбидизации можно использовать значение градиента содержания карбида титана в конце процесса, так как реакция протекает медленнее, чем происходит выравнивание температуры по слоям (рис. 1). Здесь и далее (рис. 2): начальный состав композиции: титан – 76,125 масс.ч., углеродные микросферы – 7,250 масс.ч., ФФС – 16,625 масс.ч.; толщина пластины – 0,05м.

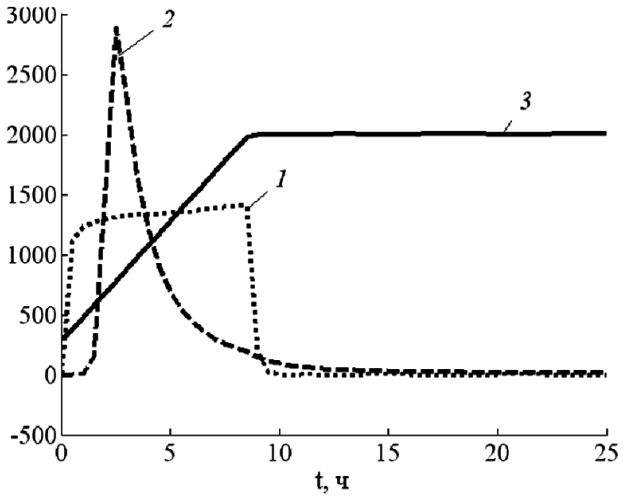


Рис. 1. Изменение технологических параметров в процессе карбидизации: 1 – градиента температуры, К/м, 2 – градиента содержания карбида титана, $\times 10^3$ моль/м; 3 – температуры в печи карбидизации, К. Скорость нагрева – 0,055 К/с

Fig. 1. Changing the technological parameters in process of carbidization: 1 – the temperature gradient, K/m; 2 – gradient of the content of titanium carbide, $\times 10^3$ mol /m^3 ; 3 – the temperature in the furnace of carbidization, K. Heating rate is 0.055 K /s

Установлено, что возникающий при термообработке максимальный градиент температуры зависит от начального состава композиции, толщины и скорости нагрева пластины. По результатам обработки данных машинного эксперимента с использованием разработанной Matlab-программы искомая зависимость представляет собой уравнение регрессии в виде полного квадратного полинома:

$$\begin{aligned} GR_{T\max} &= 996.5098 + 428.3051x_1 + 711.0805x_2 - \\ &- 100.3662x_3 - 202.72.34x_4 + 229.7050x_1x_2 - \\ &- 22.7950x_1x_3 - 84.6366x_1x_4 - 24.1359x_2x_3 - \\ &- 114.1359x_2x_4 - 104.1359x_3x_4 + 227.9537x_1^2 + \\ &+ 310.4537x_2^2 - 724.8167x_3^2 + 45.7238x_4^2 \end{aligned} \qquad (2)$$

где $GR_{T\max}$ – максимальный градиент температуры, x_1, x_2, x_3, x_4 – безразмерные значения входных переменных: x_1 – толщина пластины, x_2 –скорость нагрева, x_3 – содержание титана, x_4 – содержание углеродных микросфер.

$$x_1 = \frac{X_1 - 0.05}{0.02},\ x_2 = \frac{X_2 - 200}{150}, \qquad (3)$$

$$x_3 = \frac{X_3 - 76.25/48}{6.125/48},\ x_4 = \frac{X_4 - 7.25/12}{4.25/12},$$

где X_1 – толщина пластины в интервале от 0,03 м до 0,07 м, X_2 – скорость нагрева изделия в интервале от 50 до 350 К/ч, X_3 – содержание титана в интервале от 1,5 моль (70,0 масс.ч.) до 1,7 моль (82,25 масс.ч.), X_4 – содержание углерода в интервале от 0,25 моль (3,0 масс.ч.) до 0,96 моль (11,5 масс.ч.).

Влияние скорости нагрева на градиент температуры представлено на рис. 2.

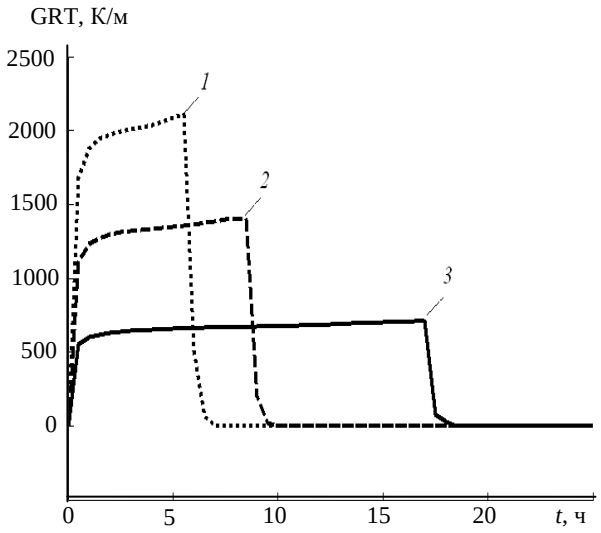


Рис. 2. Зависимость градиента температуры от времени при различных скоростях нагрева изделия: *1* – 100 К/ч, *2* – 200 К/ч, *3* – 300 К/ч

Fig. 2. Dependence of temperature gradient on time for different heating rates of product: *1* - 100 K/h, *2* - 200 K/h, *3* – 300 K/h

В соответствии с этим была сформулирована задача оптимизации технологического режима карбидизации для изделия в форме плоской пластины: найти такую скорость подъема температуры в печи, при которой возникающий в изделии градиент температуры не превышал бы предельно допустимого значения с заданной степенью точности (конечная температура в печи карбидизации по данным предыдущих исследований составляет 1973 К). Разработан алгоритм и Matlab-программа для расчета технологических параметров карбидизации изделий в форме пластины известного интервала варьирования начального состава композиции и толщины изделия.

Для расчета технологических параметров карбидизации изделий произвольного начального состава необходимо исследование влияния начального состава композиции на теплофизические характеристики материала: теплоемкость, теплопроводность, температуропроводность.

Температуропроводность связана с теплопроводностью, плотностью и теплоемкостью материала следующим выражением:

$$a = \frac{\lambda}{\rho c_p}, \qquad (4)$$

где a – температуропроводность, м^2/с; λ – теплопроводность, Вт/(м·К); ρ – плотность, кг/м^3; c_p - теплоемкость, Дж/(кг·К).

По результатам обработки экспериментальных данных с использованием разработанной Matlab-программы получены следующие математические зависимости:

– зависимость отношения теплопроводности к плотности от начального состава:

$$\frac{\lambda}{\rho} = 2{,}09\cdot10^{-2} - 5{,}19\cdot10^{-4}x_1 - 2{,}88\cdot10^{-4}x_2 + 2{,}56\cdot10^{-6}x_1x_2 + 3{,}29\cdot10^{-4}x_1^{\,2} + 5{,}01\cdot10^{-6}x_2^2, \qquad (5)$$

где λ – теплопроводность пенокарбида титана, Вт/(м·К), ρ – плотность, кг/м^3, x_1– содержание титана, моль, x_2 – содержание углеродных микросфер, моль;

– зависимость теплоемкости пенокарбида титана (с учетом газовой фазы) от температуры:

$$c_p = 4{,}41\cdot10^{-14}T^5 - 3{,}70\cdot10^{-10}T^4 + 1{,}16\cdot10^{-6}T^3 - 1{,}71\cdot10^{-3}T^2 + 12{,}28T + 747{,}57, \qquad (6)$$

где c_p – теплоемкость, Дж/(кг·К), T – температура в печи карбидизации, К;

– зависимость температуропроводности пенокарбида титана от исходного состава и температуры, рассчитанная из соотношения (4):

$$a = (0.0209 - 0.0249x_1 - 0.003x_2 + 0.0015x_1x_2 + 0.0076x_1^{\,2} + 0.0007x_2^{\,2})\cdot(4{,}41\cdot10^{-14}T^5 - 3{,}70\cdot10^{-10}T^4 + 1{,}16\cdot10^{-6}T^3 - 1{,}71\cdot10^{-3}T^2 + 12{,}28T + 747{,}57)^{-1}, \qquad (7)$$

где a – температуропроводность материала, м^2/с; x_1 – содержание титана в исходной композиции, моль; x_2 – содержание углерода в исходной композиции, моль; x_3 – температура в печи карбидизации, К.

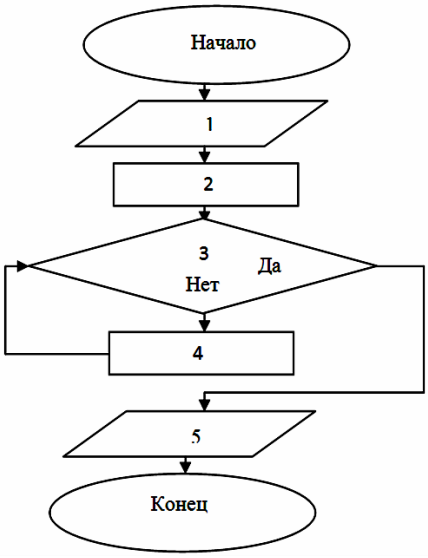


Рис. 3. Блок-схема алгоритма расчета технологических параметров процесса карбидизации

Fig. 3. Algorithm's scheme of calculation of technological parameters of carbidization

Алгоритм расчета технологических параметров карбидизации, дополненный математическим описанием зависимости температуропровод-

ности пенокарбида титана от исходного состава и температуры в печи, может быть использован для расчета технологических параметров карбидизации композиций произвольного начального состава.

Алгоритм состоит из трех частей (рис. 3): управляющей (блоки 1 и 5), формирования критерия оптимальности (блоки 2 и 4) и формирования правых частей уравнений, составляющих математическое описание кинетики карбидизации изделия (блок 3).

Блок 1. В блок запрашиваемых данных (начальные условия) входят толщина пластины, содержание титана и углеродных микросфер, температуропроводность, как функция начального состава композиции и температуры, начальная и конечная температуры карбидизации, заданный температурный градиент.

Блок 2. В блоке поиска скорости нагрева образца использовался оператор fminbnd, который, ссылаясь на файл формирования критерия оптимальности, позволяет находить минимум функции одной переменной в заданном интервале.

Блок 3. Блок решения дифференциальных уравнений математического описания процесса карбидизации. В качестве решателя дифференциальных уравнений использовался ode15s.

Блок 4. Блок нахождения максимального градиента температуры, не превышающего заданное значение, полного времени карбидизации и времени выдержки образца.

Блок 5. Блок выходных данных включает расчитанные технологические параметры карбидизации – скорость нагрева, максимальный градиент температуры, время достижения максимального градиента, время нагрева и выдержки образца, а также графический материал, отражающий изменение значения градиента температуры и градиента содержания карбида титана в процессе карбидизации.

По данному алгоритму разработана Matlab-программа, работу которой иллюстрирует следующий пример.

Для пластины толщиной 0,05 м следующего состава: 82,25 масс.ч. титана, 7,5 масс.ч. углеродных микросфер и 10,25 масс.ч. фенолоформальдегидной смолы программой была расчитана скорость нагрева изделия, равная 154,4 К/ч. При данной скорости нагрева максимальный температурный градиент будет достигнут за 10,5 ч и не превысит заданного значения (800 К/м) – составит 799,9 К/м, время достижения максимального градиента по содержанию карбида титана составит 2,75 ч, продолжительность процесса карбидизации, определяемая по выравниванию градиента содержания карбида титана (не более 0,05 моль/м) – 14,5 ч (рис. 4). При этом время работы самой программы не превышает 3 с.

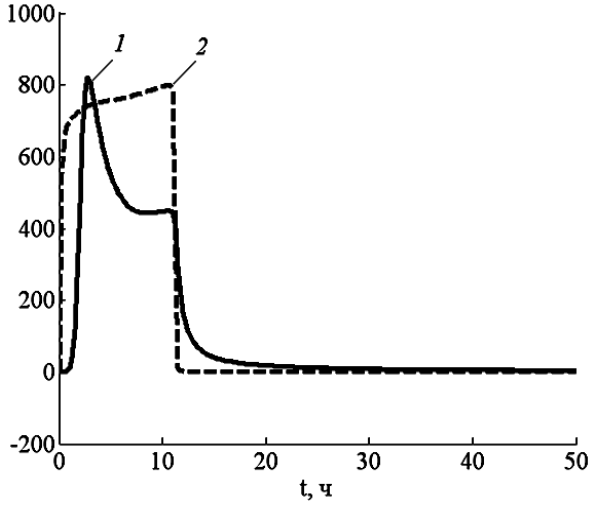


Рис. 4. Изменение градиента содержания карбида титана, $\times 10^3$ моль/м (*1*) и градиента температуры, К/м (*2*) в процессе карбидизации

Fig. 4. Changing the gradient of titanium carbide content, $\times 10^3$ mol/m(*1*) and of temperature gradient, K/m (*2*) during carbidization

Таким образом, данная программа может быть использована для расчета технологических параметров процесса получения изделий из пенокарбида титана в форме плоской пластины произвольного начального состава и толщины. В дальнейшем планируется использовать эту программу как основу для разработки программы расчета режимных параметров процесса получения изделий из пенокарбида титана других форм.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Барабанов Н.Н., Земскова В.Т., Панов Ю.Т., Васькова Н.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 117-119;
   Barabanov N.N., Zemskova V.T., Panov Yu.T., Vaskova N.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 5. P. 117-119 (in Russian).
2. **Панов Ю.Т., Моняков А.Н., Барабанов Н.Н., Земскова В.Т.** // Вопросы оборонной техники. Композиционные неметаллические материалы в машиностроении. 2006. Вып. 3(144)-4(145). С. 22-26;
   Panov Yu.T., Monyakov A.N., Barabanov N.N., Zemskova V.T. // Voprosy oboronnoiy tekhniki. Kompozitsionnye nemetallicheskie materialy v mashinostroenii. 2006. N 3(144)-4(145). P. 22-26 (in Russian).

Кафедра полимерных материалов

УДК 66.02; 536.7;

Е.А. Киселева*, М.Г. Беренгартен*, А.П. Севастьянов*, Е.И. Школьников**

СПОСОБ ФОРМИРОВАНИЯ МЕМБРАННО-ЭЛЕКТРОДНОГО БЛОКА ПОРТАТИВНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА И ЕГО ИССЛЕДОВАНИЕ

(*Московский государственный институт инженерной экологии,
**Институт новых энергетических проблем ОИВТ РАН)

Разработан способ получения мембранно-электродного блока (МЭБ) портативного топливного элемента. В работе представлены краткое описание разработанного способа получения МЭБ ТЭ, а также методика и результаты экспериментов. Исследовано влияние типа растворителя каталитической композиции и объемной доли полимера на удельные электрические характеристики топливных элементов (ТЭ). Полученные МЭБы ТЭ позволяют получить хорошие характеристики компактного источника питания портативных электронных устройств.

Ключевые слова: мембрана, топливный элемент, катализ, электрические характеристики

ВВЕДЕНИЕ

Характеристики топливных элементов и других электрохимических систем во многом определяются параметрами их составных частей [4]. Поэтому представляется целесообразным определить требования к ключевым компонентам устройства, в данном случае – портативного топливного элемента (ПТЭ), исходя из особенностей его работы. В ОИВТ РАН длительное время ведутся разработки портативных источников тока, в которых водород для топливных элементов с твердополимерным электролитом (ТЭ ТПЭ) генерируется по мере потребления в результате реакции взаимодействия алюминия с водой [1, 2]. Параметры источника в целом во многом определяются работоспособностью мембранно-электродных блоков (МЭБ) в условиях ПТЭ. Для ПТЭ характерна работа при пониженной влажности реагентов и температуре окружающей среды, а также в отсутствие избыточного давления окислителя [3].

Эти условия определяют основные требования к составу МЭБ:

- тонкие поливные мембраны, имеющие пониженное сопротивление и меньшее время увлажнения;
- катализаторы с высоким содержанием платины, что позволяет сформировать тонкие активные слои с пониженным электрическим и гидравлическим сопротивлением;
- газодиффузионные слои (ГДС), обеспечивающие эффективный тепломассобмен в условиях ПТЭ.

Кроме того, методика приготовления МЭБ должна обеспечивать воспроизводимость их характеристик для создания однородных батарей ТЭ.

Для формирования МЭБ с активной поверхностью 3,12 см^2 была выбрана методика напыления каталитической композиции на ГДС. Отказ от напыления на мембрану связан с необходимостью изготовления сложной оснастки всякий раз, когда меняется геометрия МЭБ. Сформированный же в результате напыления на ГДС газодиффузионный электрод всегда может быть разделен на части требуемой площади, при этом состав и толщина активного слоя на различных частях близки. В качестве исходных материалов использовались катодный катализатор HiSpec13100, анодный катализатор E-Tek C1-20, мембрана GEFC 101N, газодиффузионные слои Freudenberg H2315I3C1, Sigracet 35 CC. Для сопряжения МЭБ использовался гидравлическитй пресс Carver Auto Four и специальная оснастка, позволяющая одновременное сопряжение нескольких МЭБ.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Технология создания каталитического слоя должна быть оптимизирована для создания слоев с максимальной производительностью. Самыми приемлемыми способами создания каталитических слоев служат воздушное и безвоздушное распыление каталитической композиции на коллектор тока. При данных методах каталитическая композиция подается в головку и распыляется отдельными каплями на поверхность мембраны или коллектора. При полете от распылительной головки капли частично высыхают, и концентрация полимерного электролита в них возрастает. Под распылительной головкой образуется локальная область, где каталитический слой смочен остаточным растворителем. В этой локальной области полимер может перераспределяться вдоль слоя, диффундируя в жидкой фазе. При этом возможно повышенное содержание полимерного электролита в нижних слоях каталитического слоя, а так же вынос полимера в газодиффузионный слой при напылении на коллектор тока.

Размер локальной области каталитического слоя, смоченного растворителем, определяется расходом каталитической композиции и скоростью перемещения головки. Экспериментально наблюдается связь между параметрами распыления и рабочими характеристиками каталитического слоя. Для обеспечения массового выпуска МЭБ со 100%-ной воспроизводимостью процесс напыления должен проводиться автоматическим механическим устройством с четким контролем параметров и высокой скоростью напыления.

Было разработано устройство для автоматизированного напыления каталитической композиции, состоящее из системы линейных перемещений (координатный столик) и распылительной головки.

Система линейных перемещений построена на шаговых двигателях, которые соединены с механизмом перемещений и позволяют передвигать распылительную головку по двум осям. Шаговые двигатели управляются микропроцессорной системой независимо друг от друга, тем самым обеспечивается необходимая гибкость в управлении перемещением напыляющей головки. По третьей оси (высоте) головка устанавливается вручную перед напылением. Конструкция позволила использовать обе головки – ультразвуковую, управляемую изменением частоты ультразвукового генератора, и воздушную, управляемую открытием и закрытием клапана при помощи соленоида.

При напылении каталитического слоя на коллектор тока он закреплялся на поверхности металлической пластины, температура которой поддерживалась с помощью нагревателей на уровне 120°С, что обеспечивало кипение оставшегося растворителя. Пузырьки образовавшегося пара, проходя через еще не высохший каталитический слой, формировали в нем систему макропор. Таким образом, морфология изготовленного слоя включала макро и микропоры, обеспечивающие эффективный подвод газообразных реагентов и отвод образовавшейся при работе топливного элемента воды.

Имеющаяся система механического нанесения каталитических слоев использовалась для изготовления мембрано-электродных блоков с активной площадью электродов 2,14 $см^2$ для их испытания в составе батареи топливных элементов. При проведении этих работ система функционировала в наиболее отработанном режиме: головка воздушного напыления наносила каталитическую композицию на поверхность коллекторов тока. Для уменьшения участка коллектора, смоченного каталитическими чернилами, воздух перед распылительной головкой проходил через нагревающий спиральный элемент.

Таким образом, при напылении потоком воздуха температурой 50°С значительная часть растворителя испарялась в струе, не попадая на поверхность коллектора. При нанесении каталитического слоя на поверхность мембраны приходилось значительно снижать расход каталитической композиции для предотвращения растворения мембраны. При этом время нанесения слоя на такую большую площадь сильно возрастал.

В процессе изготовления каталитических слоев выяснилось, что в отработанном режиме механическое воздушное напыление позволяет нанести большее, чем представлялось ранее, количество катализатора – до 80%. Возможно, если учесть потери на нанесение катализатора в области за границами коллектора тока, эту величину можно еще немного увеличить. Для ручного режима эта величина колеблется в пределах 50-60 %. Одно из объяснений меньших потерь, что традиционно принято для воздушного распыления, заключается в том, что воздушная струя направлена строго вертикально вниз и поэтому она уносит меньше катализатора, чем воздушная струя ручного напыления аэрографом, которая обычно находится к напыляемой поверхности под некоторым углом.

Отметим важную особенность приготовления каталитической композиции. Компоненты композиции в необходимых соотношениях смешиваются с растворителем – изопропанолом. Для формирования устойчивости раствор подвергается ультразвуковой обработке в течение 10 мин при частоте 22 кГц.. Изопропанол в этом случае служит еще и как поверхностно активное вещество, не допуская обратного слипания частиц углерода. При этом увеличивается площадь активной поверхности каталитического слоя за счет контакта полимерного электролита с частицами платины, лежащими на поверхности первичных сажевых частиц в глубине конгломерата. Подвод реагентов к этим частицам осуществляется по материалу полимера и по межфазным границам полимер – углеродный носитель.

Более подробная технологическая схема способа получения МЭБ ТЭ представлена на рис. 1.

Во время протонирования мембрану выдерживают сначала в азотной кислоте для придания «Н» формы. Затем ее отмывают в деионизованной воде и высушивают в фильтровальной бумаге. Для предотвращения коробления, мембрану накрывают сверху несколькими слоями фильтровальной бумаги и прижимают плоской пластиной.

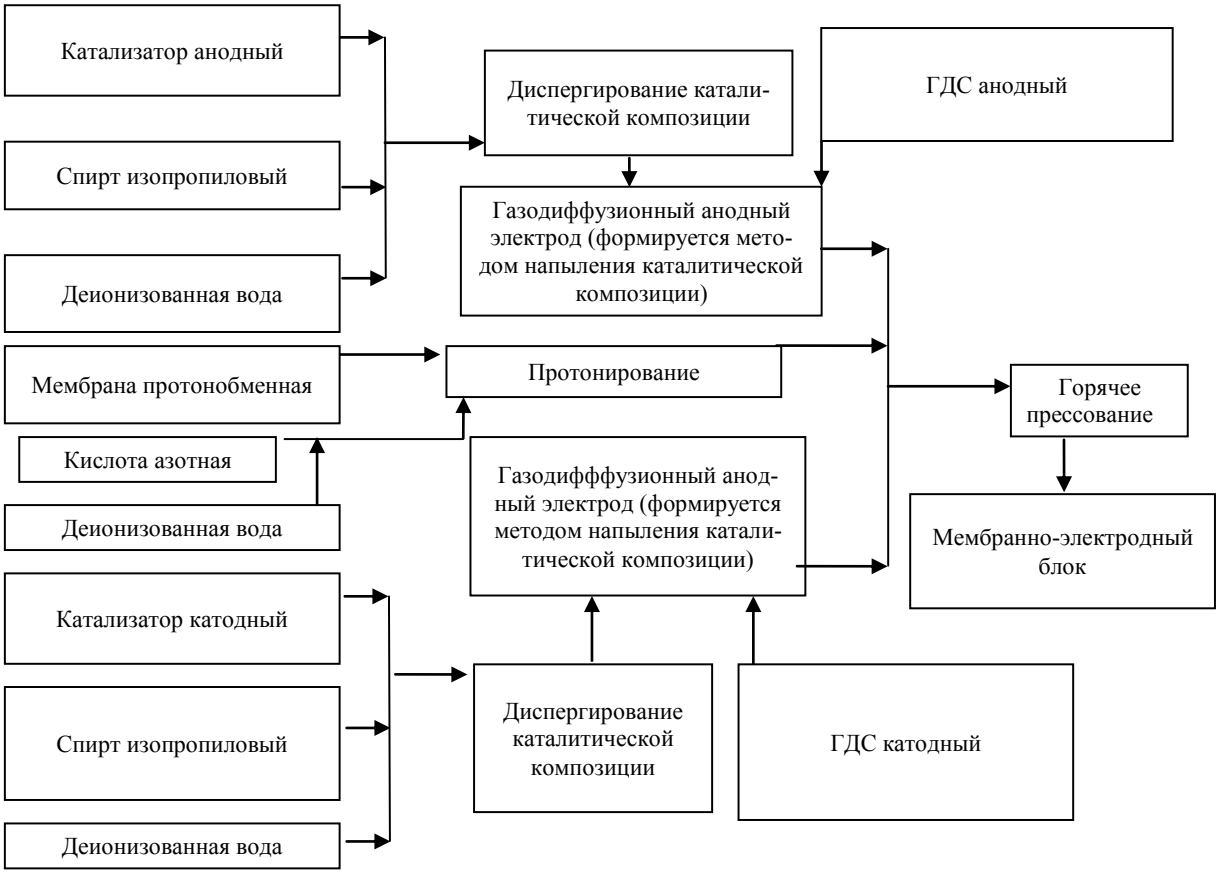


Рис. 1. Технологическая схема получения МЭБ
Fig. 1. Process flowsheet for MEB production

К готовой мембране прикладывают активным слоем электроды, анод с одной стороны мембраны, катод – с другой и помещают под горячий пресс.

С использованием данного способа были также изготовлены опытные лабораторные образцы МЭБ, испытание которых проходило на обычном экспериментальном стенде для топливных элементов. В качестве компонентов мембрано-электродных блоков были использованы материалы отечественных производителей: поливная мембрана МФ-4СК (ОАО «Пластполимер») толщиной 50 мкм с обменной емкостью 1 мг-экв/г; материал коллектора тока Пантекс (ООО «Пантэкс-1») толщиной 300 мкм с пористостью 75 %; раствор полимерного электролита МФ-4СК в изопропаноле с содержанием полимера в слое 15 масс.%; катализатор Pt40/Cv15 с площадью поверхности 58 $м^2/г$ – нанос составлял 1,4 $мг/см^2$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Были проведены сравнительные эксперименты по выяснению влияния растворителя полимера на характеристики ТЭ. Использовалось 4 вида растворителей – изопропанол, этанол, вода и демитилформамид. В качестве начального раствора полимера использовался 12,5 масс.% раствор МФ-4СК в изопропаноле. Для всех растворителей были получены близкие результаты. Однако для дальнейшего использования из рассмотрения были исключены диметилформамид и вода по причине низкой летучести. Это усложняло процесс напыления каталитической композиции, происходило образование мокрых пятен от каталитических чернил и проникновение чернил в пористую систему коллектора тока. Кроме того, диметилформамид обладает высокой токсичностью, поэтому при отсутствии выигрышных показателей его использование для приготовления каталитического слоя не рационально. ВАХ при работе на газах водород- воздух представлены на рис. 2-4.

При формировании каталитического слоя полимер вводится в него в виде раствора. Вид растворителя влияет на форму частиц полимера и, следовательно, на величину ионной проводимости слоя. Также на распределение полимера в каталитическом слое будет влиять и скорость испарения растворителя в процессе нанесения каталитического слоя. При медленном испарении растворитель смачивает большую область каталитического слоя под соплом распылителя. Это может привести к более равномерному распределению полимерного электролита в слое, но при этом к его проникновению в газодиффузионный слой. По-

этому правильный выбор растворителя может влиять на производительность каталитического слоя.

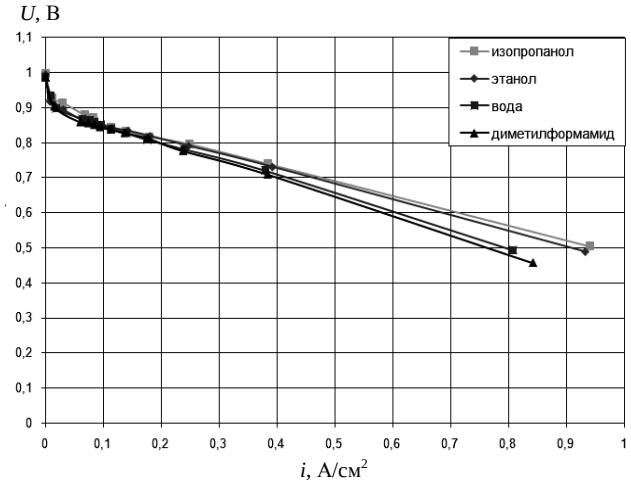


Рис. 2. Вольтамперные характеристики ТЭ для каталитических слоев, произведенных с различным растворителем полимера. P(H_2/воздух)=0/0 МПа

Fig. 2 Current-voltage characteristics of catalytic layers for fuel cells made with different solvents of the polymer. P (H_2/air) = 0/0 Mpa

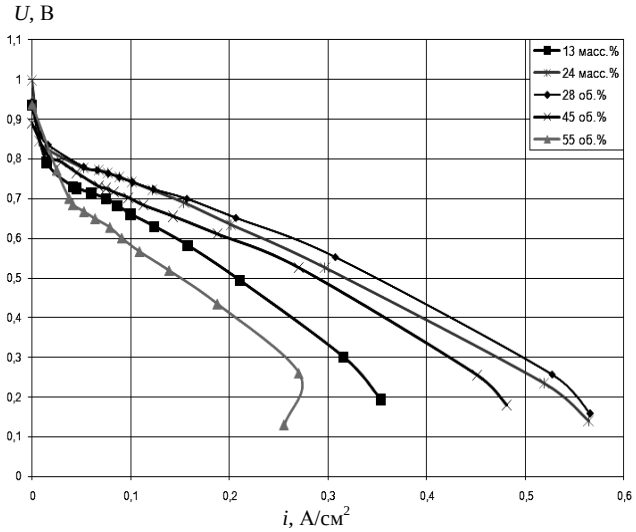


Рис. 3. Вольтамперные характеристики ТЭ для слоев с различным количеством полимера в слое. P(H_2/воздух)=0/0 Мпа

Fig. 3. Current-voltage characteristics for fuel cells with different number of layers of polymer in the layer. P (H_2/air) = 0/0 Mpa

Рост плотности тока при увеличении содержания ионообменного полимера в каталитическом слое связан с увеличением протонной проводимости слоя. Максимум плотности тока при работе топливного элемента на воздухе – 25 об. %. Падение плотности тока при дальнейшем увеличении концентрации полимерного электролита связано с уменьшением пористости слоя. Этим же объясняется более низкое значение максимума габаритного тока при работе на воздухе, в этом случае диффузионные ограничения по переносу кислорода по пористой сети катодного слоя в газовой фазе играют большую роль, следовательно, при работе на воздухе слой нуждается в большей пористости. Причем при низкой доле жидкостных пор возможно затопление слоя при высоких плотностях тока, что приводит к возникновению дополнительных ограничений по транспорту кислорода.

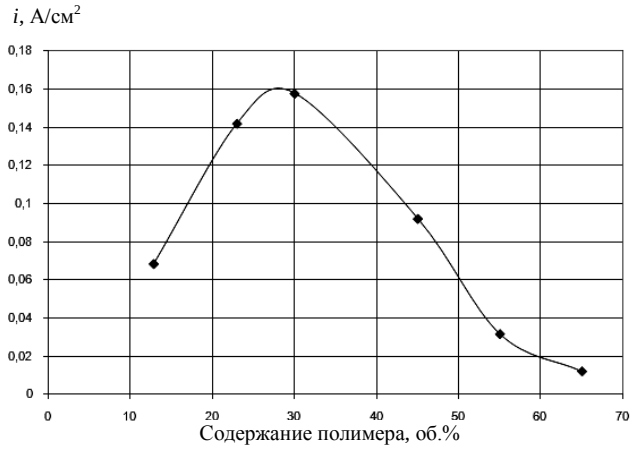


Рис. 4. Зависимость плотности тока ТЭ при напряжении U= =0,7 В от содержания полимера в слое. P(H_2/воздух)=0/0 МПа

Fig. 4. The dependence of current density of fuel cells at the voltage of U = 0.7 V on the polymer content in the layer. P (H_2/air) = = 0/0 MPa

При очень высоком содержании полимера в слое перенос реагентов, в основном, осуществляется по межфазным границам полимер – катализатор. Система частиц катализатора теряет связность при переходе перколяционного предела, электронного тока в слое не будет, топливный элемент при этом теряет работоспособность.

Видно, что характеристики ТЭ для слоев, приготовленных с использованием растворителей этанола и изопропанола, различаются слабо. Это позволяет сделать вывод о возможности использования любого из этих спиртов для приготовления каталитической композиции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Способ получения МЭБ ТЭ, осуществляется в трех основных стадиях:

1) подготовка каталитической композиции с дальнейшим нанесением на коллекторы тока;

2) обработка мембраны (твердополимерного электролита) в активных средах;

3) термическая обработка под прессом собранного МЭБа.

Для формирования активных слоев использовался способ, который широко применяется для других низкотемпературных электрохимических устройств (электролизеров, суперконденсаторов). Такой подход обусловлен рядом причин. Во-первых, данные методики позволяют отказать-

ся от дополнительных слоев сепарирующих материалов. Во-вторых, они допускают большую гибкость при выборе условий формирования слоя. Можно варьировать состав каталитической композиции (при напылении) или пасты (при ее нанесении), время нанесения и навеску наносимого материала, то есть толщину слоя. Традиционные технологии – пропитка и каландрирование – не предоставляют таких возможностей для маневра. В третьих, широкое применение данных методик в других технологических процессах (производство печатных плат и солнечных батарей в микроэлектронике и полупроводниковых технологиях, нанесение защитных и декоративных покрытий в различных отраслях) обусловило широкий выбор автоматизированного оборудования для промышленной реализации и последующей коммерциализации технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Школьников Е.И., Янушко С.А., Тарасова С.А., Пармузина А.В., Илюхин А.С., Шейндлин А.Е.** // Электрохимическая энергетика. 2008. Т. 8. № 2. С. 862;
   Shkolnikov E.I, Yanushko S.A, Tarasova S.A, Parmuzina A.V, Ilyukhin A.S, Sheiyndlin A.E. // Elektrokhimicheskaya Energetika. 2008. T. 8. N 2. P. 862 (in Russian).
2. **Школьников Е.И., Власкин М.С., Илюхин А.С., Тарасенко А.Б., Жук А.З.** // Изв. РАН. Серия Энергетика. 2008. № 4. С. 76-85;
   Shkolnikov E.I, Vlaskin M.S, Ilyukhin A.S, Tarasenko A.B, Zhuk A.Z. // Izv. RAN. Seriya Energetika. 2008. N 4. P. 76-85 (in Russian).
3. **Kundu A.** // Journal Power Sources. 2007. V. 170. P. 67–78.
4. **Глебова Н.В., Нечитайлов А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 10. С. 44-48;
   Glebova N.V, Nechitaiylov A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 10. P. 44-48 (in Russian).

УДК: 66.061.1

А.Г. Липин, Н.Д. Туркова, А.С. Кувшинова

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАСТВОРЕНИЯ ДВУХСЛОЙНЫХ ГРАНУЛ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ

(Ивановский государственный химико-технологического университет)
e-mail: piaxt@isuct.ru

Составлено математическое описание процесса растворения в пористой среде сферической частицы, заключенной в композиционную оболочку. Предложен алгоритм решения уравнений математической модели. Результаты моделирования подтверждены экспериментальными данными.

Ключевые слова: растворение, гранула, оболочка капсулы, математическое моделирование, массоперенос, пористая среда

Путем заключения гранул минеральных удобрений в растворимые и нерастворимые оболочки обеспечивают пролонгированное выделение полезных компонентов, повышают прочность гранул, защищают от воздействий окружающей среды. Имеются работы, посвященные моделированию процесса массопереноса активных веществ через нерастворимые и растворимые оболочки в окружающий раствор [1-4].

В настоящей работе исследовался процесс массопереноса активных веществ из капсулированных сферических частиц через нерастворимую в воде композиционную оболочку в пористую среду. Исследования направлены на прогнозирование кинетики высвобождения питательных веществ из капсулированных гранул минеральных удобрений. Весь процесс можно условно разделить на два периода. В течение первого происходит растворение твердого ядра и диффузия растворенного компонента через оболочку. Второй период начинается после растворения ядра и заканчивается, когда все растворенное вещество перейдет через оболочку в окружающую среду.

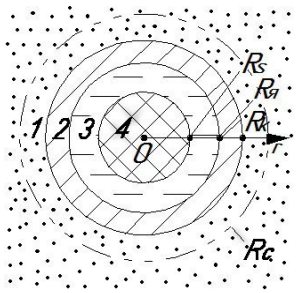


Рис. 1. Расчетная схема: *1* – пористая среда; *2* – оболочка капсулы; *3* – слой раствора; *4* – растворимое ядро
Fig.1. The calculating scheme: *1* - porous medium; *2* – capsule shell; *3* - solution layer; *4* - soluble core

Процесс переноса вещества от растворяющегося ядра (в первом периоде) через слой раствора к внутренней поверхности капсулы, внутри оболочки капсулы и в пористой среде описывается дифференциальными уравнениями диффузии (1)-(3):

$$\partial C/\partial\tau = D_p(\partial^2 C/\partial r^2 + (2/r)\partial C/\partial r), \quad R_S < r < R_я, \tag{1}$$

$$\partial C_k/\partial\tau = D_k(\partial^2 C_k/\partial r^2 + (2/r)\partial C_k/\partial r), \quad R_я < r < R_K, \tag{2}$$

$$\partial C_c/\partial\tau = D_c(\partial^2 C_c/\partial r^2 + (2/r)\partial C_c/\partial r), \quad R_к < r < R_c, \tag{3}$$

где C, D_p – концентрация и коэффициент диффузии полезного вещества в растворе; C_k, D_k – концентрация и коэффициент диффузии полезного вещества в оболочке капсулы, C_c, D_c – концентрация и коэффициент диффузии полезного вещества в пористой среде, r – радиус; $R_я$, R_S – начальный и текущий радиусы ядра, R_K – наружный радиус капсулы, R_c – радиус распространения вещества в пористой среде, τ – время.

Условия однозначности включают равенства концентраций (4) и диффузионных потоков (5) на границе внутреннего раствора и оболочки капсулы. Концентрация раствора у поверхности ядра равна насыщенной (6). Граничное условие (7) характеризует равенство потоков вещества на границе внешней поверхности оболочки и пористой среды.

$$C(R_я,\tau) = C_к(R_я,\tau), \tag{4}$$

$$-D_p\partial C(R_я,\tau)/\partial r = -D_k\partial C_к(R_я,\tau)/\partial r, \tag{5}$$

$$C(R_s,\tau) = C_{нас}, \tag{6}$$

$$D_к\partial C_к(R_к,\tau)/\partial r = D_c\partial C_c(R_c,\tau)/\partial r, \tag{7}$$

$$C_к(r,0) = 0. \tag{8}$$

Текущий радиус растворяющегося ядра находится из уравнения:

$$(\rho_m - C_{нас})dR_S/d\tau = D_p\partial C(R_s,\tau)/\partial r. \tag{9}$$

При расчете второго периода граничное условие (6) заменяется условием симметрии концентрационного поля:

$$\partial C(0,\tau)/\partial r = 0. \tag{10}$$

Уравнение (9) исключается, так как R_s=0.

Представленное математическое описание процесса переноса вещества из сферической частицы через нерастворимую пористую оболочку позволяет проследить изменение во времени концентраций растворимого вещества в различных точках внутри гранулы, в оболочке капсулы и в окружающей внешней среде.

Решение данной задачи, учитывая изменяющийся радиус твердого ядра, является весьма затруднительным даже численными методами. В случае, если коэффициент диффузии растворимого компонента в оболочке капсулы существенно ниже коэффициента диффузии в растворе, имеется возможность упростить рассматриваемую систему уравнений (1)-(9). Будем считать, что перенос вещества через оболочку настолько медленный, что в каждый момент времени в области $R_s \le r \le R_я$ раствора внутри капсулы "успевает" установиться квазистационарное распределение концентраций, удовлетворяющее уравнению:

$$\partial^2 C/\partial r^2 + (2/r)\partial C/\partial r = 0. \tag{11}$$

Решение этого уравнения при граничных условиях $C(R_я, \tau)=C_к(R_я, \tau)$, $C(R_s, \tau)=C_{нас}$ имеет вид [5]:

$$C(r) = C_{нас} - (C_{нас} - C_{вн})\cdot(1 - R_s/r)/(1 - R_s/R_я), \tag{12}$$

где $C_{нас}$ – концентрация насыщенного раствора, $C_{вн}$ – концентрация раствора на внутренней поверхности капсулы.

Диффузионный поток через слой раствора к внутренней поверхности капсулы определяется выражением:

$$q_m(\tau) = 4\pi D_p(C_{нас} - C_{вн})/(1/R_s - 1/R_я). \tag{13}$$

Среднеобъемная массовая концентрация в слое раствора составит:

$$\begin{aligned} C_{ср} &= 3/[(4\pi(R_я^3 - R_s^3)]\int_{R_s}^{R_я} 4\pi C(r)r^2 dr = \\ &= C_{нас} - [(C_{нас} - C_{вн})/(1/R_s - 1/R_я)]\times \\ &\times[1/R_s - (3/2)(R_я^2 - R_s^2)/(R_я^3 - R_s^3)] \end{aligned} \tag{14}$$

Радиус твердого ядра в каждый момент времени может быть найден из уравнения материального баланса:

$$m_н - m = m_s + m_p. \tag{15}$$

В левой части этого равенства количество растворимого компонента внутри капсулы представлено как разность начальной массы твердого ядра и массы компонента, прошедшего через внутреннюю поверхность капсулы, а в правой час-

ти – как сумма масс твердого ядра и вещества в растворе внутри капсулы в данный момент времени.

Величины, входящие в уравнение (15) определяются следующими соотношениями:

$$m_н = (4/3)\pi R_я^3 \rho_{тв}\,, \qquad (16)$$

$$m = \int_0^\tau q_m(\tau)d\tau\,, \qquad (17)$$

$$m_s = (4/3)\pi R_s^3 \rho_{тв}\,, \qquad (18)$$

$$m_н = (4/3)\pi(R_я^3 - R_s^3)C_{ср}\,, \qquad (19)$$

Подставляя формулы (16)-(19) в уравнение (15) и проводя алгебраические преобразования, получаем:

$$(4/3)\pi(R_я^3 - R_s^3)\rho_{тв} - \int_0^\tau q_m(\tau)d\tau - (4/3)\pi(R_я^3 - R_s^3)C_{ср} = 0\,. \qquad (20)$$

Прежде чем подставить в (20) выражение для $C_{ср}$ (14), преобразуем его, учитывая, что согласно формуле (13):

$$(C_{нас} - C_{вн})/(1/R_s - 1/R_я) = q_m(\tau)/(4\pi D_p)\,. \qquad (21)$$

Тогда имеем:

$$C_{ср} = C_{нас} - [q_m(\tau)/(4\pi D_p)]\times \\ \times[1/R_s - (3/2)(R_я^2 - R_s^2)/(R_я^3 - R_s^3)]\,. \qquad (22)$$

Подставив формулу (22) в (20), получаем уравнение относительно текущего радиуса твердого ядра R_s:

$$(4/3)\pi(R_я^3 - R_s^3)(\rho_{тв} - C_{нас}) - m - [q_m(\tau)/(3D_p)]\times \\ \times[(R_я^3 - R_s^3)/R_s - (3/2)(R_я^2 - R_s^2)] = 0\,. \qquad (23)$$

Поток массы растворенного вещества через внутреннюю поверхность оболочки капсулы может быть найден по формуле:

$$q_m(\tau) = -D_к 4\pi R_я^2 \partial C_к(R_я,\tau)/d\tau\,. \qquad (24)$$

Систему уравнений (2), (4), (6), (8), (12), (23), (24) можно решить численным методом. Для этого область $R_я \le r \le R_к$ разобьем на N слоев с шагом h. В начальный момент времени принимаем концентрацию на внутренней поверхности капсулы равной концентрации насыщенного раствора $C_{вн} = C_0^к = C_{нас}$.

На каждом временном шаге $\Delta\tau$ расчеты производятся в следующей последовательности. Применяя одну из известных конечно-разностных схем, находим значения концентрации во всех внутренних узлах расчетной сетки:

$$\tilde{C}_n^к = C_n^к + [3\cdot D_к\cdot\Delta\tau/(h\cdot(r_{n+1}^3 - r_n^3))]\cdot[r_n^2\cdot(C_{n-1}^к - C_n^к) - r_{n+1}^2\cdot(C_n^к - C_{n+1}^к)] \\ ,\ 1 \le n \le N-1\,. \qquad (25)$$

Здесь r_n – координата n-го узла, h – шаг по координате, $C_n^к$ – концентрация в капсуле в n-ом узле в момент времени τ, $\tilde{C}_n^к$ – концентрация в n-ом узле в момент времени $\tau + \Delta\tau$.

Концентрацию в N-ом узле на поверхности капсулы находим из граничного условия (6):

$$-D_к(C_N^к - C_{N-1}^к)/h = \beta(C_N^к - C_{ж})\,. \qquad (26)$$

Тогда:

$$C_N^к = (C_{N-1}^к + Bi_c C_{ж})/(1 + Bi_c)\,, \qquad (27)$$

где $Bi_c = \beta h/D_к$ - сеточный критерий Био.

Рассчитываем поток растворенного вещества:

$$q_m(\tau) = D_к 4\pi R_я^2(C_0^к - C_1^к)/h\,. \qquad (28)$$

Масса растворимого компонента, прошедшая через внутреннюю поверхность капсулы к данному моменту времени определяется суммированием:

$$m_{\tau+\Delta\tau} = m_\tau + q_m\Delta\tau\,. \qquad (29)$$

Текущий радиус твердого ядра находим путем решения уравнения (23). Далее, используя граничное условие (4), определяем концентрацию на внутренней поверхности капсулы:

$$C_{вн} = C_0^к = [D_p C_{нас}/(1/R_s - 1/R_я) + \\ + D_к R_я^2 C_1^к/h]/[D_к R_я^2/h + D_p/(1/R_s - 1/R_я)]\,. \qquad (30)$$

Изложенный выше алгоритм расчета реализован средствами пакета Mathcad. Выполнен численный эксперимент. На рис. 2, 3 представлены результаты моделирования процесса растворения капсулированной аммиачной селитры в пористой среде. Оболочка состоит из карбоната кальция, закрепленного на гранулах удобрения с помощью силиката натрия, средняя толщина капсулы 0,4 мм.

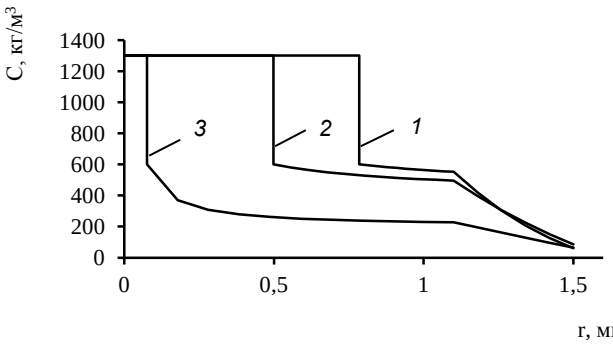


Рис. 2. Изменение концентрации растворимого компонента в грануле в первом периоде. Время растворения, мин: *1* – 10, *2* – 20, *3* – 50

Fig. 2. Change of soluble component concentration in granule for the first period. Dissolution time, min: *1* – 10, *2* – 20, *3* – 50

Графики рис. 2 иллюстрируют характер изменения концентрации растворенного вещества в слое раствора вокруг твердого ядра и в капсуле. На рис. 3 приведены профили концентраций растворенного вещества в пористой среде.

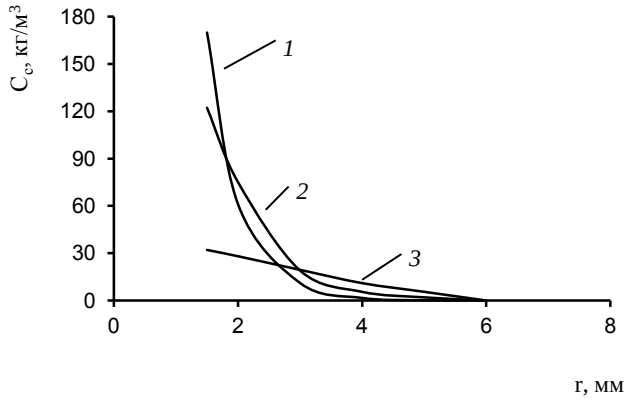


Рис. 3. Изменение концентрации растворимого компонента в пористой среде в течение всего процесса. Время растворения, мин: *1* – 20, *2* – 70, *3* – 220

Fig. 3. Change of soluble component concentration in the porous medium during all process. Dissolution time, min: *1* – 20, *2* – 70, *3* – 220

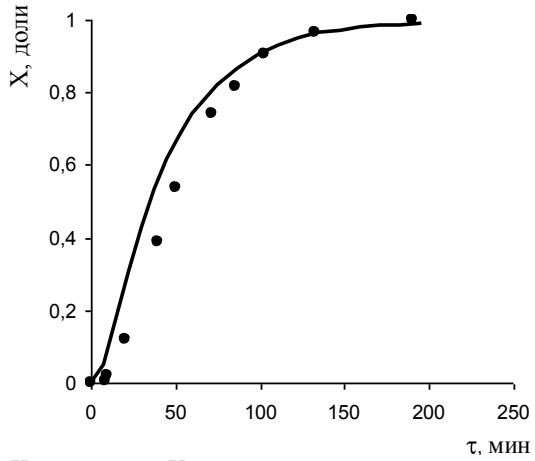


Рис. 4. Изменение доли X растворившегося компонента во времени

Fig. 4. Change of fraction of dissolved component over the time

Эксперименты по растворению капсулированных удобрений в модельной пористой среде, в качестве которой выступал песок, выполнялись следующим образом. Навеску гранул массой 3 грамма перемешивали с 70 г песка и помещали в проточную ячейку. Сверху ячейку орошали водой. Через определенные промежутки времени отбирались пробы выходящего раствора. Содержание аммиачной селитры в растворе определялось по зависимости показателя преломления от концентрации водного раствора аммиачной селитры. Показатель преломления измеряли с помощью рефрактометра марки ИРФ – 454Б2М, затем по калибровочному графику находили концентрацию.

Эффективный коэффициент диффузии вещества в оболочке капсулы $D_к$ находили путем решения обратной задачи [3]. Кривая, характеризующая кинетику высвобождения растворимого вещества из капсулированных гранул, представлена на рис. 4. Сопоставление опытных (точки) и расчетных данных (непрерывная линия) показывает их удовлетворительное соответствие.

Таким образом, разработанная модель процесса растворения двухслойных гранул вполне согласуется с результатами эксперимента, что позволяет прогнозировать время и скорость высвобождения вещества из капсулированных частиц в пористой среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гумницкий Я.М., Федин И.М., Аль-Алуси К.Ф., Демчук И.А.** // Теор. основы хим. технол. 1992. Т. 26. Вып. 4. С. 510;
   Gumnitskiy Ya.M., Fedin I.M., Al-Alusi K.F., Demchuk I.A. // Teor. Osnovy Khim. Tekhnol. 1992. V. 26. N 4. P. 510 (in Russian).
2. **Гумницкий Я.М., Демчук И.А., Федин И.М., Аль-Алуси К.Ф**. // Теор. основы хим. технол. 1994. Т. 28. Вып. 1. С. 8;
   Gumnitskiy Ya.M., Demchuk I.A., Fedin I.M., Al-Alusi K.F. // Teor. Osnovy Khim. Tekhnol. 1994. V. 28. N 1. P. 8 (in Russian).
3. **Одинцов А.В., Липин А.Г., Кувшинова А.С.** // Современные наукоемкие технологии. Региональное приложение. 2010. № 1. С. 63;
   Odintsov A.V., Lipin A.G., Kuvshinova A.S. // Sovremennye nauko-emkie tekhnologii. Regionalnoe prilozhenie. 2010. N 1. P. 63 (in Russian).
4. **Одинцов А.В., Липин А.Г., Туркова Н.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 68;
   Odintsov A.V., Lipin A.G., Turkova N.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 68 (in Russian).
5. **Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д.** Растворение твердых веществ. М.: Химия, 1977. 272 с;
   Akselrud G.A., Molchanov A.D. Dissolution of solids substances. M.: Khimiya. 1977. 272 p. (in Russian).

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии

УДК 621.929

В.Е. Мизонов, С.В. Крупин, К.А. Шелатонова, Е.А. Баранцева

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПЕРИОДИЧЕСКОГО СМЕШИВАНИЯ СЫПУЧИХ МАТЕРИАЛОВ С РАСПРЕДЕЛЕННОЙ ПОДАЧЕЙ СЕГРЕГИРУЮЩЕГО КОМПОНЕНТА

(Ивановский государственный энергетический университет)
e-mail: mizonov46@mail.ru

Предложена математическая модель для оптимизации подачи сегрегирующего компонента в смеситель сыпучих материалов периодического действия. Модель учитывает изменение загрузки смесителя по мере подачи этого компонента. Показано, что существует оптимальная программа подачи, обеспечивающая наилучшее качество смеси. При реализации оптимальной программы предельное качество смеси незначительно зависит от скорости сегрегации и коэффициента макродиффузии частиц.

Ключевые слова: периодическое смешивание, качество смеси, сегрегация, вектор состояния, переходная матрица, оптимальная программа подачи

Смесители дисперсных материалов широко распространены в химической, строительной и других отраслях промышленности. Они призваны обеспечить максимально возможное равномерное распределение компонентов смеси в некотором объеме, если первоначально эти компоненты были полностью разделены. В смесителе периодического действия эти компоненты загружаются в него в начале процесса, а образовавшаяся смесь выгружается из него в конце процесса. Если в начале процесса ключевой компонент, имеющий тенденцию к сегрегации вниз, находился в верхней части смесителя, то после включения перемешивающего воздействия (вибрации, вращающихся лопастей) он начинает проникать в основной компонент за счет макродиффузии и опускаться вниз за счет сегрегации. Качество смеси сначала возрастает, а затем ухудшается, причем при длительном времени перемешивания и значительной скорости сегрегации может почти приблизиться к исходному, когда весь ключевой компонент окажется в нижней части смесителя. При отсутствии сегрегации распределение ключевого компонента асимптотически стремится к равномерному, а при ее наличии существует предельное распределение, отличное от равномерного, при котором лучшее качество смеси при такой загрузке невозможно получить в принципе.

В работе [1] показано, что улучшение качества смеси может быть достигнуто, если загружать сегрегирующий компонент в верхнюю часть смесителя не сразу, а постепенно в течение определенного промежутка времени по определенной программе. Для обоснования этого подхода предложена ячеечная модель, основанная на теории цепей Маркова, основные принципы применения которой к моделированию процессов в сыпучих средах описаны в работе [2]. Было показано, что существует оптимальная программа загрузки сегрегирующего компонента, обеспечивающая лучшее качество смеси, чем при его одноразовой загрузке. Однако эта модель была построена для малых количеств этого компонента, когда можно считать, что полная загрузка смесителя почти не меняется при его постепенном заполнении. На практике полная доля сегрегирующего компонента в смеси может быть значительной (до 50%), и применение описанной в [1] модели становится неправомерным.

Целью настоящей статьи является построение ячеечной модели перемешивания склонных к сегрегации компонентов при постепенной подаче сегрегирующего компонента в смеситель с учетом изменения его загрузки в процессе подачи. Структура ячеечной модели такого процесса показана на рис. 1а. Сущность модели состоит в следующем. Все пространство состояний представлено n ячейками, из которых m отведено под полную загрузку сегрегирующего компонента (величина m/n соответствует содержанию сегрегирующего компонента в смеси). Доля 1/m этого компонента поступает в цепь с интервалом K временных переходов. Каждый раз ее подают во все более высокую ячейку до полного заполнения всех ячеек цепи. Между подачами идет процесс конвективно-диффузионного перемешивания в цепи, состоящей только из заполненных ячеек.

Текущее состояние смеси характеризуется вектором-столбцом состояния **S** размером nx1, элементы которого есть набор содержаний компонента в ячейках. Эволюция состояния рассматривается в дискретные моменты времени $t_k=(k-1)\Delta t$, где Δt – продолжительность, а k – номер временного перехода (целочисленный аналог времени).

Она описывается рекуррентным матричным равенством

$$\mathbf{S^{k+1}=P(S^k+S_f^k)}, \qquad (1)$$

где $\mathbf{S_f^k}$ – вектор подачи компонента, а **P** – матрица переходных вероятностей, описывающая вероятности переходов между ячейками, структура которой имеет вид

$$\mathbf{P}=\begin{bmatrix} p_{s1} & d_{Д_1} & 0 & 0 & \dots \\ d+v & p_{s2} & d_{Д_2} & 0 & \dots \\ 0 & d+v & p_{s3} & d_{Д_3} & \dots \\ 0 & 0 & d+v & p_{s4} & \dots \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \end{bmatrix}. \qquad (2)$$

Возможные переходы из ячейки показаны на рис. 1б. Они состоят из симметричных составляющих d, обусловливающих чисто диффузионное перемешивание, и направленной вниз несимметричной составляющей v, вызванной сегрегацией. Диффузионные переходы вверх содержат множители δ_i, увеличивающие пространство перемешивания по мере заполнения смесителя. Первоначально $\delta_i=0$ для $1\le i\le m$ и $\delta_i=1$ для $m+1\le i\le n$, то есть цепь «заперта» на уровне основного компонента смеси. При k=1 (начало процесса) в ячейку m подается (через вектор подачи) количество 1/m сегрегирующего компонента и вводится $\delta_m=1$, то есть, цепь и рабочая часть матрицы увеличиваются на одну ячейку. В течение K-1 переходов преобразование вектора состояния определяется рекуррентным матричным равенством (1) при $\mathbf{S_f^k=0}$. Затем в векторе $\mathbf{S^K}$ к элементу $S^K_{(m-1)}$ добавляется

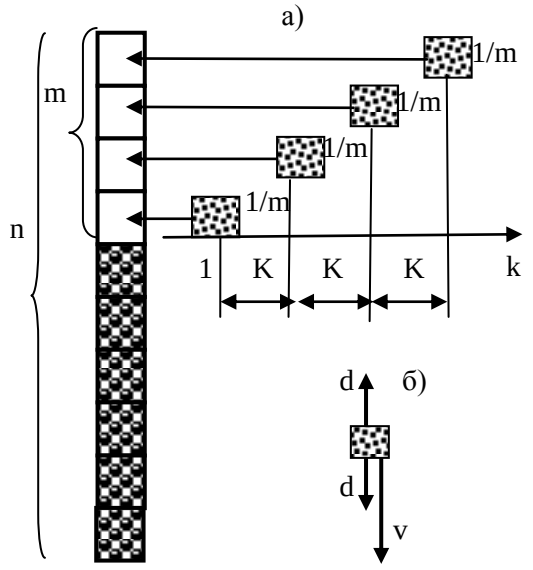


Рис. 1. Схема ячеечной модели и подачи в цепь сегрегирующего компонента (а) и структура переходных вероятностей из ячейки

Fig. 1. The scheme of cell model and of the feed of segregating component to the chain (a), and the structure of transition probabilities from a cell

1/m и принимается $\delta_{m-1}=1$, то есть цепь увеличивается еще на одну ячейку. После этого процедура (1) повторяется для следующих K переходов и так далее, пока все пространство состояний оказывается заполненным. После этого матрица не изменяется и описывает эволюцию процесса до произвольного значения k.

Мерой неоднородности смеси может служить среднеквадратичное отклонение распределения содержания сегрегирующего компонента по ячейкам

$$\sigma(k)=\sqrt{\frac{1}{m}\left(\sum_{i=1}^{n}(S_i^k-\frac{1}{m})^2\right)}, \qquad (3)$$

На рис. 2 показан пример эволюции состояния смеси, представленной десятью ячейками, где под сегрегирующий компонент отведено четыре верхних ячейки (его общее содержание в смеси составляет 40%). Подача компонента осуществляется с интервалом K=6 временных переходов, когда 25% его общей массы последовательно подается в ячейки 4, 3, 2 и 1. Забегая вперед, заметим, что наилучшее качество смеси (наименьшее значение σ) достигается за 23 перехода и значительно превосходит наилучшее качество при однократной загрузке всего сегрегирующего компонента.

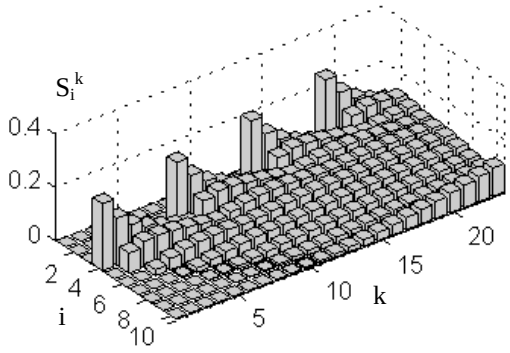


Рис. 2. Эволюция состояния сегрегирующего компонента при K=6, d=0,2, v=0,2

Fig. 2. Evolution of the state of segregating component at K=6, d=0.2, v=0.2

Сравнение формирования качества смеси при различных периодах подачи показано на рис.3. Всплески на начальных участках кривых соответствуют моментам подачи порций компонента, а точки отмечают время его полной загрузки. Кривая 1 соответствует традиционной загрузке всего компонента в верхнюю часть смесителя. При периоде порционной загрузки K=2 минимальное среднеквадратичное отклонение ниже, чем при однократной загрузке. Перебор периодов загрузки показывает, что его наименьший минимум достигается при K=6 (жирная линия); далее он начинает увеличиваться.

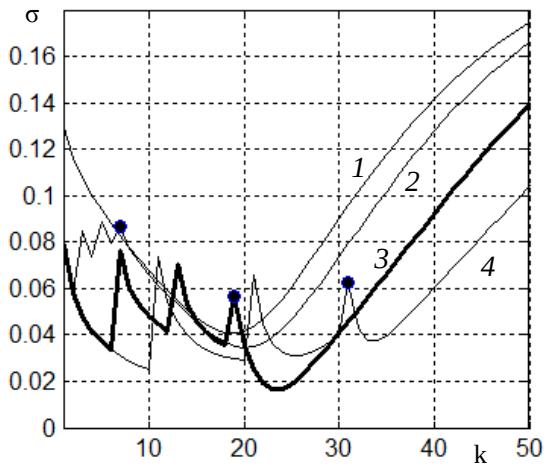


Рис. 3. Формирование качества смеси при различных периодах подачи: *1* – однократная загрузка, *2* – K=2, *3* – K=6, *4* – K=10 (d=0,2, v=0,2)

Fig. 3. Formation of mixture quality at different periods of feed: *1* – single state feed, *2* – K=2, *3* – K=6, *4* – K=10 (d=0,2, v=0,2)

На рис. 4 показано обобщение результатов численных экспериментов по исследованию зависимости минимально достижимых среднеквадратичных отклонений содержания сегрегирующего компонента, получаемых оптимизацией программы загрузки, от параметров процесса d и v. На рисунке показаны две поверхности: светлая – для традиционной одноразовой загрузки, темная – для загрузки по оптимальной программе. Сравнение поверхностей позволяет сделать два вывода. Во-первых, оптимальная программа дает заметный выигрыш в максимально достижимом качестве смеси, который возрастает с ростом скорости сегрегации и убыванием коэффициента макродиффузии. Во-вторых, оптимизированные среднеквадратичные отклонения почти не зависят от параметров процесса. Их влияние «вымывается» оптимизацией, что часто встречается при решении оптимизационных задач.

Порционная дискретная загрузка компонента может встретить технические трудности при практической реализации в промышленных смесителях. Поэтому она может быть заменена непрерывной загрузкой на оптимизированном отрезке времени. В частности, для жирной кривой на рис. 3, когда абсолютный минимум достигается при K=6, и полной массе компонента, принятой равной 1, ее производительность может быть рассчитана как 1/[K(m-1)+1], где в знаменателе стоит оптимизированная продолжительность загрузки, выраженная в числе временных переходов, а в числителе – полная масса компонента.

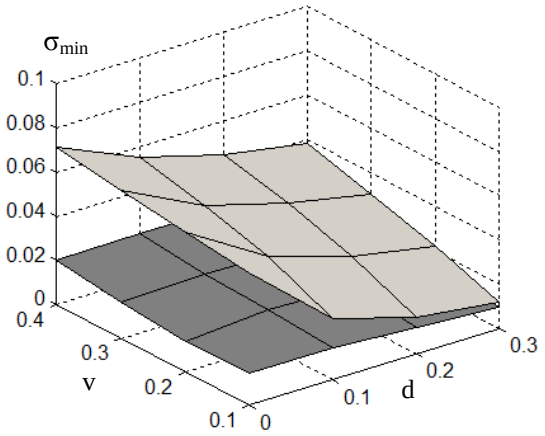


Рис. 4. Минимальные достижимые σ при традиционной (светлая) и оптимизированной (темная) загрузке в зависимости от параметров процесса

Fig. 4. Minimum σ that can be reached at traditional (light) and optimized (dark) feed as function of the process parameters

Таким образом, показано, что существует оптимальная программа загрузки ключевого компонента в работающий смеситель периодического действия, обеспечивающая наилучшее качество смеси склонных к сегрегации компонентов, причем при реализации этой программы максимально достижимое качество смеси незначительно зависит от скорости сегрегации и коэффициента макродиффузии.

Кафедра прикладной математики

ЛИТЕРАТУРА

1. **Баранцева Е.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 8. С. 122-123;
Barantseva E.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 8. P. 122-123 (in Russian).
2. **Berthiaux H., Mizonov V., Zhukov V.** // Powder Technology. 2005. V. 157 P. 128-137.

УДК 628.5:67

О.В. Кашина, М.В. Бушуев, А.В. Невский

ЭКСЕРГЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ЭФФЕКТА МАССОВОЙ НАГРУЗКИ ПРИ ПРОЕКТИРОВАНИИ ЭНЕРГОРЕСУРСОСБЕРЕГАЮЩИХ СИСТЕМ ВОДНОГО ХОЗЯЙСТВА

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

Рассмотрены особенности применения метода эксергетического анализа энергоресурсосберегающих систем водного хозяйства промышленных предприятий. Проведен анализ влияния изменения величины массовой нагрузки по загрязняющему веществу на изменение значения эксергии при смешивании водных технологических потоков. Выявлены факторы, способствующие поиску наилучшего эколого-технологического решения при проектировании химико-технологических систем водного хозяйства промышленных предприятий.

Ключевые слова: эксергетический анализ, энергоресурсосбережение, водопотребление, водоотведение

При проектировании энергоресурсосберегающих технологических процессов промышленных предприятий одним из наиболее важных вопросов является разработка оптимально-действующих систем водопотребления и водоотведения. Совместное функционирование систем водопотребления и водоотведения представляет собой в целом систему водного хозяйства данного промышленного объекта - совокупность технологий и оборудования, обеспечивающих забор воды из природного или другого источника, подготовку и подачу воды потребителям, ее использование, отведение сточных вод, их обработку с целью повторного использования и (или) сброс в систему канализации населенного пункта или в водоем (водоток).

Одной из основных проблем, возникающих в процессе разработки энергоресурсосберегающих химико-технологических систем (**ХТС**) водного хозяйства предприятия, является поиск оптимального варианта разделения или смешивания индивидуальных водных технологических потоков. При этом необходим учет количества (расхода) и качества (ингредиентного состава) данного вида водного технологического потока: потребляемой свежей воды, частично отработанной технологической воды или сточной воды. При смешивании индивидуальных водных потоков происходит рост числа видов (по химической природе) специфических компонентов - загрязняющих веществ (**ЗВ**) в единице объема воды, что, в свою очередь, приводит к росту общей энтропии системы S как характеристики большей вероятности макросостояния системы при увеличении числа микросостояний [1]. Это, в свою очередь, увеличивает энергетические и, следовательно, экономические затраты при эксплуатации системы водного хозяйства.

Для количественной оценки происходящих в этом случае процессов весьма удобной характеристикой может быть величина потери эксергии [2-4]:

$$Ex = H - T_0 S, \qquad (1)$$

где H, S и T_0 – соответственно энтальпия, энтропия и абсолютная температура системы (индекс «0» означает состояние системы в условиях окружающей среды).

Нами развит термодинамический эксергетический метод проектирования ХТС [5-8] и проведен детальный эксергетический анализ систем водного хозяйства красильно-отделочных производств текстильных предприятий, производств по выпуску масложировой продукции, предприятий по производству стекломатериалов [9-15]. В результате были предложены технические и организационные решения по организации энергоресурсосберегающих **ХТС** в данных отраслях промышленности.

Целью настоящей работы явилось проведение анализа влияния массовой нагрузки (массового расхода **ЗВ**, содержащихся в водном технологическом потоке) на величину потери эксергии при различных вариантах смешивания потоков и установление факторов, способствующих поиску наилучшего эколого-технологического решения при проектировании ХТС водного хозяйства промышленных предприятий.

Для определения снижения потенциала (эффективности) **ХТС** в процессе объединения (смешивания) в производственных условиях индивидуальных водных технологических потоков различного происхождения может быть использовано значение величины потери эксергии ΔEx:

$$\Delta Ex = \sum Ex_{вых} - \sum Ex_{вх}, \qquad (2)$$

где $\Sigma Ex_{вх}$, $\Sigma Ex_{вых}$ – суммарная эксергия потоков

соответственно на входе в систему и выходе из нее.

Величина потери эксергии ΔEx при изменении состава жидкофазной системы, в частности, при смешивании водных технологических потоков может быть рассчитана как [7]:

$$\Delta Ex = RT_0 \sum_i^n \left[\left(\frac{m_i}{Мв_i} \right) \ln \frac{(m_i / Мв_i)}{\sum_j (m_j / Мв_j)} \right], \qquad (3)$$

где m – массовая нагрузка, т.е. массовый расход ингредиента (**ЗВ**), содержащегося в водном потоке (кг/час); $Мв$ – молекулярная масса вещества, содержащегося в водном потоке (кг); индекс i относится к данному виду компонента (**ЗВ**), а индекс j – к набору всех компонентов (**ЗВ**), содержащихся в водных потоках.

Значения расходов вещества, содержащегося в водном потоке, определяются технологическими параметрами. Если виды **ЗВ** точно известны, тогда их мольные доли могут быть легко рассчитаны. Однако, в силу разных причин точная молекулярная масса для каждого **ЗВ** может быть неизвестна, например, если расчет ведут по брутто-показателям (таким как взвешенные вещества или химическое потребление кислорода – **ХПК**). Поэтому в первом приближении предположим, что все ингредиенты будут иметь одинаковую молекулярную массу. Эта аппроксимация возможна, так как для выбора последовательности процессов обработки водных потоков (разделения – смешивания) представляет интерес не истинное значение величины потери эксергии, а ее относительные величины для рассматриваемых вариантов. Тогда уравнение 3 можно записать в виде:

$$\Delta Ex = k \sum_i^n \left[m_i \ln \frac{m_i}{\sum_j m_j} \right], \qquad (4)$$

где $k = \frac{RT_0}{Мв}$ – константа при данной температуре; для расчета примем T_0= 293 К, $Мв_i$=$Мв_j$=$Мв$=18 кг (как для воды), R= 8,314 Дж /(моль·К).

Таким образом, вместо расчета абсолютной величины потери эксергии ΔEx можно оценить значение относительного изменения потери эксергии при смешении водных потоков, $\%\Delta Ex$:

$$\%\Delta Ex = \frac{\Delta Ex}{Ex_{вх}} 100\%, \qquad (5)$$

Например, для случая объединения (смешивания) водных потоков, условно, цеха 1 и цеха 2, содержащих один компонент (**ЗВ**), с учетом уравнения 5 имеем:

$$\%\Delta Ex = \frac{\Delta Ex_{1-2} - (\Delta Ex_{1цех} + \Delta Ex_{2цех})}{\Delta Ex_{1цех} + \Delta Ex_{2цех}} 100\%, \qquad (6)$$

где $\Delta Ex_{1цех}$ и $\Delta Ex_{2цех}$ – величины потери эксергии водных потоков соответственно цеха 1 и цеха 2 до их смешения; ΔEx_{1-2} – величина потери эксергии объединенного потока (после смешения потоков цеха 1 и цеха 2; $m^1_{комп}$ и $m^2_{комп}$ – массовый расход компонента (**ЗВ**), содержащегося в водных потоках соответственно цеха 1 и цеха 2; $m^1_{воды}$ и $m^2_{воды}$ – массовый расход воды в водных потоках соответственно цеха 1 и цеха 2.

Очевидно, что:

$$\Delta Ex_{1цех} = k \left[m^1_{комп} \ln \frac{m^1_{комп}}{(m^1_{комп} + m^1_{воды})} + m^1_{воды} \ln \frac{m^1_{воды}}{(m^1_{комп} + m^1_{воды})} \right], \qquad (7)$$

$$\Delta Ex_{2цех} = k \left[m^2_{комп} \ln \frac{m^2_{комп}}{(m^2_{комп} + m^2_{воды})} + m^2_{воды} \ln \frac{m^2_{воды}}{(m^2_{комп} + m^2_{воды})} \right], \qquad (8)$$

$$\Delta Ex_{1-2} = k \left[(m^1_{комп} + m^2_{комп}) \times \ln \frac{(m^1_{комп} + m^2_{комп})}{(m^1_{комп} + m^2_{комп} + m^1_{воды} + m^2_{воды})} + (m^1_{воды} + m^2_{воды}) \times \ln \frac{(m^1_{воды} + m^2_{воды})}{(m^1_{комп} + m^2_{комп} + m^1_{воды} + m^2_{воды})} \right]. \qquad (9)$$

Используя данный подход, рассмотрим возможные варианты смешивания индивидуальных водных потоков в процессе проектирования ресурсосберегающих **ХТС** водного хозяйства промышленных предприятий. При этом проведем анализ влияния массовой нагрузки **ЗВ**, содержащихся в водных технологических потоках, на величину потери эксергии при различных вариантах смешивания данных потоков.

С точки зрения, так называемого, «идеального» варианта, т.е. абсолютного избежания потери эксергии при функционировании **ХТС** водного хозяйства, целесообразно вообще отказаться от смешивания индивидуальных технологических потоков отдельных подразделений (линий, участков, цехов) промышленного предприятия. Однако, по нашему мнению, поиск оптимального решения при проектировании водопотребляющих **ХТС** в настоящее время лежит в области компромиссов. Компромисс должен быть найден между требованиями экологической безопасности, положений теории термодинамики жидкофазных систем с одной стороны, и реальными возможностями предприятий по скорейшему внедрению предла-

гаемых эффективных технических и организационных решений – с другой.

Исходные данные для проектирования структуры целевых интегрированных **ХТС** (**И-ХТС**) водного хозяйства рассматриваемых производств приведены в табл. 1 – 3.

Массовая нагрузка, т.е. масса **ЗВ**, перешедших в воду в результате ее контакта с обрабатываемым материалом или технологическим оборудованием, очевидно, равна:

$$m_j = (C_{ВЫХj} - C_{ВХj})Q_{Bj} \ , \qquad (10)$$

где $C_{ВХj}$, $C_{ВЫХj}$, – концентрации **ЗВ** в водном технологическом потоке на входе в индивидуальную **ХТС** и выходе из нее соответственно; Q_{Bj} – расход водного технологического потока.

Таблица 1

Исходные данные для проектирования структуры целевой И-ХТС водного хозяйства производства масложировой продукции

Table 1. **Initial data for structure designing of target integrated chemical process of water management of fat-and-oil production**

№, п/п	Технологическая операция (индивидуальные водные потоки)	$Q_{в.\,j.}$, $м^3$/сут / $м^3$/час	$C_{вх.\,j.}$, мг O_2/л	$C_{вых.\,j.}$, мг O_2/л	m_j, кг/час	$2m_j$, кг/час	$m_j/2$, кг/час
ХТС-1	Производство майонеза						
1	Мойка новой тары	65 / 4,643	5	180	0,813	1,626	0,4065
2	Мойка возвратной тары	75 / 5,357	100	1500	7,500	15	3,75
3	Промывка оборудования	10 / 0,714	500	30000	21,063	42,126	10,531
	Всего:	150 / 10,714			29,376	58,752	14,688
ХТС-2	Экстракционный цех						
1	Охлаждение паров растворителя при отгонке из шрота	140 / 10,000	5	100	0,95	1,9	0,475
2	Отгонка растворителя из шрота	42 / 3,000	150	600	1,35	2,7	0,675
3	Шламовыпариватель	14 / 1,000	300	800	0,5	1	0,250
4	Мойка оборудования	8 / 0,571	500	30000	16,845	33,69	8,422
	Всего:	204 / 14,571			19,645	39,29	9,822
ХТС-3	Цех рафинации						
1	Охлаждение, сушка масла (барометрические воды)	50 / 3,571	5	100	0,339	0,678	0,169
2	Промывка масла после щелочной нейтрализации	15 / 1,071	50	3000	3,159	6,318	1,579
3	Разложение соапстоков, мойка оборудования и помещений	20 / 1,429	3000	8000	7,145	14,29	2,382
	Всего:	85 / 6,071			10,643	21,286	5,321
	Итого:	439 / 31,356			59,664	119,33	29,832

Таблица 2

Исходные данные для проектирования структуры целевой И-ХТС водного хозяйства красильно-отделочного производство текстильного предприятия

Table 2. **Initial data for structure designing of target integrated chemical process of water management of dyeing-finishing textile production**

№, п/п	Технологическая операция (индивидуальные водные потоки)	$Q_{в.\,j.}$, $м^3$/сут / $м^3$/час	$C_{вх.\,j.}$, мг O_2/л	$C_{вых.\,j.}$, мг O_2/л	m_j, кг/час	$2m_j$, кг/час	$m_j/2$, кг/час
ХТС-1	Отбельный цех						
1	Мерсеризация	2000 / 83,33	100	220	10,000	20,000	5,000
2	Беление	4000 / 166,67	100	400	50,001	100,002	25,0005
3	Отварка	50 / 2,08	200	2500	4,784	9,568	2,392

4	Расшлихтовка	250 / 10,42	300	3700	35,428	70,856	17,714
	Всего:	6300 / 262,50			100,213	200,426	50,1065
ХТС-2	Красильный цех						
1	зеленый (синий)	240/10	5	200	1,95	3,9	0,975
2	коричневый	240/10	25	300	2,75	5,5	1,375
3	черный	240/10	150	700	5,50	11,00	2,75
	Всего:	720/30			10,2	20,4	5,1
ХТС-3	Печатный цех						
1		800/33,33		1000	33,330	66,660	16,665
ХТС-4	Аппретурный цех						
		100/4,17		1500	6,255	12,51	3,1275
ХТС-5	Граверный цех						
		100/4,17		200	0,834	1,668	0,417
	Итого:	10000/416,67			150,832	301,664	75,416

Таблица 3

Исходные данные для проектирования структуры целевой И-ХТС водного хозяйства производства стекломатериалов

***Table 3.* Initial data for structure designing of target integrated chemical process of water management of glass-materials production**

№, п/п	Технологическая операция (индивидуальные водные потоки)	$Q_{в.\,j.}$, $м^3$/сут / $м^3$/час	$C_{вх.\,j.}$, мг/л	$C_{вых.\,j.}$, мг/л	m_j, кг/час	$2m_j$, кг/час	$m_j/2$, кг/час
ХТС-1	Линия производства стекловолокна						
1	Центрифугирование, отмывка и обезвоживание	18,0/1,0	10	100	0,090	0,18	0,045
2	Первая ванна промежуточной промывки	36,0/2,0	10	1400	2,78	5,56	1,39
3	Вторая ванна промежуточной промывки	36,0/2,0	10	1400	2,78	5,56	1,39
4	Ванна промывки	36,0/2,0	10	3000	5,98	11,96	2,99
	Итого	126,0/7,0		1696	11,63	23,26	5,82
ХТС-2	Линия производства стеклоткани						
1	Вторая ванна промывки	108,0/6,0	10	400	2,34	4,68	1,17
2	Первая ванна промывки	108,0/6,0	10	600	3,54	7,08	1,77
3	Первая ванна промежуточной промывки	36,0/2,0	600	2000	2,80	5,60	1,4
4	Вторая ванна промежуточной промывки	36,0/2,0	400	3000	5,20	10,4	2,60
	Итого	288,0/16,0		954	13,88	27,76	6,94
ХТС-3	Линия производства бронированного стекла						
1	Промывка осадка регенерирующего раствора (мешочный фильтр)	0,03/0,0025	2,0	300	0,001	0,002	0,0005
2	Промывка ионообменной смолы - 2-ая порция (ионообменный фильтр)	0,4/0,033	2,0	400	0,013	0,026	0,0065
3	Промывка ионообменной смолы - 1-ая порция (ионообменный фильтр)	0,4/0,033	2,0	5500	0,18	0,36	0,09
4	Промывка стекла а ванне улавливания (ванна промывки-улавливания)	1,01/0,084	30	10000	0,84	1,68	0,42
	Итого	1,84/0,15		6903	1,034	2,068	0,517

Содержание **ЗВ** в данном случае оценивали по брутто-показателям – **ХПК** (мг O_2/л) – для производства масложировой продукции и красильно-отделочного производство текстильного предприятия, и кислотности (мг/л) – для производства стекломатериалов.

Нами проведен численный эксперимент, в задачу которого входило формирование базы экспериментальных данных, состоящей из многовариантного набора параметров структуры проектируемых **И-ХТС** рассматриваемых производств. Расчет параметров **И-ХТС** проводили с помощью разработанной нами информационной системы, включающей пакет прикладных программ [15].

Среди множества факторов особый интерес представляет изучение влияния изменения массовой нагрузки **ЗВ**, содержащихся в водном потоке в ходе технологического процесса, на значение величины потери эксергии. Значения массовой нагрузки **ЗВ** определяются заданным интервалом технологических параметров процесса и могут варьироваться в пределах данного интервала как в сторону уменьшения, так и увеличения. В табл. 1 - 3 в колонке 6 приведены значения массовой нагрузки, соответствующие принятым в данное время на производстве, а в колонках 7 и 8 – соответственно увеличенные и уменьшенные в два раза. В ходе проведения численного эксперимента нами рассмотрен максимально-возможный объем вариантов смешивания водных технологических потоков в пределах допустимого варьирования величины массовой нагрузки **ЗВ**. Графическая интерпретация результатов эксперимента приведена на рис. 1 - 3.

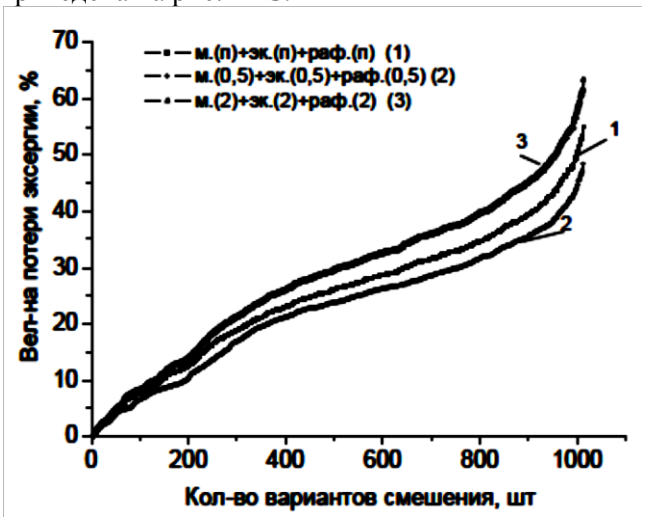


Рис.1. Зависимость величины потери эксергии от количества вариантов смешивания индивидуальных водных потоков для производства масложировой продукции

Fig. 1. The dependence of exergy loss value on number of mixing variants of individual water flows for fat-and-oil production

Анализ полученных данных свидетельствует о том, что при пошаговом изменении массовой нагрузки наблюдается монотонный рост величины относительной потери эксергии с увеличением количества вариантов смешивания индивидуальных водных технологических потоков для всех производств. Из приведенных зависимостей видно, что, если в области смешивания относительно небольшого количества водных потоков соответствующие кривые близко расположены друг относительно друга, то при увеличении вариантов смешивания на зависимостях наблюдается заметное увеличение расстояния между кривыми. Очевидно, это связано с относительно более существенным ростом значений величин потери эксергии в этих условиях. Как следствие, увеличение вариантов смешивания при росте количества участвующих в этом индивидуальных водных потоков, приводит к необходимости принятия решения о нецелесообразности с точки зрения термодинамики объединения водных технологических потоков рассматриваемых цехов в данных вариантах проектирования.

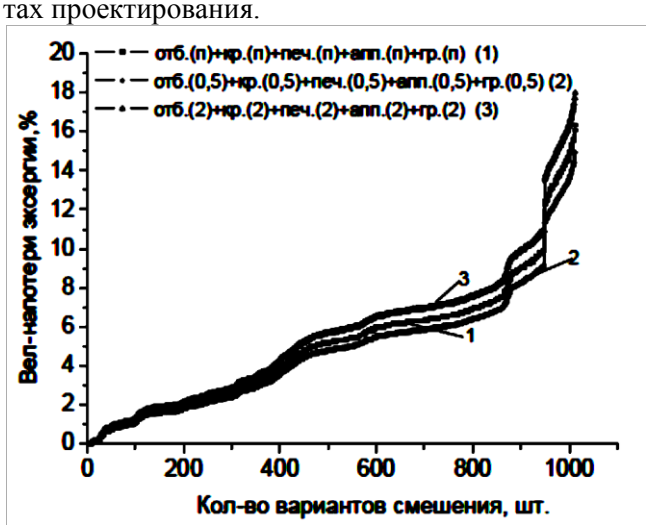


Рис. 2. Зависимость величины потери эксергии от количества вариантов смешивания индивидуальных водных потоков для красильно-отделочного производства текстильного предприятия

Fig. 2. The dependence of exergy loss value on number of mixing variants of individual water flows for dyeing-finishing textile production

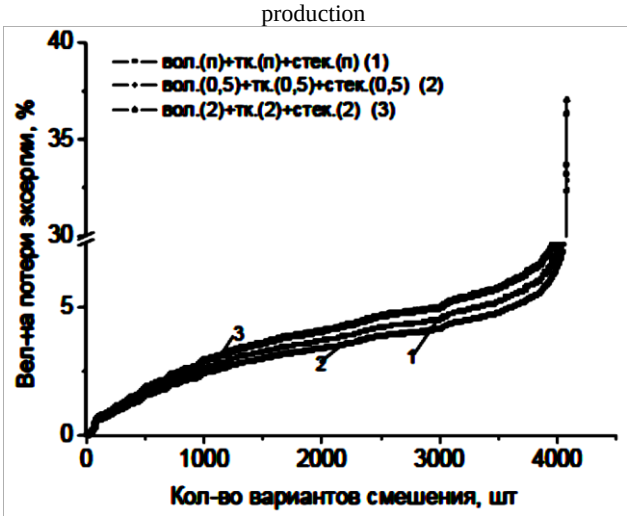


Рис. 3. Зависимость величины потери эксергии от количества вариантов смешивания индивидуальных водных потоков для производства стекломатериалов

Fig. 3. The dependence of exergy loss value on number of mixing variants of individual water flows for glass-materials production

Как обнаружено нами ранее, при более детальном анализе (в случае рассмотрения частных индивидуальных водных подпотоков) на приведенных зависимостях может иметь место точка перегиба, которая лежит в области значений величины относительной потери эксергии порядка 15 - 20% при соответствующем количестве вариантов смешивания в диапазоне 260 - 280. Вероятно, этот диапазон вариантов смешивания является наиболее чувствительным, значимым и информативным для принятия решения об оптимальной структуре **И-ХТС**. В качестве термодинамически обоснованных должны быть выбраны такие технологические схемы взаимодействия водных потоков, которым отвечают минимальные значения величины $\%\Delta E_x$. Именно в указанной области находятся низкие значения относительной потери эксергии, соответствующие наиболее благоприятным вариантам разделения-смешивания водных технологических потоков целевой **И-ХТС** в рассматриваемом случае.

Очевиден тот факт, что для всех производств характерна одна и та же последовательность перехода (роста значений потери эксергии) зависимостей в вертикальном сечении: от зависимостей, соответствующих уменьшенным в два раза значениям массовой нагрузки, через соответствующие принятым в данное время на производстве, к зависимостям, соответствующим увеличенным в два раза значениям массовой нагрузки.

Таким образом, установленные закономерности влияния массовой нагрузки на эффективность функционирования систем водопотребления и водоотведения различных производств позволяют выявить факторы, способствующие поиску наилучшего эколого-технологического решения при проектировании **И-ХТС** водного хозяйства промышленных предприятий. К важнейшим из них можно отнести следующие: максимально возможное в условиях данного производства разделение потоков технологической воды на базе термодинамического эксергетического анализа технологических процессов; снижение норм расхода сырья и материалов на базе инновационных технологических решений по более эффективному взаимодействию сырьевых компонентов с целью получения конечного продукта; повторно-последовательное использование технологической воды в основном производстве на базе современных высокоэффективных технологий использования воды в качестве растворителя, экстрагента, промывной среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (проект № 01.03.005) и Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 04-05-78035).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Исаев С.И.** Курс химической термодинамики. М.: Машиностроение. 1975. 256 с.;
Isaev S.I. The course of chemical thermodynamics. M.: Mashinostroenie. 1975. 256 p. (in Russian).
2. **Лейтес И.Л., Сосна М.Х., Семенов В.П.** Теория и практика химической энерготехнологии. М.: Химия. 1988. 280 с.;
Leiytes I.L., Sosna M.Kh., Semyonov V.P. Theory and practice of chemical energy technology. M.: Khimiya. 1988. 280 p. (in Russian).
3. **Кутепов А.М., Бондарева Т.И., Беренгартен М.Г.** Общая химическая технология. М.: Высшая школа. 1990. 520 с.;
Kutepov A.M., Bondareva T.I., Berengarten M.G. General chemical technology. M.: Vysshaya shkola. 1990. 520 p. (in Russian).
4. **Сажин Б.С., Булеков А.П.** Эксергетический метод в химической технологии. М.: Химия. 1992. 208 с.;
Sazhin B.S., Bulekov A.P. Exergy method in chemical technology. M.: Khimiya. 1992. 208 p. (in Russian).
5. **Кутепов А.М., Мешалкин В.П., Невский А.В., Шарнин В.А., Шорманов В.А.** // Инженерная экология. 2002. № 1. С. 50 – 57;
Kutepov A.M., Meshalkin V.P., Nevsky A.V., Sharnin V.A., Shormanov V.A. // Inzhenernaya ekologiya. 2002. N 1. P. 50 – 57 (in Russian).
6. **Кутепов А.М., Мешалкин В.П., Невский А.В.** // Доклады Академии Наук. 2002. Т. 383. № 6. С. 786 – 790;
Kutepov A.M., Meshalkin V.P., Nevsky A.V. // Doklady Akademii Nauk. 2002. V. 383. N 6. P. 786 – 790 (in Russian).
7. **Невский А.В., Мешалкин В.П., Шарнин В.А.** Анализ и синтез водных ресурсосберегающих химико-технологических систем. М.: Наука. 2004. 212 с.;
Nevsky A.V., Meshalkin V.P., Sharnin V.A. Analysis and synthesis of water-use resource-saving chemical processes. M.: Nauka. 2004. 212 p. (in Russian).
8. **Невский А.В., Ватагин В.С., Шарнин В.А., Усанова О.А., Бушуев М.В.** // Вестник Казанского технологического университета. 2010. № 2. С. 145 – 149;
Nevsky A.V., Vatagin V.S., Sharnin V.A., Usanova O.A., Bushuev M.V. // Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta. 2010. N 2. P. 145 – 149 (in Russian).
9. **Невский А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 6. С. 79 – 82;
Nevsky A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2001. V. 44. N 6. P. 79 – 82 (in Russian).
10. **Невский А.В.** // Инженерная экология. 2001. № 5. С. 21 – 28;
Nevsky A.V. // Inzhenernaya ekologiya. 2001. N 5. P. 21 – 28 (in Russian).
11. **Кашина О.В., Бушуев М.В., Невский А.В., Шарнин В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 1. С. 98 – 101;
Kashina O.V., Bushuev M.V., Nevsky A.V., Sharnin V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 1. P. 98 – 101 (in Russian).
12. **Кашина О.В., Бушуев М.В., Невский А.в., Шарнин В.А.** // Экология и промышленность России. 2009. № 2. С. 16 – 18;
Kashina O.V., Bushuev M.V., Nevsky A.V., Sharnin V.A. // Ecologiya I Promishlennost Rossii. 2009. N 2. P. 16 – 18 (in Russian).
13. **Усанова О.А., Бушуев М.В., Невский А.В., Шарнин В.А.** // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 3. С. 113 – 117;

Usanova O.A., Bushuev M.V., Nevsky A.V., Sharnin V.A. // Vestnik MITHT. 2009. V. 4. N 3. P. 113 – 117 (in Russian).
14. **Осадчий Ю.П., Федосов С.В., Невский А.В., Блиничев В.Н., Усанова О.А.** // Экология и промышленность России. 2009. № 6. С. 44 –45;
Osadchiy Yu.P., Fedosof S.V., Nevsky A.V., Blinichev V.N., Usanova O.A. // Ecologiya i promishlennost Rossii. 2009. N 6. P. 44 – 45 (in Russian).
15. **Бушуев М.В., Кашина О.В., Невский А.В., Шарнин В.А.** // Современные наукоемкие технологии. 2005. № 3. С. 69 – 76;
Bushuev M.V., Kashina O.V., Nevsky A.V., Sharnin V.A. // Sovremennye naukoyomkie tekhnologii. 2005. N 3. P. 69 – 76 (in Russian).

Кафедра общей химической технологии

УДК 675.043.42

Г.Г. Лутфуллина*, И.Ш. Абдуллин*, В.В. Зобов,***, Б.Р. Вагапов***

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ МОЮЩЕГО ПРЕПАРАТА НА ОСНОВЕ ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

(*Казанский национальный исследовательский технологический университет»,
**Казанский (Приволжский) федеральный университет),
***Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН)
e-mail: gulnaz777@bk.ru, abdullin_i@kstu.ru, zobov@iopc.ru, boulat88@gmail.com

Исследованы физико-химические и коллоидно-химические свойства разработанного моющего препарата «Карделин УН», определена токсичность. Показано, что благодаря совместному действию ПАВ различной природы достигаются высокое смачивание обрабатываемой поверхности, эмульгирование жирующих веществ, моющая способность по отношению к загрязнениям и природному жиру.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, свойства, токсичность, мицеллообразование, пенообразование

ВВЕДЕНИЕ

Для поверхностно-активных веществ (ПАВ), применяющихся в меховой промышленности, определяющими факторами являются не только поверхностно-активные свойства веществ, но и простота их синтеза и удешевление, за счет подбора менее дорогостоящего сырья [1,2]. Ассортимент производимых ПАВ для меховой индустрии возрастает, при этом актуальной проблемой является их изучение и разработка мероприятий, предусматривающих предотвращение неблагоприятного воздействия на организм человека и окружающую среду [3].

Все больше исследователи обращают внимание на изучение возможности и закономерностей использования в жидкостных процессах производства меха нанокомпозиций на основе ПАВ. Благодаря малым размерам, они образуют устойчивые микроэмульсии с природным жиром, удаляемым в подготовительных процессах, что положительно отражается на качестве готового полуфабриката.

Цель данной работы – изучение свойств моющего препарата для обработки меха «Карделин УН». Разработанный препарат для отмоки, мойки, обезжиривания меховой овчины представляет собой смесь доступных отечественных анионактивных (аПАВ) в количестве 25-27%, неионогенных (нПАВ) – 5-7% и катионных ПАВ (кПАВ) – 2% с добавлением растворителя – 1% и воды. По сравнению с наиболее часто применяемыми аПАВ, данный препарат имеет следующие преимущества: устойчивость к жесткой воде, хорошую растворимость, проявление моющей способности в нейтральной и слабокислой среде. При использовании «Карделин УН» степень обводнения кожевой ткани мехового сырья в конце отмоки достигает 70%, содержание несвязанных жировых веществ в волосяном покрове после обезжиривания – менее 2%, что соответствует требованиям действующих стандартов [4-6]. Наличие кПАВ в препарате способствует возникновению синергетического эффекта, благодаря которому получают многофункциональные продукты [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованы следующие свойства водных растворов «Карделин УН»: смачивающая, пенообразующая, эмульгирующая и моющая способности, рассчитан гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ), определена токсичность (LD_{50}) и измерены размеры частиц мицелл ПАВ.

Скорость обводнения пушно-мехового сырья во многом определяется значением поверхностного натяжения (σ) водных растворов ПАВ. С этой целью измеряли σ растворов «Карделин УН» при температурах 25°С и 20°С с погрешностью ±1% (рис. 1). Именно при данном диапазоне температур проводится процесс отмоки мехового сырья.

Известно, что значение краевого угла, образуемого водой или раствором ПАВ на поверхности различных тел в атмосфере воздуха, различается. Чтобы нагляднее представить влияние «Карделин УН» на коллаген, стеклянную подложку заменили белковой (желатиновой). Измерение краевого угла смачивания (θ) растворами «Карделин УН» показало, что в течение 5 минут значение θ для концентрации 5 г/дм^3, уменьшается от 31º до 28º, для концентрации 1 г/дм^3 угол θ уменьшается от 33° до 26°. Замена гидрофильной поверхности (желатина) на гидрофобную (парафин) незначительно отразилась на смачивающей способности ПАВ.

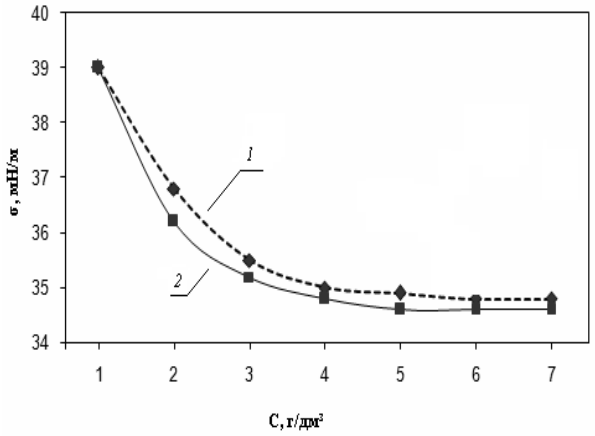


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора «Карделин УН». *1* – раствор «Карделин УН» при температуре 25ºС, *2* – раствор «Карделин УН» при температуре 20ºС

Fig. 1. Dependence of surface tension on solution concentration of «Kardelin UN» . *1* – «Kardelin UN» solution at 25ºC, *2* – «Kardelin UN» solution at 20ºC

В работе определялись кратность пены, ее стабильность и органолептическая оценка дисперсности пены, образуемой водным раствором «Карделин УН». Опыты по оценке пенообразующей способности проводились при температуре 20-22ºС, pH 7-8. Полученные данные по определению объема пены и ее кратности показали прямую зависимость от концентрации пенообразователя. Стабильность полученных пен изменяется аналогично их кратности.

Кроме поверхностной активности, другой важной количественной характеристикой коллоидных ПАВ является ГЛБ, который для препарата «Карделин УН» равен 13,164, что подтверждает его принадлежность к моющим ПАВ.

Испытания разработанного моющего препарата на острую (неспецифическую) токсичность, раздражающее и кожно-резорбтивное действие проводили в условиях лаборатории химико-биологических исследований ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН.

Острую токсичность соединений при их внутрибрюшинном (LD_{50}; в/б), пероральном (LD_{50}; per os) введениях определяли на нелинейных белых мышах обоего пола массой 19±2 г. Для установления средне-смертельной дозы LD_{50} каждое соединение вводили 4 группам мышей (по 10 мышей на каждую дозу; n=40); время наблюдения – 72 часа. Обработку результатов исследования проводили методом вариационной статистики в статистической среде «R». На рисунке 2 показана кривая, выражающая зависимость процентного выражения гибели мышей от концентрации вводимого препарата (кривая «эффект-доза»).

Острая токсичность препарата «Карделин УН» (LD_{50}) составила 2917.4380 (2557.1718÷ ÷3389.6712) мг/кг.

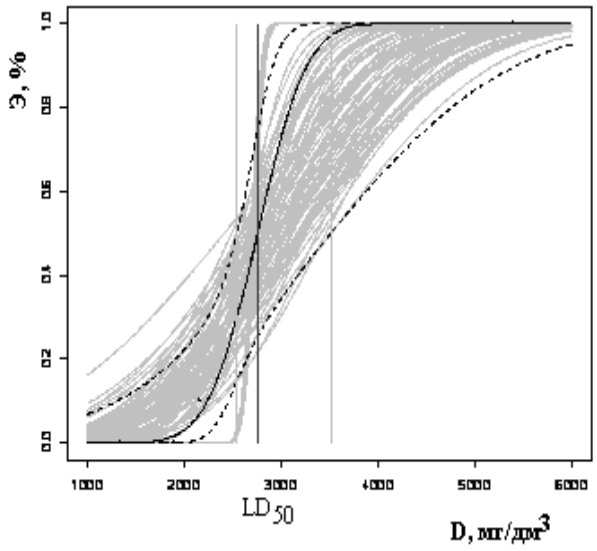


Рис. 2. Определение LD препарата «Карделин УН»

Fig. 2. LD determination for the «Kardelin UN»

При определении раздражающего эффекта на слизистую оболочку глаз в конъюнктивальный мешок левого глаза кролика (6 особей породы

«советская шиншилла») вносились мазки соединений без их растворения в воде (гель). Наблюдение за состоянием слизистой оболочки и прозрачностью роговицы проводили в течение 1 недели [7,8]. Выявлено, что при однократной аппликации на конъюнктиву глаза кролика наблюдается кратковременная болевая реакция, умеренное раздражающее действие, не вызывающее видимых органических изменений тканей – таких как некроз и помутнение роговицы. Нормализация состояния конъюнктивы – в пределах 7 дней после аппликации.

Далее определяли кожно-раздражающий и кожно-резорбтивный эффект на 6 мышах обоего пола. Соединения без растворения в воде (гель) наносили на кожу; время экспозиции (и фиксации мышей) составляло 4 часа. Реакцию кожи регистрировали через 1 и 18 часов. Наблюдение вели в течение 7 дней [7,8]. В период наблюдения (в течение 7 дней) за накожными эффектами препарата «Карделин УН» отмечена слабая, быстро проходящая эритема. Других функциональных и морфологических нарушений кожи (отеков, трещин, изъязвлений, изменения местной температуры), а также кожно-резорбтивных (системных) эффектов не отмечено.

Результаты экспериментов по определению острой токсичности, раздражающего и кожно-резорбтивного действия разработанного препарата показали, что уровень острой токсичности на мышах в условиях перорального введения (per os) соответствует категориям «умеренно опасных веществ» (III класс опасности по [9]) и «практически нетоксичных» (по категориям экологической токсичности по [7]). По уровню раздражающего (ирритантного) эффекта на слизистую оболочку глаз кролика и кожу мышей «Карделин УН» относится к III категории токсичности по [7,8].

Определение гидродинамических радиусов агрегатов выполнено методом динамического рассеяния света при помощи фотометра рассеянного лазерного света «Photocor Complex» лазером He-Ne (λ=650 нм). Образцы термостатировали в измерительной ячейке в течение 20 минут при температуре 20 ºС. Автокорреляционные функции флуктуаций интенсивности рассеянного света измеряли под углом 90º с помощью 288 канального коррелятора «Photocor-FC». Математическую обработку проводили методом регуляризации, применяя программу DynaLS. Точность метода составляет ≈ 3 нм. Результаты определения гидродинамического радиуса представлены на рис. 3, 4. До достижения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) значения размеров частиц находились в диапазоне 104,2-105,2 нм, после ККМ радиусы агрегатов увеличились до 124,0-125,0 нм.

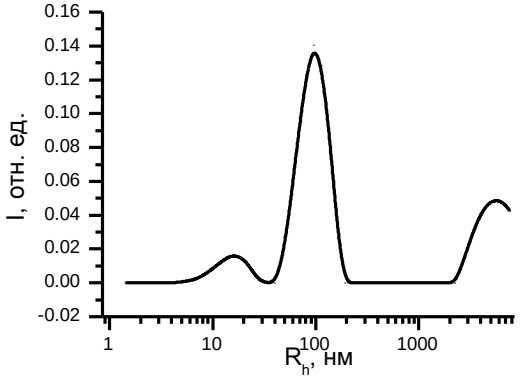


Рис. 3. Зависимость интенсивности от гидродинамического радиуса при концентрации «Карделин УН» ниже ККМ
Fig. 3. Intensity dependence on hydrodynamic radius at «Kardelin UN» concentration lower than critical concentration of micelle formation

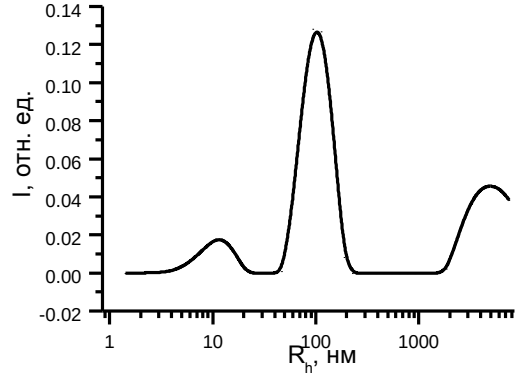


Рис. 4. Зависимость интенсивности от гидродинамического радиуса при концентрации «Карделин УН» выше ККМ
Fig. 4. Intensity dependence on hydrodynamic radius at «Kardelin UN» concentration higher than critical concentration of micelle formation

Известно, что σ растворов ПАВ резко уменьшается с ростом концентрации вплоть до ККМ, а затем остается постоянным. На кривых, представленных на рис. 1, видны точки излома, которые составляют ККМ «Карделин УН» при определенной температуре. Выше ККМ в растворах самопроизвольно протекают процессы образования мицелл и истинный раствор переходит в ультрамикрогетерогенную систему (золь). Значение ККМ соответствует истинной растворимости «Карделин УН». Точка перехода от криволинейного к прямолинейному наклонному участку на изотермах соответствует концентрации ПАВ, при которой достигается предельная адсорбция (C_m= 2,7 г/дм^3). Выше C_m ПАВ проявляют свои эмульгирующие и пенообразующие свойства. Повышение температуры с 20ºС до 25ºС незначительно сказывается на показателе ККМ. Полученные значения согласуются с утверждением о влиянии

температуры на ККМ ионогенных ПАВ в сторону увеличения.

При использовании на стадии отмоки мехового сырья только аПАВ не достигается требуемая степень смачивания. Является целесообразным добавление в растворы дополнительно нПАВ. Дозировка синтезированного кПАВ лишь способствует повышению степени смачивания и адсорбции.

Результаты экспериментов по измерению размеров частиц разработанного препарата показали, что при концентрациях ниже ККМ средние размеры частиц находятся в диапазоне 104,2 – 105,2 нм. Высокая монодисперсность частиц доказывает технологичность получения ПАВ. Согласно классификации по фракционному составу частиц дисперсной фазы в зависимости от однородности размеров дисперсных частиц, «Карделин УН» относится к монодисперсным системам с частицами одинаковых размеров. Согласно классификации по размеру частиц дисперсной фазы в зависимости от среднего размера дисперсных частиц, полученный препарат относится к группе высокодисперсных систем с đ = 10 нм-1 мк [10]. Выше ККМ размеры частиц мицелл ПАВ достигают значений 124,0-125,0 нм. Полученные данные позволяют предположить, что разработанный препарат «Карделин УН» занимает промежуточное положение между нано- и микрочастицами.

ВЫВОДЫ

1. Результаты исследования разработанного моющего препарата «Карделин УН» подтвердили наличие у него поверхностно-активных свойств: смачивающих, моющих, эмульгирующих, пенообразующих.

2. Обнаружено, что уровень острой токсичности «Карделин УН» соответствует категориям «умеренно опасных веществ» (III класс опасности) и «практически нетоксичных» (по категориям экологической токсичности); а по уровню раздражающего (ирритантного) эффекта – к III категории токсичности.

3. Экспериментально установлено, что разработанный препарат занимает промежуточное положение между нано- и микрочастицами.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Горячев С.Н., Григорьев Б.С.** Химические материалы в технологии обработки мехового сырья. М.: Меха Мира. 1999. 106 с.;
   Goryachev S.N., Grigoriev B.S. Chemical Materials in Technology of Fur Raw Materials Processing. M: Mekha Mira. 1999. 106 p. (in Russian).
2. **Ланге К.Р.** Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия. 2004. 240 с.;
   Lange K.R. Surface-Active Agents: Synthesis, Characteristics, Analysis and Usage. SPb: Professiya. 2000. 240 p. (in Russian).
3. **Воронин А.В., Пурыгин П.П., Шаталаев И.Ф., Шаталаев Н.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 18-21;
   Voronin A.V., Purygin P.P., Shatalaev I.F., Shatalaev N.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 18-21 (in Russian).
4. **Лутфуллина Г.Г.** // Вестник Казан. технол. ун-та. 2010. № 11. С. 573-575;
   Lutfullina G.G. // Vestnik Kazan. Technol. Un-ta. 2010. N 11. P. 573-575 (in Russian).
5. **Лутфуллина Г.Г., Ахвердиев Р.Ф., Абдуллин И.Ш., Хайдарова Л.М.** // Изв. вузов. Технология легкой промсти. 2011. №1. С. 30-32;
   Lutfullina G.G., Akhverdiev R.F., Abdullin I.Sh., Khaiydarova L.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tekhnol. Legkoiy Prom-sty. 2011. N 1. P. 30-32 (in Russian).
6. **Лутфуллина Г.Г., Хайдарова Л.М., Островская А.В., Абдуллин И.Ш.** // Вестник Казан. технол. ун-та. 2010. №1. С. 268-272;
   Lutfullina G.G., Khidarova L.M., Ostrovskaya A.V., Abdullin I.Sh. // Vestnik Kazan. Technol. Un-ta. 2010. N 1. P. 268-272 (in Russian).
7. **Brooks H.L.** // In: Pesticide Background Statements. V. 4. Insecticides. Forest Service, U.S. Department of Agriculture. Agriculture Handbook. N. 685. 1989.
8. **Заугольников С.Д., Кочанов М.М., Лойт А.О., Ставчанский И.И.** Экспрессные методы определения токсичности и опасности химических веществ. М.: Медицина. 1978. 184 с.;
   Zaugolnikov S.D., Kochanov M.M., Loiyt A.O., Stavchanskiy I.I. Toxicity and Danger of Chemical Substances: Express Methods of Determination. M.: Meditsyna. 1978. 184 p. (in Russian).
9. **Измеров Н.Ф., Саноцкий И.В., Сидоров К.К.** Параметры токсикометрии промышленных ядов при однократном введении. М.: Медицина. 1977. 240 с.;
   Izmerov N.F., Sanotskiy I.V., Sidorov K.K. Parameters of Toxicometry for Industrial Poisons at Single Introduction. M.: Meditsyna. 1977. 240 p. (in Russian).
10. **Сумм Б.Д.** Основы коллоидной химии. М.: Академия. 2009. 240 с.;
    Summ B.D. The Bases of Colloidal Chemistry. M.: Academiya. 2009. 240 p. (in Russian).

Кафедра плазмохимических и нанотехнологий высокомолекулярных материалов

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

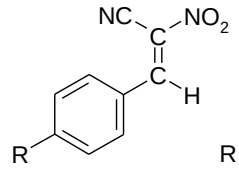
Т 55 (9) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

R. Jasiński*, V.A. Sharnin, A. Barański***

UV SPECTRA OF E-2-ARYL-1-CYANO-1-NITROETHENES

(*Institute of Organic Chemistry and Technology, Cracow University of Technology
**Ivanovo State University of Chemistry and Technology)
e-mail: radomir@chemia.pk.edu.pl

Even though E-2-phenyl-1-cyano-1-nitroethene and its phenyl ring-substituted analogues have been known for a long time [1], their electronic spectra have not been studied so far. The understanding of the nature of electronic transitions in these nitroalkenes is necessary for predicting their reactivity in [4+2]π-electron cycloaddition reactions based on the PMO theory [2-4]. We have been studying such reactions in detail for many years [5-8]. Hence, in the present study we recorded UV spectra of model 2-aryl-1-cyano-1-nitroethenes 1-3 and we discuss them based on calculations with the semiempirical quantum-chemical ZINDO (CI26) method [9]. We successfully pursued a similar approach earlier [10] for the analysis of UV spectra of E-2-arylnitroethenes and obtained predictions of their reactivity consistent with experimental results.



R = -OCH_3 (**1**), -Cl (**2**), -$COOCH_3$ (**3**)

Key words: UV spectra, nitroalkene, e-2-aryl-1-cyano-1-nitroethene, reactivity consistent

RESULTS AND DISCUSSION

The detailed analysis of UV spectra of E-2-aryl-1-cyano-1-nitroethenes **1-3** proved that irrespective of the type of substituents in the phenyl ring, the spectra practically contain two absorption bands only (Fig. 1, table). The first, weaker one has a maximum at 227-244nm, while the other at 322-366nm. Their contours and location of the maximum (λ^{max}) of the first one are very similar to the UV spectra of E-2-phenyl-1-nitroethenes studied earlier [10-12]. However, the location of the λ^{max} for the second band is shifted by 20-30 nm towards longer wavelengths. Therefore, according to Burawoy's terminology [13], the long-wave bands are interpreted as B bands, while the short-wave ones as E_2 bands. The weak K band typical of aromatic rings is not visible in the test compound spectra.

Quantum-mechanical calculations show that the presence of absorption bands in the UV spectra of nitroethenes **1-3** is related in each case to the existence of five electron transitions. The strongest transitions (f=0.542-0.767) occur at 340-365 nm and correspond to the excitation of an electron from an HOMO (ψ_m) at the aromatic ring carbon atoms and the nitrovinyl moiety α carbon atom into an LUMO (ψ_n) at the nitro group atoms and the nitrovinyl moiety β carbon atom (Fig. 2). Less strong transitions (f=0.149-0.349) occur at 216-222 nm and correspond to the excitation of an electron from an HOMO-4 (ψ_{m-4})

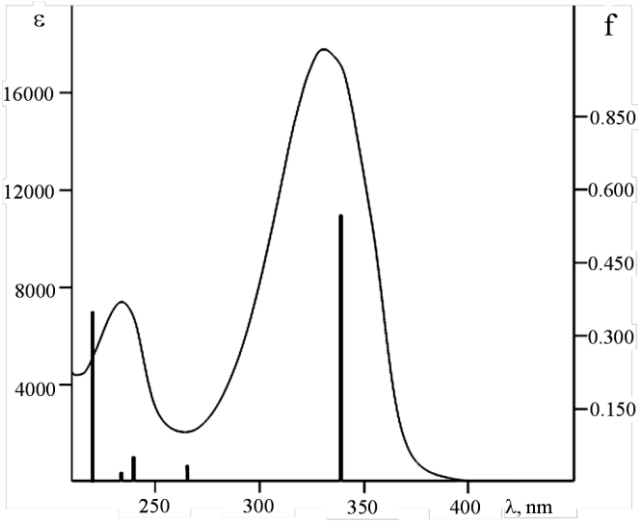


Fig. 1. UV spectra of E-2-p-chlorophenyl-1-cyano-1-nitroethene and their theoretical interpretation according to ZINDO (CI26) calculations

at the nitro group oxygen atoms into the ψ_n orbital. For E-2-p-methoxyphenyl-1-cyano-1-nitroethene **1**, the transition ($\psi_m \rightarrow \psi_{n+2}$) at 243 nm is also noted (f=0.159). The other electron transitions are much weaker, with no significant effect on the contours of the spectra.

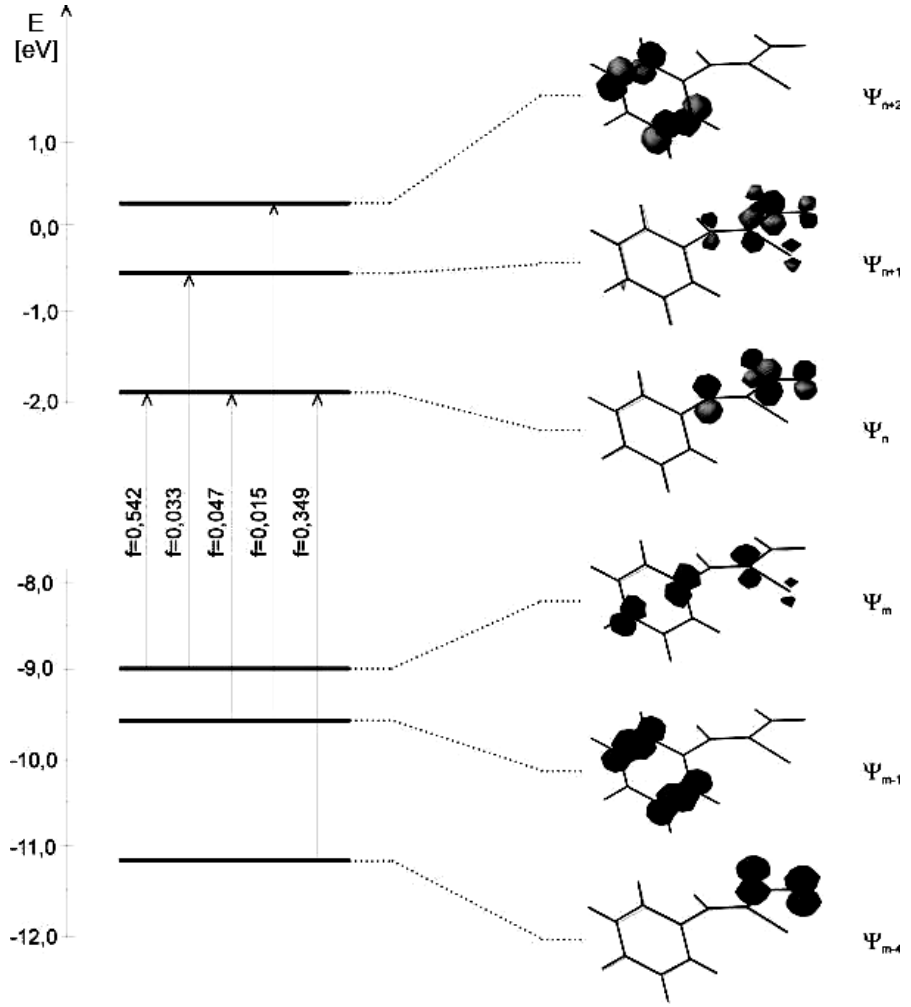


Fig. 2. Scheme of electron transitions of E-2-p-chlorophenyl-1-cyano-1-nitroethene 2 (according to ZINDO (CI26) calculations)

Table 1.

Interperetation of electron transitions in E-2-aryl-1-cyano-1-nitroethenes 1-3

	R (σ_R)	Data of ZINDO calculations			Experimental data	
		Transition	Oscilator power	Wavelenght [nm]	Wavelenght [nm]	log ε
1	$-OCH_3$ (-0.27)	$\psi_m \rightarrow \psi_n$	0.767	365	366	4.31
		$\psi_{m-2} \rightarrow \psi_n$	0.080	277		
		$\psi_m \rightarrow \psi_{n+2}$	0.159	243	244	3.86
		$\psi_m \rightarrow \psi_{n+3}$	0.031	233		
		$\psi_{m-4} \rightarrow \psi_n$	0.311	216		
2	-Cl (0.23)	$\psi_m \rightarrow \psi_n$	0.542	340	322	4.24
		$\psi_m \rightarrow \psi_{n+1}$	0.033	266		
		$\psi_{m-1} \rightarrow \psi_n$	0.047	240	227	3.90
		$\psi_{m-1} \rightarrow \psi_{n+2}$	0.015	234		
		$\psi_{m-4} \rightarrow \psi_n$	0.349	219		
3	$-COOCH_3$ (0.45)	$\psi_m \rightarrow \psi_n$	0.726	343	331	4.31
		$\psi_m \rightarrow \psi_{n+1}$	0.018	266		
		$\psi_m \rightarrow \psi_{n+2}$	0.067	236	234	3.93
		$\psi_{m-4} \rightarrow \psi_n$	0,149	222		
		$\psi_{m-1} \rightarrow \psi_{n+2}$	0,036	216		

EXPERIMENTAL

E-2-Aryl-1-cyano-1-nitroethenes **1-3** were synthesised in a reaction between nitroacetonitrile [1] with appropriate aromatic aldehydes according to literature procedures: **1** [1], **2,3** [14]. Their configuration was confirmed based on ^{1}H-NMR spectral data and using the Pascual equation [15]. The UV spectra were recorded using a Stellar spectrometer for cyclohexane sample solutions; concentration: $7\cdot10^{-5}\div9\cdot10^{-5}$mol/dm^3. Electron transition simulations were carried out using ZINDO (CI26) within the Quantum Cache 5.0 suite [9]. The starting Z-matrices necessary for the calculations were obtained by the optimisation of structures **1-3** using AM1/COSMO [9,16]. Cyclohexane was assumed in the calculations as the dielectric medium, with a solvation radius of 1Å.

CONCLUSIONS

The results of quantum-chemical calculations appropriately reflect the character of E-2-aryl-1-cyano-1-nitroethene UV spectra. They prove that electron transitions in the nitroalkenes within the elementary UV region occur at 216-365 nm. The strongest ones are related to electron excitation from HOMO and HOMO-4 levels into the LUMO level.

REFERENCES

1. **Ried W., Köhler E.** // Liebbigs Ann. Chem. 1956. V. 598. P. 144-158.
2. **Jasiński R., Markowska A. Barański A.** // Wiad. Chem. 2002. V. 56. P. 9-38.
3. **Fleming I.** Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions. Wiley. Chichester 1976.
4. **Klopman E. G.** Chemical Reactivity and Reaction Paths. Wiley, New York 1972.
5. **Jasiński R., Barański A.** // J. Mol. Struct. (TheoChem). 2010. V. 949. P. 8-13.
6. **Jasiński R., Rzyman M., Barański A.** // Coll. Czech. Chem. Commun. 2010. V. 75. P. 919-929.
7. **Jasiński R., Michorczyk P., Jasińska E. Koifman O., Barański A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 5. P. 89-92 (in Russian).
8. **Jasiński R., Lyubimcev A., Ciężkowska A., Barański A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 3. P. 136-138 (in Russian).
9. Quantum Cache 5.0 Manual. Fujitsu Ltd. Tokyo 2001.
10. **Barański A., Cholewka E.** // Chem. Papers. 1991. V. 45. P. 449-454.
11. **Watarai S., Yamamura K., Kinugasa T.** // Bull. Chem. Soc. Japan. 1967. V. 40. P. 1448-1452.
12. **Braude E.A., Jones E.R.H., Rose G.G.** // J. Chem. Soc. 1947. P. 1104-1105.
13. **Burawoy A.** // Tetrahedron. 1958. V. 2. P. 122-139.
14. **Jasiński R., Kwiatkowska M., Barański A.** // Czasopismo Techn. PK (Chemia). 2006. V. 4. Ch. 41-46.
15. **Mater U.E., Pascual C, Pretsch E, Pross A, Simon W, Sternhell S.** // Tetrahedron 1969. V. 25. P. 691-697.
16. **Klamt A., Schüürman G.J.** // J. Chem. Soc. Perkin Trans II. 1993. P. 799-805.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (9) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

В.А. Алешин, Ю.Д. Третьяков

ИНФОРМАЦИОННО-КОММУНИКАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ ПОДГОТОВКИ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

(Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова)
e-mail: alyoshin@inorg.chem.msu.ru

Рассматриваются формы и методы использования информационно-коммуникационных технологий (ИКТ) для самоподготовки студентов по неорганической химии. Разработаны концепции «виртуального рабочего кабинета» и «электронного» рабочего журнала, позволяющие непрерывно совершенствовать содержания учебных материалов и способов обучения. Использование «электронного» журнала помогает повысить результативность работы студента в практикуме.

Ключевые слова: информационно-коммуникационные технологии, ИКТ, обучение, неорганическая химия, практикум, студенты, сайт

ВВЕДЕНИЕ

Самостоятельная работа студента занимает важное место в системе подготовки специалистов в области неорганической химии наряду с прослушиванием лекций и разбором наиболее сложных теоретических и практических вопросов на семинарах. Студенты самостоятельно готовятся к семинарам, практикуму, коллоквиуму и экзамену. Более того, навыки самостоятельной работы просто необходимы для непрерывного повышения уровня своих знаний и реализации концепции непрерывного образования.

Традиционно при самоподготовке студенты используют учебники и учебные пособия. Появление новых информационно-коммуникационных технологий позволяет качественно изменить сами принципы подготовки. Так, системы интерактивного дистанционного обучения «*Moodle*» (это Интернет-ресурс: «Неорганическая химия для химиков» на сайте «Дистанционное обучение на химическом факультете МГУ» (*http://vlem.chem.msu.ru/*)) и система «ОРОКС» (сайт «Неорганическая химия» (*http://do.chem.msu.ru/inorganic/*), могут с успехом использоваться и используются для поддержки очного образования. Они органично встраиваются в существующую систему обучения и позволяют студенту дополнять и закреплять свои знания по неорганической химии, а также самостоятельно оценивать их уровень перед коллоквиумом, контрольной работой или экзаменом.

КОНЦЕПЦИЯ ОРГАНИЗАЦИИ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ СТУДЕНТА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ЭЛЕКТРОННЫХ РЕСУРСОВ

В качестве основных этапов обучения можно выделить: 1) изучение учебного материала; 2) решение задач и упражнений; 3) проверка уровня своих знаний; 4) обсуждение учебного материала с одногруппниками; 5) консультации с преподавателем. Общение студентов внутри группы рассматривается как одно из важных направлений повышения эффективности обучения и развития навыков коллективной работы. Все эти принципы могут быть осуществлены, например, на базе программного обеспечения «*Moodle*», предназначенного для создания учебных Интернет-ресурсов. Эта система позволяет организовать интернет-общение между участниками сообщества посредством форумов, блогов и чатов.

В качестве основных видов учебных материалов, размещаемых в Интернет, можно выделить: 1) электронные учебные материалы для подготовки к теоретическим занятиям, включая электронные учебники и базы данных справочных и учебных материалов; 2) электронные учебные материалы для подготовки к практическим занятиям, включая шаблоны рабочих тетрадей; 3) учебно-тренировочные работы, позволяющие на практике закрепить полученные теоретические знания; 4) задания для самотестирования. Недостающие электронные учебные материалы заимствуются из

других Интернет-ресурсов посредством гиперссылок. Для удобства работы все учебные материалы группируются в одном месте.

ВИРТУАЛЬНЫЙ УЧЕБНЫЙ КАБИНЕТ НА *I-CHEM.RU*

Объединений разрозненных учебных материалов в одном месте позволяет создать единое информационное пространство, своего рода «виртуальный учебный кабинет», включающий материалы по неорганической химии самого разного уровня, что позволяет найти все необходимое любому посетителю сайта, независимо от уровня его образования, от школьника и выше.

Структурно-виртуальный учебный кабинет строится из отдельных модулей: 1) учебные и справочные материалы; 2) материалы лекций; 3) материалы семинаров и коллоквиумов; 4) материалы для практикума; 5) материалы для контрольных работ и экзаменов.

Отдельное место занимают материалы для курсовых и дипломных работ, включающие основные сведения о методах исследования неорганических веществ и приборах, предназначенных для проведения таких исследований. При необходимости кабинет дополняется программным обеспечением по обработке экспериментальных данных.

При составлении учебно-тренировочных и контрольных заданий предусмотрено разнообразие форм вопросов. Наряду с традиционной формой выбора правильного ответа из нескольких вариантов, используется форма выбора нескольких ответов из нескольких вариантов. Для ответа на вопрос используется способ выбора объекта на рисунке. Наиболее широко представлены версии ответов путем ввода числа, выражения или химической формулы в специальное поле под заданием или в тексте. Такая форма ввода ответа позволяет записывать уравнения химических реакций, составлять цепочки химических превращений и многое другое.

Особое внимание в самостоятельной работе уделяется развитию общения между студентами по темам изучаемого материала. Общение студентов внутри группы с использованием форумов и чатов рассматривается как одно из важных направлений повышения эффективности обучения и развития навыков коллективной работы.

САМОСТОЯТЕЛЬНАЯ ПОДГОТОВКА К ПРАКТИКУМУ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВИРТУАЛЬНОГО УЧЕБНОГО КАБИНЕТА

Выполнение практических и лабораторных работ является одной из важнейших форм обучения студентов-химиков. Студенты на практике закрепляют полученные теоретические знания, осваивают методы неорганического синтеза и приемы лабораторной работы. Эффективность работы в практикуме напрямую зависит от степени предварительной подготовки.

Подготовка к практическим занятиям отнимает много времени и сил. Необходимо ознакомиться с описаниями методик и изучить теоретический материал, просмотреть рекомендации по технике химического эксперимента и приемам безопасной работы, заполнить рабочий журнал: составить план работы, написать уравнения химических реакций, провести все необходимые расчеты и ответить на вопросы по теме работы. В ходе выполнения практической работы студенты вносят в журнал результаты своих наблюдений. После завершения экспериментальной части работы обрабатывают полученные результаты: проводят расчеты, строят графики, формулируют выводы по результатам работы.

В «виртуальном» учебном кабинете представлены материалы, необходимые для быстрой и эффективной подготовки к практикуму: 1) описания задач практикума с иллюстрациями и схемами приборов; 2) шаблоны рабочих журналов с иллюстрациями и схемами приборов в PDF и WEB форматах.

Шаблон рабочего журнала («электронный» журнал) содержит все необходимые для выполнения практической работы и обработки полученных результатов разделы. Студенту предлагается заполнить свободные поля в соответствии с прилагаемыми подсказками и рекомендациями. Подсказки и рекомендации в шаблонах рабочих тетрадей помогают студенту правильно оформить журнал, составить план работы, оформить наблюдения, обработать и обобщить результаты работы и сделать выводы, т.е. приобрести навыки, необходимые для проведения научных исследований.

Для ведения «электронного» журнала можно использовать любой подходящий текстовый редактор. Шаблоны журнала можно копировать с сайта или создавать самому с последующим заполнением на любом подходящем электронном устройстве. При заполнении такого журнала записи можно дополнить материалами из интернета (справочные материалы, иллюстрации, видеоматериалы), необходимыми для выполнения работы в практикуме. В журнале найдется место и для своих фото- и видеоматериалов, отображающих ход и результаты выполнения эксперимента.

ПРАКТИКА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ СРЕДСТВ ДЛЯ ОФОРМЛЕНИЯ РАБОЧИХ ЖУРНАЛОВ

Практическое обучение студентов на химическом факультете МГУ проводится в общем

практикуме по неорганической химии и практикуме по неорганическому синтезу повышенной сложности. Для всех видов практических занятий в «виртуальном» кабинете подготовлены и размещены различные рабочие тетради. Студенты самостоятельно, но по согласованию с преподавателем, выбирают способы оформления практических работ. Использование шаблонов рабочих тетрадей не является обязательным.

В настоящее время наиболее востребованы рабочие тетради для практикума по неорганическому синтезу повышенной сложности, требующего серьезной предварительной подготовки. Практически все студенты используют шаблоны рабочих тетрадей при выполнении практических работ в этом практикуме. В общем практикуме процент студентов, использующих электронные средства для оформления рабочего журнала, не очень высокий, и не превышает в среднем 10%. Однако можно отметить тенденцию в повышении интереса студентов и преподавателей к новым формам ведения рабочего журнала. Так, если в 2009/2010 учебном году было зафиксировано около 2000 обращений к учебным материалам виртуального учебного кабинета за весь учебный год, то в 2010/2011 учебном году число таких обращений составило около 1000 в месяц.

Материалы виртуального учебного кабинета используются, в основном, для распечатки шаблонов рабочих тетрадей и при подготовке традиционного рабочего журнала. Электронная форма заполнения журнала пока не находит распространения, слишком много нерешенных проблем при его использовании.

Кафедра неорганической химии

ВЫВОДЫ

В качестве вывода можно заключить, что информационно-коммуникационные технологии (ИКТ) нужны как студентам, желающим быть первыми, так и студентам, не желающим быть последними, так как способствуют лучшему усвоению материала. Это своего рода тренажер знаний, к которому можно подключиться в любое время и в любом месте, где есть доступ в интернет. ИКТ нужны и преподавателю. Хорошо подготовленный студент быстрее сдаст коллоквиум, лучше напишет контрольную или экзаменационную работу. Это экономит время и облегчает труд преподавателя.

Использование электронных средств позволяет:

- постоянно корректировать содержание учебного материала и поддерживать его на современном уровне;
- использовать для подготовки к занятиям любые доступные электронные средства коммуникации;
- научить студента самостоятельно готовиться к занятиям, оформлять рабочий журнал, проводить наблюдения, обрабатывать полученные результаты и делать выводы по наблюдаемым явлениям.

На основании двух лет практической работы можно резюмировать, что использование шаблонов рабочих журналов, наряду с комплектом методических материалов, позволяет сделать работу студентов в практикуме более целенаправленной и продуктивной. Хорошо подготовленные студенты сразу включаются в работу практикума и выполняют практическую часть почти без ошибок.

УДК 544:546:378

В.И. Луцик*, В.И. Луцык**

КОМПЕТЕНТНОСТЬ КАК УМЕНИЕ РАСПОЗНАВАТЬ ОШИБКИ В ХИМИЧЕСКИХ ТЕКСТАХ И В ПРЕДСТАВЛЕННЫХ НА ПРОВЕРКУ РЕШЕНИЯХ ЗАДАЧ

(*Тверской государственный технический университет,
**Бурятский государственный университет)
e-mail: vlutsik@list.ru, vluts@pres.bscnet.ru

Прослежена эволюция тестовых заданий от выбора кратких альтернатив до анализа истинных и ложных утверждений и распознавания искажений в химических текстах. Сформирована концепция инновационной системы обучения, которая базируется на структурировании образовательного контента. Она способствует переносу знаний из кратковременной памяти в долговременную память и обеспечивает формирование компетентностей.

Ключевые слова: компетентность, диагностика знаний, контрольно-измерительные материалы, дидактические единицы

Традиционно обучающиеся студенты видят суть усвоения знаний в заучивании конспектов лекций. «Усвоенные» на таком уровне знания не могут быть руководством в практической деятельности. При формировании понятия методом его запоминания не происходит осмысливания слов, которыми выражается это понятие. Отсутствие за словами образов делает невозможным мышление, подсознание остается неиспользованным (не включается весь интеллектуальный потенциал мозга) [1].

Такой метод обучения неоднократно подвергался критике. Еще в рекомендациях к изучению трактата тибетской медицины «Чжуд-Ши» разъяснялось, что знание, свалившееся «как манна с небес», считается бесполезным, оно не может дать плодов, подобно зернам, свалившимся на каменистую почву. Подлинным знанием признавалось лишь то, которое человек осваивал сам, преодолевая при этом рожденные с этим знанием препятствия, которые никогда не должны устраняться со стороны. Считалось, что такая практика пробуждает инициативность, разрушает застывшие непродуктивные структуры мысли.

Структурирование текстов, отличающееся от традиционного конспектирования выявлением логических взаимосвязей информации в пределах дидактических единиц, должно содействовать формированию подлинных знаний, так как при этом происходит перенос полученной информации из кратковременной памяти в долговременную.

Для реализации обратной связи, активизирующей внимание и контролирующей степень усвоения проработанного учебного материала, успешно применяются стандартизированные вопросы с выборочными ответами [1-4].

ИНФОРМАЦИОННО-МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ ХИМИИ СТУДЕНТАМИ ИНЖЕНЕРНЫХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ И ТЕСТОВОГО КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ЗНАНИЙ

Одной из актуальных современных проблем преподавания химии студентам нехимических специальностей высших учебных заведений по кредитно-модульной системе в условиях перехода на принципы Болонского процесса является разработка контрольно-измерительных материалов по отдельным дидактическим единицам курса химии. Традиционные сборники задач и упражнений содержат задачи различной степени трудности, что не позволяет применять их для массового контроля качества изучения пройденных тем курса химии. Для рейтинговой системы оценки качества обучения необходимы пакеты заданий, содержащие достаточное количество равноценных по сложности вариантов, в каждом из которых содержатся задачи примерно одинаковой трудности.

Разработан [2] и практически апробирован пакет информационно-методических материалов, предназначенный для изучения студентами инженерных специальностей вузов основных разделов курса химии и последующего тестового контроля качества знаний. Он включает в себя комплекс необходимых теоретических сведений и 15 вариантов тестовых заданий по шести важнейшим разделам: «Основные законы химии. Расчеты концентрации растворов», «Строение атома. Периодический закон. Химическая связь», «Закономерности протекания химических процессов», «Основные положения теории растворов. Ионные равновесия и реакции», «Электрохимические процессы» и «Комплексные соединения. Химические

свойства d-элементов». Для разделов учебных курсов, на изучение которых студентами различных специальностей отведено разное количество часов аудиторных занятий, предложено 2 блока контрольных тестов дифференцированного уровня сложности.

Каждой теме в сборнике предшествует кратко изложенный материал теоретической части. При этом компактность не влечет за собой упрощенного толкования каждой темы, а соответствует современному уровню понимания физико-химической природы рассматриваемых проблем и полностью отвечает стандарту по химии для студентов инженерных вузов.

Каждое тестовое задание имеет пять возможных ответов, лишь один из которых – верный; остальные же являются, как правило, не случайным набором значений, а результатом ошибочных логических рассуждений. В результате существенно повышается надежность проверки знаний.

Основным достоинством представляемых контрольных материалов является равный уровень сложности задач в пределах каждой темы и каждого варианта, что позволяет проводить объективную оценку качества работы по количеству правильных ответов.

Задания рассчитаны на выполнение в аудитории в течение 60 минут работы студента. Преподавателю остается достаточно времени для проверки и оценки работ 12 студентов и анализа встречающихся ошибок.

Имеющийся электронный набор заданий полностью адаптирован для работы со стандартными тестирующими программами, реализующими принцип диалогового интерактивного общения студента с компьютером. Весьма перспективным представляется также использование указанных информационно-методических материалов для дистанционного обучения и тестирования, поскольку они позволяют проводить эффективный мониторинг качества знаний студентов в условиях открытого инженерного образования.

СЦЕНАРИИ ДИАЛОГА С ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫМ КОНТЕНТОМ

Идея образовательной технологии «Диалог с учебником» возникла после получения подписанного председателем Межведомственного научного совета по проблеме «Программированное обучение» при Министерстве высшего и среднего специального образования СССР академиком и адмиралом Акселем Ивановичем Бергом удостоверения об окончании двухгодичного факультета с аналогичным названием и последовавшей за этим публикацией выпускной квалификационной работы [3, 4]. Сначала составлялись так называемые «программированные дополнения к учебникам».

Один из первых машинописных сценариев диалога был написан к пособию по энергетике химических реакций [5]. В сохранившемся письме от 17.11.1977 г. доктор педагогических наук Георгий Иванович Шелинский поддержал такую идею методического сопровождения учебников.

Патриарх методической науки Г.И. Шелинский (1910-2010) – участник советско-финской войны (1939-40), кавалер орденов Красной Звезды и Отечественной войны. В ожесточенных боях под Ленинградом в сентябре 1941 г., когда его ополченческий батальон потерял 90% личного состава, получил тяжелое ранение, а войну закончил в Венгрии.

Георгия Ивановича называли «Учителем от Бога», он до последних минут сохранял ясность ума и мог по памяти (в 99 лет!) по порядковому номеру химического элемента в периодической системе «вычислить» его название. Основы термодинамики в курсе химии средней школы – его любимый «конек». «Энтальпия», «Энтропия», «Энергия Гиббса» – темы открытых уроков, которые сопровождались блестяще поставленным экспериментом и всегда будили ученическую и учительскую мысль.

При обучающем мониторинге процесса усвоения знаний в образовательной технологии «Диалог с учебником» формирование компетентностей у студента обеспечивает выполнение им функций корректора, выявляющего в анализируемом им тексте ошибки и искажения, или же функций учителя, проверяющего письменные работы. Подстановка в задания в тестовой форме правильного ответа вместо неизвестного компонента превращает его в утверждение, или, языком логики, в истинное выражение. Подстановка неправильного ответа ведет к созданию ошибочного выражения, что свидетельствует о незнании испытуемым этого учебного материала. Оперативная реализация обратной связи (диалог с учебником) обеспечивает возможность самостоятельно и успешно усвоить требуемый материал. Главным при этом является то, что, занимаясь поиском ошибки, студент многократно вчитывается в суть анализируемого текста.

В приводимых далее примерах сценариев к различным учебникам и сборникам задач каждый вопрос обязательно содержит и адрес информации в виде номеров страниц учебника и номеров абзацев, отсчитываемых для удобства сверху – «в», или снизу – «н». В комментариях разъясняется суть произведенных искажений.

Сценарии к модернизированной программе ДИАЛОГ4 содержат по каждой дозе информации (локализованной номерами страниц и абзацев) истинное утверждение, ложное утверждение и комментарий. При его составлении надо выделить дозу информации, которая легко подвергается искажению, и сформулировать ложное утверждение. Затем надо дать к нему комментарий в виде развернутой цитаты из учебника. Истинное утверждение подбирается таким образом, чтобы оно было близким по содержанию с искаженным утверждением.

ФРАГМЕНТ СЦЕНАРИЯ К УЧЕБНИКУ [1], ПРОГРАММА ДИАЛОГ 3 (§ 6.8. СВЯЗЬ МЕЖДУ ДИАГРАММАМИ СОСТОЯНИЯ И ВОЗМОЖНОСТЬЮ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ СПЛАВОВ; С. 144-145)

3. С144, 2н-1н. Какое утверждение верно?

1) Нагрев закаленного сплава ниже температур фазовых превращений в твердом состоянии с целью получения более равновесного состояния называют закалкой.

2) Нагрев закаленного сплава ниже температур фазовых превращений содействует развитию диффузионных процессов и уменьшению степени неравновесности сплава.

3) Старение является разновидностью отпуска.

4) При естественном старении (при нормальной температуре) в закаленных сплавах протекают процессы, приближающие сплав к более устойчивому состоянию.

5) При искусственном старении (повышенные температуры) в закаленных сплавах протекают процессы, приближающие сплав к более устойчивому состоянию.

Комментарий. В неверной альтернативе 1 верное утверждение учебника «называют отпуском» заменили ложным утверждением «называют закалкой».

ФРАГМЕНТ СЦЕНАРИЯ К СБОРНИКУ ЗАДАЧ [6], ПРОГРАММА ДИАЛОГ 3 (§ 1. СВЯЗЬ МЕЖДУ ТЕПЛОТАМИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ПОСТОЯННОМ ДАВЛЕНИИ И ПОСТОЯННОМ ОБЪЕМЕ; С. 8-12)

1. С8, 1н; С9, 1в-3в. Какое утверждение верно?

1) При протекании химической реакции изменение числа молей одного компонента однозначно определяет изменение числа молей остальных компонентов.

2) Для систем, в которых происходит химическая реакция, внутренняя энергия будет функцией только температуры и объема.

3) Полный дифференциал внутренней энергии

$$dU = (\partial U/\partial T)_{V,n}dT + (\partial U/\partial V)_{T,n}dV - (\partial U/\partial n)_{V,T}dn.$$

4) Если рассматривать систему при T=const и p=const, то

$$dU = (\partial U/\partial T)_{V,n}dT + (\partial U/\partial V)_{T,n}dV + (\partial U/\partial n)_{V,T}dn$$

можно переписать в виде

$$(\partial U/\partial n)_{p,T} = (\partial U/\partial V)_{T,n}(\partial V/\partial n)_{p,T} + (\partial U/\partial n)_{V,T}.$$

5) Дифференцируя $H = U + pV$, находим

$$(\partial H/\partial n)_{p,T} = (\partial U/\partial n)_{p,T} + p(\partial V/\partial n)_{p,T}.$$

Комментарий. В неверной альтернативе 2 утверждение учебника «будет функцией не только температуры и объема, но и числа молей n одного из участников реакции U=U(V,T,n)» заменили по ошибке на «будет функцией только температуры и объема». В неверной альтернативе 3 перед последним слагаемым правой части уравнения по ошибке знак «плюс» заменили знаком «минус».

ФРАГМЕНТ СЦЕНАРИЯ К УЧЕБНИКУ [7], ПРОГРАММА ДИАЛОГ 3 (§ 3. ВЫЧИСЛЕНИЕ СУММ СОСТОЯНИЙ И ЭНТРОПИЙ ДЛЯ ОТДЕЛЬНЫХ ФОРМ ДВИЖЕНИЯ; ГЛ. X, С. 315-322)

11. С318, 2в. Какое утверждение верно?

1) Уравнение $S_{пост.} = -2{,}314 + (3/2)R\ln M + (5/2)R\ln T - R\ln p + R\ln g_0$ называется уравнением Закура – Тетроде.

2) Уравнение Закура – Тетроде дает полную энтропию одноатомных газов.

3) Уравнение Закура – Тетроде дает поступательную составляющую энтропии всех газов.

4) Для остальных форм движения, кроме поступательного, расчет энтропии должен производиться по уравнению $S_k = R\ln Q_k + RT(\partial \ln Q_k/\partial T)_p$.

5) Полученное по уравнению $S_k = R\ln Q_k + RT(\partial \ln Q_k/\partial T)_p$ значение складывается со значением, вычисленным по уравнению Закура – Тетроде, так как общие члены $-R\ln N_A + R\ln c_0$ (из $S = -R\ln N_A + R\ln c_0 + \Sigma S_k$) уже учтены в этом уравнении.

ФРАГМЕНТ СЦЕНАРИЯ К УЧЕБНИКУ [8], ПРОГРАММА ДИАЛОГ 4 (§ 1. «ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ»; ГЛ. 1, С. 5-7)

Какое утверждение, характеризующее термодинамические системы и фундаментальную научную дисциплину «термодинамика», не содержит ошибок?

5и) Система – это мысленно выделенная из среды совокупность материальных объектов.

5л) Термодинамическая система не имеет точных пространственных границ.

5к) Термодинамическая система имеет точные пространственные границы, отделяющие

ее от окружающей среды. Границами системы могут служить реальные физические поверхности раздела или воображаемая математическая поверхность (С6, 2н).

9и) Термодинамика является дедуктивной наукой, так как исходя из немногочисленных общих положений, применяемых к конкретным частным явлениям, она получает определенные соотношения, относящиеся только к данному явлению.

9л) Вильям Томсон истолковал в 1854 г. термин «термодинамика» как антоним понятий «теплота» и «работа».

9к) Термин «термодинамика» был впервые введен Вильямом Томсоном (1854) , который истолковал его как синоним (!) понятий «теплота» и «работа» (С6, 3н).

АВТОМАТИЗАЦИЯ ДИАЛОГА С ОБРАЗОВАТЕЛЬНЫМ КОНТЕНТОМ

При составлении стандартизированных вопросов с выборочными ответами предпочтение отдано варьированию числа верных альтернатив, уменьшающему вероятность угадывания правильного ответа: при четырех альтернативах существует 15 вариантов их сочетания по одной, по две, по три и по четыре ($C_4^1+C_4^2+C_4^3+C_4^4=4+6+4+1=15$), при пяти – 31 вариант.

В третьей версии программы ДИАЛОГ (рис. 1) пользователь рассматривает фиксированный набор верных и ложных альтернатив; в четвертой версии программы – по каждой альтернативе формулируется триада из истинного утверждения, его ложного антипода и комментария, разъясняющего мотивацию искажения истины. Для поиска в учебнике дидактической единицы, соответствующей визуализируемому на экране компьютера материалу для распознавания, используется программа ОБЗОР (рис. 2).

С программой ДИАЛОГ работают студенты химического факультета Бурятского государственного университета при изучении общего курса «физическая химия» и спецкурса «гетерогенные равновесия». Одной из форм контроля их самостоятельной работы является предъявление протоколов диалога с программой. Кроме этого, надо оформить в виде сценария индивидуальные задания по каждой из 16 тем химической термодинамики в основном учебнике [9]. Аналогично, к параграфам дополнительных учебников [8, 10-11] тоже формулируются логически обоснованные искажения утверждений по одной из дидактических единиц и составляются комментарии, обосновывающие логичность выполненных действий.

Некоторые студенты настолько увлекаются структурированием текстов (способствующим переносу знаний в долговременную память), что начинают мечтать о разработке коммерческих продуктов, воодушевившись примером студенческого бизнеса на химическом факультете Эдинбургского университета (www.miramodus.com).

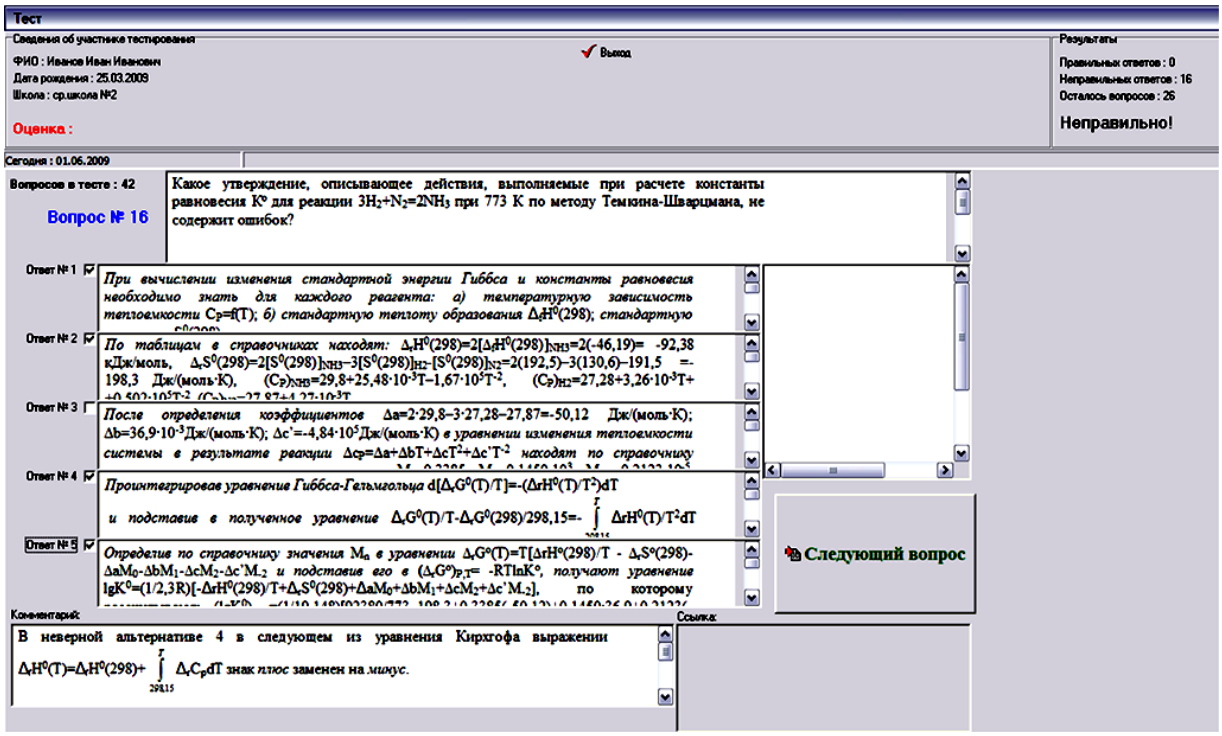


Рис. 1. Окно программы ДИАЛОГ 3 с неразгаданной ошибкой в решении задачи на расчет константы равновесия
Fig.1. Window of DIALOG 3 program with unsolved error in solving the task on the calculation of equilibrium constant

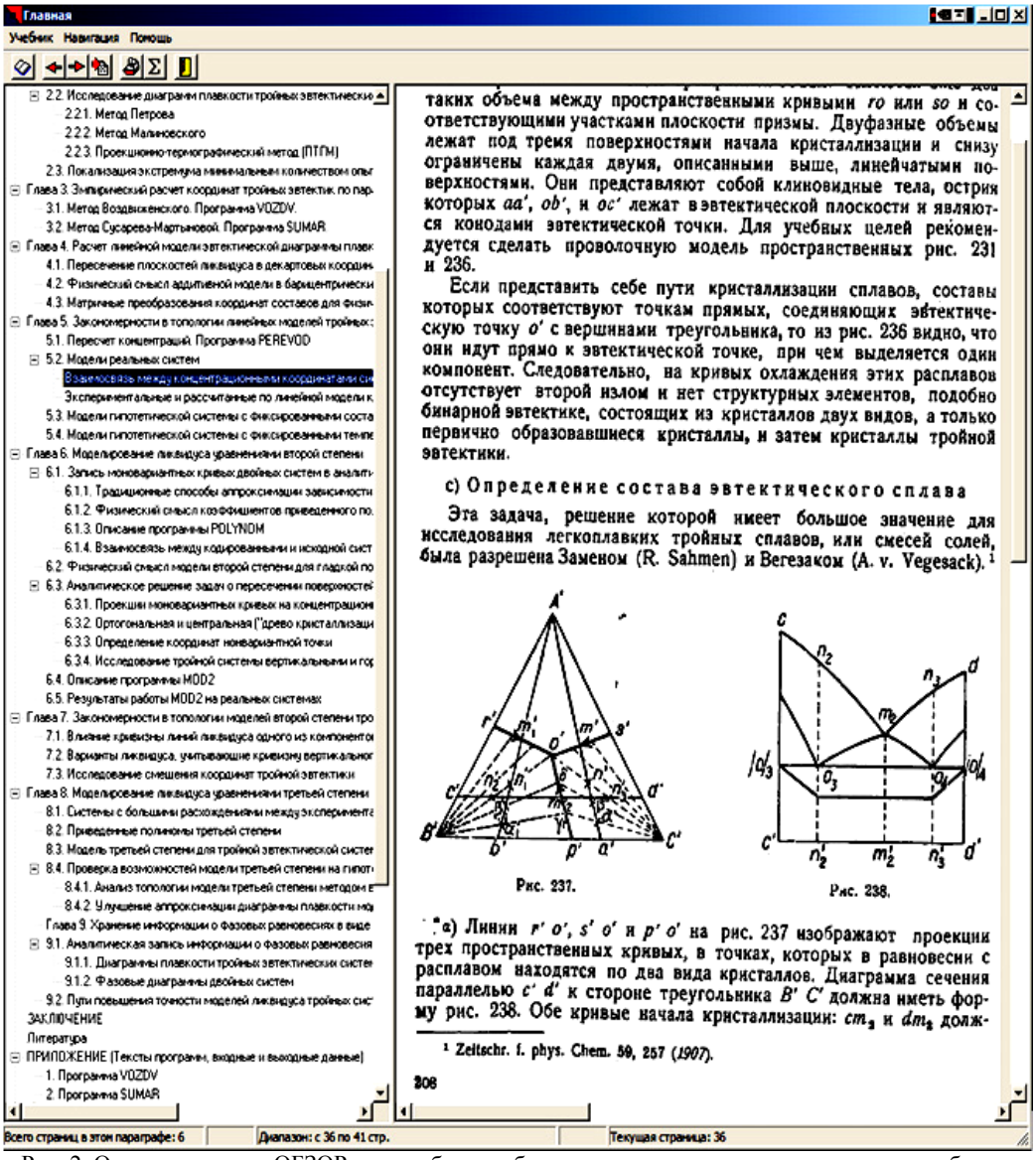


Рис. 2. Окно программы ОБЗОР для удобства работы с отсканированными страницами учебника
Fig. 2. Window of OBZOR program for the convenience of working with scanned pages of textbook

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Большинство учебников являются всего лишь конспектами. Строгими, правильно написанными конспектами, которые трудно читаются, у которых «нет души». Такие учебники надо обеспечить дружественным сопровождением – сценарием диалога. Чтобы учебник не только констатировал определенные факты, но и контролировал формирование мировоззрения. Сценарий диалога к обычному учебнику и автоматизация такого диалога могут превратить его в одухотворенный учебник.

Программа ДИАЛОГ осуществляет обучающий мониторинг процесса усвоения знаний и обеспечивает формирование таких компетентностей, которые обеспечивают выявление в анализируемом тексте ошибок и искажений. Выбор в тестовом задании правильной альтернативы превращает утверждение в истинное выражение. Подстановка неправильного ответа ведет к созданию ошибочного выражения, что свидетельствует о незнании испытуемым этого учебного материала. При этом, самое главное, студент работает с полноценным текстом и в таких обстоятельствах, когда ему надо в этот текст многократно вчитываться и логически анализировать, а оперативная реализация обратной связи обеспечивает возможность самостоятельно и успешно усвоить требуемый материал. Инновационная система обучения «Диалог с учебником», в основу которой положена идея структурирования учебных текстов, способствует переносу знаний из кратковременной памяти в долговременную.

В связи с отмечаемым в 2011 г. 350-летием добровольного вхождения Бурятии в состав Российского государства уместно процитировать бу-

рятское нравоучение: «Желая научиться любой науке, учись совместно с каким-нибудь хорошим товарищем. Этим в течение одного дня также можешь достичь всего того, что одолевал за год или за месяц». Такого же результата можно достичь при помощи образовательной технологии «Диалог с учебником», которая преобразует любой учебник в хорошего товарища, ускоряющего процесс обучения.

Благодарности. Авторы глубоко признательны Эдуарду Рафаэльевичу Насрулину за программную реализацию идеи автоматизированного диалога с образовательным контентом (программы серии «Диалог с учебником») и за разработку программы «Обозреватель» для работы с отсканированными страницами.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Мозберг Р.К.** Материаловедение. Учебн. пособие. 2-е изд. М.: Высш. шк. 1991. 448 с.;
   Mozberg R. Material science. Training. Manual. 2nd ed. M.: Vyssh. Shkola. 1991. 448 p. (in Russian).
2. **Луцик В.И., Соболев А.Е.** Сборник контрольных заданий по основным разделам курса химии: учебн. пособие. 2-е изд. Тверь. ТГТУ. 2010. 116 с.;
   Lutsyk V., Sobolev A. Collection of control tasks for the basic sections of chemistry course. Teaching. Manual. 2nd ed. Tver. TSTU. 2010. 116 p. (in Russian).
3. **Луцык В.И.** Тестирование на занятиях по химии. М. Препринт НИИ Проблем высшей школы. 1975. 37 с.;
   Lutsyk V. Testing in chemistry classes. M. Preprint of higher education problems Institute. 1975. 37 p. (in Russian).
4. **Луцык В.И.** Тестирование на занятиях по общей и неорганической химии. Киев: Вища школа, 1977. 88 с.;
   Lutsyk V. Testing sessions on general and inorganic chemistry. Kiev: Vishcha Shkola. 1977. 88 p. (in Russian).
5. **Шелинский Г. И.** Изучение основ энергетики химических реакций: пособие для учителей. М.: Просвещение. 1974. 143 с.;
   Shelinsky G.I. Learning the basics of energy of chemical reactions: A guide for teachers. M: Prosveshchenie. 1974. 143 p. (in Russian).
6. **Казанская А.С., Скобло В.А.** Расчеты химических равновесий. Сб. примеров и задач: учеб. пособие. М.: Высшая школа. 1974. 288 с.;
   Kazanskaya A.S., Skoblo V.A. Calculations of chemical equilibria. Collection of examples and tasks: M: Vishchaya Shkola. 1974. 288 p. (in Russian).
7. **Герасимов Я.И., Древинг В.П., Еремин Е.Н., Киселев А.В., Лебедев В.П., Панченков Г.М., Шлыгин А.И.** Курс физической химии. М.: Химия. 1970. Т.1. 592 с.;
   Gerasimov Ya.I., Dreving V.P., Eremin E.N., Kiselev A.V., Lebedev V.P., Panchenkov G.M., Shlygin A. Course of Physical Chemistry. M.: Khimiya. 1970. V. 1. 592 p. (in Russian).
8. **Глазов В.М.** Основы физической химии. М.: Высшая школа. 1981. 456 с.;
   Glazov V. M. Fundamentals of physical chemistry. M.: Visshaya Shkola. 1981. 456 p. (in Russian).
9. **Еремин В.В, Каргов С.И., Успенская И.А., Кузьменко Н.Е., Лунин В.В.** Основы физической химии. Теория и задачи: Учебное пособие для вузов. М: Экзамен. 2005. 480 с.;
   Eremin V.V., Kargov S.,I. Uspenskaya I.A., Kuzmenko N.E., Lunin V.V. Fundamentals of physical chemistry. Theory and tasks: A manual for higher schools. M: Examen. 2005. 480 p. (in Russian).
10. **Краснов К.С., Воробьев Н.К., Годнев И.Н., Васильева В.Н., Васильев В.П., Киселева В.Л., Белоногов К.Н., Гостикин В.П.** Физическая химия. М.: Высшая школа. 1995. Кн. 1. 512 с.;
    Krasnov K.S, Vorobiev N.K., Godnev I.N., Vasilieva V.N., Vasil'ev V.P., Kiseleva V.L., Belonogov K.N., Gostikin V.P. Physical chemistry. M.: Vysshaya Shkola. 1995. V. 1. 512 p. (in Russian).
11. **Колесников И.М., Семиохин И.А., Винокуров В.А., Колесников С.И.** Сборник задач по термодинамике физико-химических процессов.. Т 1. Теория. 488 с. Т. 2. Решение задач. 753 с. М.: Изд-во «Нефть и газ». 2007;
    Kolesnikov I.M, Semiokhin I.A, Vinokurov V.A, Kolesnikov S.I. Collection of tasks on thermodynamics of physico-chemical processes. M.: Neft i Gas. 2007.753 p. (in Russian).

Кафедра химии

УДК 54(07)

Н.М. Лисун, А.А. Сутягин

ИНТЕГРИРОВАННЫЙ ПОДХОД К ПРОЦЕССУ ОБУЧЕНИЯ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ СТУДЕНТОВ НЕХИМИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ В ПЕДАГОГИЧЕСКОМ ВУЗЕ

(Челябинский государственный педагогический университет)
e-mail: sandrey0507@mail.ru

Курс общей и неорганической химии является одной из базовых научных дисциплин, изучаемых студентами всех специальностей педагогического вуза. Его значение для методической подготовки учителей возрастает в связи с увеличением объема химического содержания в школьных курсах химии, биологии, географии. Интеграция в процесс обучения общей и неорганической химии других химических дисциплин, а также методической подготовки позволит повысить качество усвоения химического содержания курса, а также будет способствовать совершенствованию профессионального образования будущих учителей естественнонаучных дисциплин.

Ключевые слова: межпредметные связи, интеграция, содержательное обобщение, методический подход к процессу обучения неорганической химии

В современных условиях педагогические вузы стремятся готовить специалистов, обладающих высоким уровнем нравственного развития и владеющих разносторонними знаниями как в области естественных наук, так и в области психологии, педагогики, методики преподавания.

В связи с этим, в процессе совершенствования профессионально-педагогической подготовки учителей химии, биологии и географии выделяются три основные тенденции:

1) интеграция на основе укрепления междисциплинарных связей химических и биологических дисциплин;

2) совершенствование методики преподавания химических и биологических дисциплин за счет внедрения более эффективных технологий обучения и выявления наиболее значимых аспектов подготовки современного учителя (экологического, гуманитарного и т.п.);

3) внедрение методической подготовки в процесс изучения специальных научных дисциплин, что позволит сделать химическую подготовку будущих учителей целостным и непрерывным процессом.

В настоящий момент наука не может предложить достаточное количество разнообразных подходов к интеграции специальных научных дисциплин, а также методического компонента в целостный процесс изучения специальных научных дисциплин. Проблема поиска этого механизма решается на кафедре химии и методики преподавания химии Челябинского государственного педагогического университета.

Курс общей и неорганической химии является одной из базовых научных дисциплин, изучаемых студентами всех специальностей педагогического вуза. Его значение для методической подготовки учителей возрастает в связи с увеличением объема химического содержания в школьных курсах химии, биологии, географии.

Интеграция в процесс обучения общей и неорганической химии других химических дисциплин, а также методической подготовки позволит повысить качество усвоения химического содержания курса, а также будет способствовать совершенствованию профессионального образования будущих учителей естественнонаучных дисциплин.

Условия интеграции заключаются в преобразовании структуры содержания курса на основе принципа содержательного обобщения; направленности обучения научной дисциплине на развитие профессиональных интересов, потребностей и мотивов студентов; осознании структуры учебной деятельности ученика и профессиональной деятельности учителя при работе с химическим содержанием [1, 3]. В основе методического подхода к реализации принципа содержательного обобщения, в системе содержания курса общей неорганической химии лежит анализ каждого химического понятия на эволюционном, структурно-функциональном, биохимическом и экологическом уровне. Такой подход к процессу обучения общей и неорганической химии, сочетающий специально-научную и методическую подготовку студентов, может быть положен в основу методических систем профессионально направленного изучения других научных дисциплин.

Интеграция в курс неорганической химии содержательных элементов биологической химии можно рассматривать, с одной стороны, как про-

педевтику курса биологической химии, с другой стороны как условие реализации принципа содержательного обобщения. Знание неорганических реакций помогает в рассмотрении и анализе биохимических процессов, знание структуры, стереохимии и электронной конфигурации комплексов, изобретенных природой, стимулирует поиск новых неорганических соединений, с помощью которых можно моделировать биологические процессы, проверять наши предположения об их природе и расширять знания о биологической роли металлов.

Так, характеризуя биологическую роль элементов-органогенов необходимо акцентировать внимание на том, что например водород, как обязательный компонент всех организмов, входит в состав не только органических соединений, неорганических соединений и воды, но и может участвовать в метаболических процессах в атомарном виде (реакции гидрирования и дегидрирования). Особую биологическую роль играют ионы гидроксония (максимальная концентрация в желудочном соке).

Особую роль следует обратить на способность водорода образовывать с кислородом помимо воды пероксид водорода. В природе пероксид водорода образуется в процессе окисления молекулярным кислородом различных органических веществ, протекающего по свободнорадикальному механизму. Необходимо познакомить студентов с различными формами кислородсодержащих радикалов, образующихся при разложении пероксида, и являющихся токсичными и пагубно влияющими на живой организм: гидропероксидный и гидроксидный радикалы, супероксидный анион-радикал. Важно отметить изменение окислительной способности активных форм кислорода в этом ряду радикалов.

Знакомство с активными формами кислорода позволяет в дальнейшем глубже понять биологическое значение ионов *d*-элементов в низших степенях окисления и раскрыть сущность цепных реакций окисления – восстановления, протекающих в организме, в том числе, в курсе биологической химии на примере пероксидного окисления липидов, снабжающего организм энергией [4].

При изучении темы «Химическая связь» наибольшее внимание акцентируется на изучении ковалентной и ионной связи. Между тем, для дальнейшего изучения биологических процессов, протекающих в живых организмах и в окружающей среде, следует уделить достаточное внимание вопросам образования водородной связи, межмолекулярных взаимодействий (силы Ван-дер-Ваальса, Лондона и т.д.). Эти взаимодействия играют важнейшую роль при формировании структуры биологически активных систем, в молекулярном и ионном транспорте, образовании сложных клатратных структур в окружающей среде [2].

Кроме того, большое внимание следует уделить вопросам кристаллической структуры вещества и ее влиянию на свойства систем, что особенно связано с углубленным изучением студентами – географами курса минералогии и геологии, где они близко сталкиваются с многообразием кристаллических структур в природных объектах.

При изучении темы «Растворы» большое внимание нужно уделить изучению буферных систем, необходимых для нормальной жизнедеятельности организмов. Любая природная среда (водоем, почва, живой организм) представляют собой буферную систему, обеспечивающую постоянство условий существования и снижающую негативное воздействие на нее внешних факторов. Рассмотрение вопросов буферных систем позволит обеспечить реализацию внутрипредметных связей неорганической химии с такими специальными дисциплинами, как аналитическая, физическая, биологическая химия и химия окружающей среды.

При организации деятельностного подхода к изучению неорганической химии в педагогическом вузе помимо заданий, непосредственно направленных на отработку основных закономерностей и понятий неорганической химии, целесообразно использовать задания методического характера. Введение в учебный курс дисциплины подобных задач позволит не только повысить теоретические знания студента, но и осуществить интеграцию неорганической химии с методикой преподавания естественнонаучных дисциплин и будет способствовать совершенствованию профессионального образования будущих учителей.

При конкретизации и закреплении теоретического материала необходимо использовать задания обобщающего характера, позволяющие не только интегрировать и систематизировать вопросы неорганической химии, но и реализовать методический подход к интерпретации изучаемого материала. Такие задачи должны требовать от студента не только фактического знания материала, но и развивать способности к аналитическому мышлению, способности интерпретации химических закономерностей с разных позиций и подходов. Например, при изучении строения и свойств химических соединений студент должен уметь: а) воспроизводить информацию; б) сравнивать; в) применять имеющиеся теоретические знания для решения конкретных вопросов, в том числе практической направленности; г) раскрывать причинно-следственные связи.

При решении химических задач обязательно необходимо ознакомить студентов с различными единицами измерений, применяемыми на практике. При этом нужно уделить определенное внимание не только современным единицам, но также тем размерностям, которые применялись ранее. Это связано с тем, что большой объем справочной литературы, используемой в практике работы, содержит именно устаревшие единицы измерения, что вызывает необходимость владения навыками перевода одних величин в другие.

Кроме того, несмотря на нехимическую направленность, при изучении курса «Неорганическая химия» студенты должны уметь обосновать вопросы для подготовки к зачету по различным темам курса, составлять и обосновывать эталонные ответы на экзаменационные вопросы, составлять задачи по химии, интегрированные по содержанию с основной специальностью.

Система заданий методического характера позволяет одновременно с усвоением химического содержания развивать методические умения студентов. Эта методика может быть использована как для подготовки студентов педагогических вузов, так и для совершенствования методических умений учителей естественнонаучных дисциплин в системе повышения квалификации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Александрова Е.В.** Система методической подготовки студентов педагогического вуза в процессе изучения курса биохимии. Дис. …к.п.н. .Москва. 2006. 186 с.;
   Alexandrova E. V. The system of methodical training of pedagogical universities students in the biochemistry study course. Cadidate dissertation for pedagogical science. M. 2006. 186 p. (in Russian).
2. **ЕгоровА.С., Иванченко Н.М., Шацкий К.П.** Химия внутри нас. Введение в бионеорганическую и биоорганическую химию. Ростов-на-Дону: Феникс. 2001. 180 с.;
   Egorov A.S., Ivanchenko N.M., Shatskiy K.P. Chemistry within us. Introduction to Bioinorganic and Bioorganic Chemistry. Rostov-on-Don: Pheniks. 2001. 180 p. (in Russian).
3. **Зайцев М.А.** Системный подход к построению курса общей химии с основами геохимии и биохимии для студентов педагогических вузов. Дис … к.п.н. Москва. 1996. 334 с.;
   Zaitsev M. Systematic approach to building a course in general chemistry with the basics of geochemistry and biochemistry for students of pedagogical universities. Cadidate dissertation for pedagogical science. M. 1996. 334 p (in Russian).
4. **Фримантл М.** Химия в действии. М.: Мир. 1991. 2 тома. 400 с.;
   Fremantle M. Chemistry in action. M.: Mir. 1991. 2 vols. 400 p. (in Russian).

УДК 546:930.24

Е.В. Румянцев, С.П. Макарова, А.Г. Захаров

КАФЕДРА НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ: С 1918 ДО НАШИХ ДНЕЙ… РОЛЬ Г.А. КРЕСТОВА В СТАНОВЛЕНИИ И РАЗВИТИИ КАФЕДРЫ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: evr@isuct.ru; makarova@isuct.ru

Посвящается истории становления и развития
одной из базовых кафедр ИХТИ–ИГХТА–ИГХТУ
и 80-летию со дня рождения
члена-корреспондента РАН Г.А. Крестова

В работе предпринята попытка систематизации исторических данных о становлении и пути развития кафедры неорганической химии Ивановского химико-технологического института, ныне – Ивановского государственного химико-технологического университета. Архивные материалы и первоисточники позволили восстановить правильную последовательность событий, исторических дат, имен и пр. Отмечается роль личности Г.А. Крестова в развитии кафедры в историческом аспекте. Представлены современный облик кафедры и ее миссия.

Ключевые слова: кафедра, неорганическая химия, история, Г.А. Крестов, роль личности

Кафедра неорганической химии берет свое начало с 1918 г. – года, когда на базе Рижского политехнического института был образован Иваново-Вознесенский политехнический институт (декрет Совета народных комиссаров от 6 августа 1918 г.). Химический факультет ИВПИ, осуществляющий подготовку инженеров-химиков для обслуживания химических производств того времени, к 1921 г. объединял в своем составе 11 кафедр, в том числе кафедру общей химии [1]. Любопытно отметить, что сведения о первоначальном названии кафедры весьма противоречивы. По данным авторов [2–4] первое название – кафедра неорганической химии. Но анализ архивных документов показывает, что первоначально кафедра имела название – кафедра общей химии. Это же название фигурирует во всех архивных документах, вплоть до 1930 г. По нашему мнению, такое рассогласование возникло вследствие интерпретации структуры ИВПИ авторами последующих исторических очерков из-за неверной трактовки названий кафедр и соответствующих им лабораторий как различных структурных подразделений института. Осенью 1921 г. происходит разделение кафедры на две: кафедра общей химии на Химическом факультете (заведующий – проф. Н.П. Песков) и кафедра химии на Сельскохозяйственном, Механическом и Строительном факультетах (заведующий – проф. И.И. Заславский) [2]. Первыми сотрудниками кафедры были: Н.П. Песков (заведующий кафедрой с 1920 г.), И.И. Заславский (заведующий лабораторией), А.В. Титов (преподаватель), В.А. Морозов (ассистент), Ф.М. Жук (лекционный сотрудник) [2].

Николай Петрович Песков (06.01.1880–15.06.1940) – знаменитый советский физикохимик, основатель ряда направлений в коллоидной науке. Николай Петрович разрабатывал практические аспекты коллоидной химии (крашение, дубление, проклейка и др.). Автор известной монографии «Коллоиды» (1925 г.) и «Физико-химические основы коллоидной науки» (1934 г.), излагающей основные представления теории коллоидных систем [3]. С 1922 по 1923 гг. был деканом Химического факультета ИВПИ, потом – проректором по учебной части, затем снова деканом. Н.П. Песков возглавлял правление Иваново-Вознесенского отделения ВХО им Д.И. Менделеева и был редактором «Известий ИВПИ» [1, 3].

С осени 1918 г. по осень 1921 г. лекции по неорганической химии читал проф. И.И. Заславский. Ему помогали лекционный ассистент, инженер В.А. Морозов и лекционный сотрудник Ф.М. Жук. Лекции по неорганической химии читались с использованием демонстрационного эксперимента. Для этих целей был создан кабинет при кафедре, в котором было собрано оборудование бывшего Рижского политехнического института. Любопытно отметить, что в сборнике [2] от 1928 г. говорится о недостаточности оборудования кабинета, необходимости его оснащения электрооборудованием, наглядными таблицами и диаграммами, реактивами, приборами и пр.

Отдельными подразделениями Института в то время являлись лаборатории, в которых проводились практические и лабораторные занятия, осуществлялась научная работа. Одной из десяти лабораторий Химического факультета в то время была лаборатория общей химии. Лабораторией заведовали [2]: И.И. Заславский (1919–1920 гг.), Е.А. Шилов (1920–1921 гг.). Е.А. Шилов – знаменитый советский химик-органик, академик АН УССР, член-корреспондент АН УССР [1]. С 1921 г. лабораторией руководил Я.К. Сыркин, затем ставший профессором и заведующим кафедрой физической химии ИВПИ [2]. Я.К. Сыркин – советский физико-химик, академик АН СССР, заведующий кафедрой физической химии Московского института тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, заведующий лабораторией строения молекул Физико-химического института им. Л.Я. Карпова. [1].

В лаборатории студенты знакомились с основными веществами, реакциями и закономерностями в неорганической химии. Оборудование лаборатории по состоянию на 1928 г. измерялось в сумме 4180 рублей. В том же сборнике [2] указывается на необходимость пополнения лаборатории оборудованием.

В этот период научно-исследовательская работа на кафедре велась с учетом потребностей промышленности. Сотрудники активно участвовали в научных съездах и конференциях. Н.П. Песков и И.И. Заславский в 1921 г. выступают с докладами на Съезде Российской ассоциации физиков в Киеве. Они же принимают участие в работе III Менделеевского съезда («Первая большая встреча естествоиспытателей Советской России»), проходившего в Санкт-Петербурге (бывшем Петрограде) с 25 мая по 1 июня 1922 г. [1, 5].

Рис. 1. Учебные лабораторные занятия на кафедре в 1930-х гг
Fig. 1. Learning Labs at the Department in 1930s

После ухода Н.П. Пескова в 1927 г. должность профессора по кафедре становится вакантной. Ее занимает профессор И.И. Заславский и возглавляет кафедру до 1954 г. В этот период из ИВПИ (1930 г.) образованы четыре самостоятельных института – Химико-технологический, Текстильный, Энергетический и Сельскохозяйственный (совместный приказ Наркомпроса РСФСР от 13.05.1930 г. № 255 и ВСНХ СССР от 17.05.1930 г. № 1374) [1]. Таким образом, 1 июня 1930 г. – дата рождения самостоятельного Ивановского химико-технологического института, до 1936 г. находив-

шегося в подчинении Народного комиссариата тяжелой промышленности (НКТП). К 1939 г. в ИХТИ работали 18 самостоятельных кафедр и все студенты изучали неорганическую химию [4].

Иван Иванович Заславский (1.11.1880 – 30.03.1973) – выпускник химического отделения Рижского Политехнического Института, работал в ИВПИ с 1918 г. сначала в должности инженера-технолога (младшего ассистента) при кафедре общей химической технологии волокнистых веществ, а с 1919 г. – старшим ассистентом в лаборатории общей химии. В этом же году стал доцентом кафедры общей химии. В 1924–1925 гг. был деканом Химического факультета. С 1923 г. – заведующий лабораторией аналитики на сельскохозяйственном факультете. В 1925 г. утвержден в звании профессора на кафедре минеральной химии Физико-математического факультета Среднеазиатского Государственного Университета (г. Ташкент). В 1937 г. утвержден в ученой степени доктора химических наук без защиты диссертации. В 1947 г. он избран депутатом Городского Совета г. Иваново. В 1948 г. удостоен почетного звания «Заслуженный деятель науки РСФСР» – первый ученый в ИХТИ, удостоенный такого высокого звания. Профессор И.И. Заславский развивал широкий круг работ в области волюмометрии неорганических систем. Полученные данные использованы в ряде справочных изданий [1].

Рис. 2. Студенты в лаборатории кафедры в 1940-х гг
Fig. 2. Students in the laboratory of Department in the 1940s

В период Великой Отечественной войны кафедра, как и весь институт, не прерывала своей деятельности и продолжала готовить будущих инженеров. Сотрудники кафедры во время войны: В.Д. Старостина, А.А. Асташева, Е.А. Кедрина, В.П. Цветкова, П.Н. Самарский [5]. На кафедре ярко проявлялась атмосфера преданности науке и творчеству, что давало возможность в труднейших условиях выполнять не только учебную, но и научную работу. Методическая работа кафедры не ограничивалась поисками новых, более совершенных форм организации учебной и воспитательной работы, ее сотрудники создали ряд методических пособий для занятий со студентами и в помощь учителям и школьникам (1952–1954 гг.), которые в последующие годы неоднократно перерабатывались и переиздавались.

Лабораторный практикум того времени включал несколько лабораторных работ: работа со стеклом («Разрезание стеклянных трубок и палок малого диаметра», «получение тройников» и т.п.), определение молекулярного веса газа, определение эквивалентов металлов, определение чистоты вещества, работы с растворами (приготовление растворов, диффузия в растворах, осмос, растворимость и др.), а также получение и изучение свойств элементов и их соединений [6].

27 декабря 1945 г. на кафедру в должности ассистента был зачислен Константин Борисович Яцимирский (по совместительству – заведующий

научно-исследовательским сектором ИХТИ), в октябре 1947 г. он был утвержден ВАК в ученом звании доцента, а 3 июля 1948 г. избран ученым советом ИХТИ на должность профессора и заведующего кафедрой аналитической химии. Константин Борисович трудился в ИХТИ 16 лет (1946–1962 гг.) и сделал очень много в области учебной, методической, научной и общественной работы. В первую очередь, К.Б. Яцимирский – основатель научной школы в области биокоординационной химии – нового тогда направления, он проводил работы по определению полных термодинамических характеристик реакций комплексообразования разных металлов с лигандами различной структуры, в том числе аминокислотами, комплексонами и др. В 1956 г. ученый предложил довольно универсальный способ определения констант устойчивости, который вошел в научную литературу под названием «метод Яцимирского». В 1961 г. К.Б. Яцимирский выбран членом-корреспондентом АН УССР и заведующим отделом химии комплексных соединений Института общей и неорганической химии АН УССР. После чего он переехал в Киев, работал в Киевском государственном университете им. Т. Г. Шевченко. Являлся директором Института физической химии им. Л.В. Писаржевского АН УССР [1].

В период с 1954 по 1959 гг. обязанности заведующего кафедрой исполняет доцент А.А. Асташева.

Анна Александровна Асташева (1903 – 1989) – после окончания школы училась в педагогическом институте, а в 1923 г. стала студенткой ИВПИ. После окончания ИВПИ в 1930 г. поступила в аспирантуру к проф. И.И. Заславскому. Работала ассистентом на кафедре неорганической химии, в 1939 г. защитила кандидатскую диссертацию. В 1942 г. утверждена в ученом звании доцента по кафедре неорганической химии. В 1943 г. награждена Орденом «Знак почета», а 1946 г. – «За доблестный труд в ВОВ».

В 1959–1963 гг. кафедрой руководил известный специалист в области физической химии растворов доктор химических наук, профессор И.Л. Крупаткин.

Илья Львович Крупаткин (д.р. 01.10.1915, дата смерти неизвестна) – с 1957 г. работал в ИХТИ в должности доцента на кафедре неорганической химии. С 1958 по 1959 гг. работал старшим редактором журнала «Известия Высших учебных заведений. Химия и химическая технология», с 1959 по 1963 гг. исполнял обязанности заведующего кафедрой неорганической химии. В 1965 г. защитил докторскую диссертацию на тему «Закономерности равновесий между жидкими фазами». Затем заведовал кафедрой неорганической и аналитической химии в Калининском политехническом институте (ныне Тверской государственный технический университет) до 1985 г. Автор 54 печатных работ, в том числе учебных пособий («Понятие о скрытнорасслаивающемся состоянии растворов», 1980 г.; «Равновесия между тремя жидкими фазами в трехкомпонентных системах», 1981 г. [1]).

В это время на кафедре проводится работа по активизации научно-исследовательской деятельности сотрудников кафедры, организуется студенческий научный кружок, оказывается педагогическая помощь учителям химии.

Путь, пройденный кафедрой, был не из легких: трудности организационного периода сменялись проблемами военного, а затем послевоенного времени, разноплановым реформированием школьного и вузовского образования. Однако, благодаря усилиям всего коллектива, деятельность кафедры всегда отличалась неуклонным повышением качества учебно-методической работы, ростом диапазона и глубины научных исследований, а также квалификации сотрудников.

С 1963 по 1994 гг. кафедру возглавляет профессор (до 1966 г. – доцент) Г.А. Крестов.

Геннадий Алексеевич Крестов (10.10.1931– 01.05.1994) – член-корреспондент РАН, академик Международной и Российской инженерной академии наук, лауреат Государственной премии СССР, заслуженный деятель науки РСФСР, доктор химических наук, профессор. Он подготовил 16 докторов и 122 кандидата наук. После окончания ИХТИ (кафедра «Технология неорганических веществ») в 1955 поступил в аспирантуру на кафедру аналитической химии. С 1960 г. начал работу на кафедре неорганической химии, сначала ассистентом, а затем – доцентом. С 1963 г. возглавил кафедру неорганической химии и оставался бессменным заведующим кафедрой неорганической химии более 30 лет, до конца своей жизни [1].

В период Г.А. Крестова коллектив кафедры достиг, пожалуй, самых больших успехов. Происходит значительное расширение кафедры – с 4 человек в 1930 г. до 32 – в 1966 г. Кафедра располагает учебными лабораториями, в которых ежегодно проходят практикум по общей и неорганической химии свыше 1000 студентов. Созданы научно-исследовательские лаборатории. Стоимость установленного учебного и научного оборудования кафедры заметно растет [4]:

Год	1928	1958	1967
Стоимость, руб.	4180	14300	54687

С 1965 г. кафедра обеспечивает преподавание курса общей химии на механическом факультете ИХТИ.

Только в период с 1962 по 1968 гг. сотрудники кафедры опубликовали свыше 100 работ, выполнено несколько хоздоговорных работ, создано несколько новых типов микрокалориметров с автоматической записью первичных экспериментальных данных.

К 1967 г. на кафедре подготовлено 4 доктора и 15 кандидатов наук [4].

На кафедре проводилась научно-исследовательская работа по единой теме: «Термодинамика и строение растворов», которая включала три направления:

- термодинамика и строение растворов электролитов;
- термодинамика и строение растворов неэлектролитов;
- исследование физико-химических свойств красящих веществ.

Особого внимания заслуживают работы в области химии неводных растворов, получившие высокую оценку руководства Академии наук СССР. В 1978 г. Г.А. Крестовым был организован визит президента АН СССР академика А.П. Александрова, академиков Н.М. Жаворонкова и Н.М. Эмануэля в Иваново с целью их ознакомления с работами ивановских ученых.

Под руководством Г.А. Крестова получает существенное ускорение развитие фундаментальных исследований по приоритетным направлениям химической науки. Укрепляются существующие и налаживаются новые связи с ведущими научно-образовательными центрами страны. Результаты исследований, проводимых на кафедре, докладывались на всесоюзных и международных конференциях (СССР, Польша, США, Австрия, Франция, Швеция и др.). Кафедра организовала и провела 5 всесоюзных и 1 международную конференцию [4]. В 1974 г. заключается договор о научном сотрудничестве с Лодзинским университетом. В 1978 г. сотрудники кафедры неорганической химии организовали и провели II Советско-польский симпозиум «Термодинамика и электрохимия растворов». Внутри и вокруг кафедры неорганической химии крепла и мужала научная школа растворов. Прочные научные связи устанавливаются между ивановской школой «растворщиков» и научными школами гг. Москвы, Санкт-Петербурга, Нижнего Новгорода, Харькова, Киева, Новосибирска, Красноярска, Алма-Аты, Каунаса и др. Неординарность мышления и взглядов на проблемы изучения растворов привлекает к Г.А. Крестову многих последователей идей Д.И. Менделеева: Н.С. Курнакова, И.А. Каблукова, В.А. Кистяковского, А.Н. Фрумкина, Н.А. Измайлова, А.А. Гринберга и И.И. Черняева.

Рис. 3. Профессор Г.А. Крестов и академик Академии Наук Татарстана, доктор химических наук Н.С. Ахметов–автор многих учебников и пособий по неорганической химии.
Fig. 3. Professor G. Krestov and academician of the Academy of Sciences of Tatarstan, Doctor of Chemical Sciences N. Akhmetov – the author of many books and textbooks on inorganic chemistry.

В 1977 г. коллектив кафедры провел большую организационную и техническую работу по перемещению в новый лабораторный корпус, не останавливая при этом учебный процесс и научные исследования. В это время существенно улучшаются условия работы кафедры и занятий студентов, лаборатории оснащают новейшим оборудованием, стоимость которого в 9,6 раза превышает стоимость его в 1968 г. Увеличилась доля экспериментальной научной работы, началось периодическое издание научных трудов кафедры. Новые учебные лаборатории позволяют одновременно принять 3 академические группы студентов [4].

По состоянию на 1980 г. [4] на кафедре работают 21 человек: 1 профессор, 12 доцентов, 6 старших преподавателей, 2 ассистента. В проблемной лаборатории при кафедре работают 31 сотрудник, среди них – 3 старших научных сотрудника (кандидаты наук), 15 младших научных сотрудников, 2 старших инженера и 3 инженера. 3 сотрудника заняты на хоздоговорной теме. В период с 1970 по 1980 гг. на кафедре подготовлено 3 доктора и 49 кандидатов наук.

Благодаря усилиям сплоченного коллектива кафедра стала кузницей научно-педагогических кадров высшей квалификации для других вузов г. Иваново и созданного в 1981 г. Отдела химии неводных растворов АН СССР, преобразованного затем в Институт химии неводных растворов АН

СССР, а в 1998 г. решением Президиума РАН переименован в Институт химии растворов РАН. Ведущими сотрудниками ИХР РАН стали бывшие преподаватели и сотрудники кафедры. В 2011 г., в год 80-летия Г.А. Крестова, Институт химии растворов начал гордо носить его имя.

По инициативе Г.А. Крестова с 1990 г. кафедра приступила к подготовке специалистов по специальности «Химия». Для обеспечения и расширения материально-технической базы учебного процесса, а также для привлечения к участию в учебном процессе ведущих ученых ИХР РАН в феврале 1992 г. в академическом институте открывается филиал кафедры неорганической химии. Следующим этапом интеграции высшего образования и академической науки стало создание Ивановского отделения Высшего химического колледжа РАН, в рамках которого осуществляется многоуровневая подготовка по направлению «Химия». В соответствии с указами Президента РФ «О доктрине развития российской науки» и «О государственной поддержке интеграции высшего образования и фундаментальной науки» для повышения уровня фундаментального высшего образования, целевой индивидуальной подготовки специалистов в области теоретической и экспериментальной химии, осуществления и совершенствования новых форм непрерывного химического образования совместным приказом ИГХТУ и ИХНР РАН в 1996 г. был организован учебно-научный комплекс «Теоретическая и экспериментальная химия» (затем, в 2006 г. реорганизован в Научно-образовательный центр «Теоретическая и экспериментальная химия»), в который вошли кафедры общехимического профиля, в том числе и кафедра неорганической химии с ее филиалом, ИО ВХК РАН, подразделения ИХР РАН, а также подразделения довузовской подготовки и Химический лицей при ИГХТУ [1].

Успехи и достижения любого коллектива, особенно в условиях реформирования, возможны при соблюдении общечеловеческих ценностей и главных жизненных принципов. В первую очередь, это сохранение и приумножение достижений предыдущих поколений, преемственность, профессионализм, научная добросовестность, ответственность за порученное дело, товарищеская взаимопомощь и уважение, память об учителях и благодарность им за все сделанное. Все эти принципы были использованы Геннадием Алексеевичем Крестовым для организации и развития кафедры неорганической химии, Ивановского химико-технологического института (ныне – Ивановского государственного химико-технологического университета), Института химии неводных растворов АН СССР (ныне – Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН), Ивановского отделения Высшего химического колледжа РАН.

Благодаря научной щедрости и широте натуры Г.А. Крестова, были распахнуты двери в науку для талантливой молодежи. Именно им – студентам, своим ученикам и сподвижникам Геннадий Алексеевич отдавал всю свою энергию и жизнь. Более 100 его учеников стали кандидатами, а 17 – докторами наук. Результаты исследований, выполненных при участии Г.А. Крестова, нашли отражение в более чем 1000 научных статьях, он – автор 19 монографий и учебных пособий. Учебное пособие Г.А. Крестова «Теоретические основы неорганической химии» [7] и сейчас является одной из главных книг для студентов, изучающих неорганическую химию. Под редакцией Г.А. Крестова издано учебное пособие «Руководство к выполнению практических работ по общей и неорганической химии».

С твердой уверенностью можно говорить об «эпохе» Г.А. Крестова в жизни кафедры, института, университета. В этот период был заложен твердый фундамент развития современных научных направлений, химического и химико-технологического образования.

После смерти Геннадия Алексеевича кафедрой заведовал В.А. Кобенин.

Владимир Алексеевич Кобенин (29.12.1940 – 28.07.2004) – с 1966 по 1972 гг. работал ассистентом кафедры неорганической химии. В 1971 г. защитил кандидатскую диссертацию. Был членом Совета по защите кандидатских диссертаций, членом экспертной комиссии, членом редколлегии сборника «Термодинамика и строение растворов», членом Президиума областного правления ВХО им. Д.И. Менделеева. После защиты докторской диссертации утвержден в звании профессора на кафедре неорганической химии. Являлся руководителем научного направления «Природа растворителя в сольватотермодинамических и структурных эффектах в растворах». В числе его учеников 7 кандидатов наук.

В настоящее время кафедру возглавляет **Анатолий Георгиевич Захаров** – доктор химических наук**,** профессор**,** лауреат премии Правительства РФ в области науки и техники, заслуженный деятель науки РФ.

По состоянию на 2012 г. на кафедре работает 6 докторов наук, 15 кандидатов наук (преподаватели) и 2 доктора и 2 кандидата наук в проблемной лаборатории. В настоящее время миссия кафедры состоит в создании единой научно-образовательной среды, ориентированной на подготовку высококвалифицированного специалиста,

конкурентоспособного на рынке труда, компетентного, ответственного, свободно владеющего своей профессией и ориентированного в смежных областях деятельности, способного к эффективной работе на уровне мировых стандартов, готового к постоянному профессиональному росту, социальной и профессиональной мобильности; удовлетворение потребностей личности в получении соответствующего образования. Более подробно миссию кафедры неорганической химии отражают следующие ключевые позиции: 1) удовлетворение потребностей университета в подготовке высококвалифицированных специалистов через увеличение интеллектуальной и личностной ценности учащихся, студентов и аспирантов (соискателей) кафедры; 2) содействие формированию новых, высокоэффективных образовательных моделей в области химии, химической технологии, естествознания в целом; 3) формирование условий, обеспечивающих наиболее полное раскрытие способностей каждого сотрудника кафедры, проявление в каждой личности ее лучших качеств, стимулирование индивидуального и совместного научно-образовательного творчества.

Современный облик кафедры составляют: 1) курсы «Общая и неорганическая химия», «Химия» для студентов большинства направлений ИГХТУ; 2) направление «Химия», профиль «Неорганическая химия и химия координационных соединений» в бакалавриате и магистерская программа «Неорганическая химия»; 3) собственная лекционная аудитория; 4) 4 современные учебно-исследовательские лаборатории; 5) 6 научно-исследовательских лабораторий; 6) лаборатории Института макрогетероциклов и Института термодинамики и кинетики химических реакций; 7) 2 студенческие научно-исследовательские лаборатории; 8) основные научные направления – координационная и супрамолекулярная химия, химия растворов; 9) научный и научно-методический семинар; 10) 100%-ая остепененность профессорско-преподавательского состава и научных сотрудников; 11) Химический лицей и Химическая школа старшеклассников; 12) Летняя школа юных химиков.

С 2011 г. кафедра перешла на подготовку бакалавров и магистров по профилю «Неорганическая химия и химия координационных соединений» и магистерской программе «Неорганическая химия» в соответствии с ФГОСами 3-го поколения по направлению «Химия». Как и прежде, научная работа составляет важнейшую часть учебного плана и является одним из приоритетов при подготовке химиков-исследователей высшего уровня. Кафедра проводит передовые междисциплинарные исследования в области современной неорганической, координационной, супрамолекулярной химии, химии растворов, неорганического материаловедения, в том числе направленных на получение новых классов функциональных наноматериалов. Профессорско-преподавательский состав кафедры активно ведет научные исследования, связанные с изучением фундаментальных проблем химической науки. За последние 5 лет были выполнены исследования по теме «Изучение кислотно-основных, окислительно-восстановительных и координационных взаимодействий биологически активных веществ в жидкофазных системах». Выполнен и выполняется ряд крупных проектов, финансируемых РФФИ, ФЦП «Кадры», АВЦП «Развитие научного потенциала высшей школы» и др. Кафедра использует современное, уникальное оборудование Центра коллективного пользования. В научной работе используются атомно-силовая микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, все виды спектроскопии и др. На кафедре работает аспирантура и докторантура. Около 60 % выпускников продолжают обучение в аспирантуре, защищают кандидатские диссертации. Многие из них – сотрудники российских и зарубежных научно-образовательных центров.

В 2011 г. кафедра явилась инициатором и организатором Всероссийского совещания заведующих кафедрами неорганической химии [8], что подтверждает высокий научно-методический уровень преподаваемых на кафедре дисциплин и потенциал ее профессорско-преподавательского состава.

Такова история кафедры неорганической химии ИХТИ–ИГХТА–ИГХТУ с момента ее образования и до 2012 г. Необходимость краткого изложения не позволила раскрыть более подробно заслуги каждого сотрудника кафедры, а лишь представить ее как слаженный и целеустремленный коллектив, действия которого направлялись здравой и передовой идеей, а в течение трех десятилетий советского периода – во многом благодаря личности Г.А. Крестова. Даже по истечении длительного времени результат работы Г.А. Крестова виден каждый день, и современный облик кафедры – это, прежде всего заслуга его яркого таланта.

ЛИТЕРАТУРА

1. Из «Золотого фонда» ИГХТУ. Вып. 1. Иваново. ИГХТУ. 2005. 131 с.;
   From «Gold fund» of ISUCT. № 1. Ivanovo. ISUCT. 2005. 131 p. (in Russian).
2. Известия Иваново-Вознесенского политехнического института им. М.Ф. Фрунзе. Т. XIII. 1928;

Izv. of Ivanovo-Vosnessensk Polythecnic Institute. V. XIII. 1928 (in Russian).
3. Успехи химии. Т. XIX. Вып. 5. 1950. С. 639–640;
Usp. Khim. V. XIX. N 5. 1950. P. 639–640 (in Russian).
4. «ИГХТУ за 50 лет (1930-1980)». Под ред. Г.А. Крестова. Иваново. 1980. 180 с.;
«ISUCT for 50 years (1930-1980)». Edited by G.A. Krestov. Ivanovo. 1980. 180 p. (in Russian).
5. «Ивановский государственный химико-технологический университет за 80 лет (1918-1998)»;
«ISUCT for 80 years (1918-1998)». Edited by O.I. Koifman. Ivanovo. 1998. 180 p. (in Russian).
6. Сборник лабораторных работ по неорганической химии. Иваново. ИХТИ. 1952. 39 с.;
Compilation of inorganic chemistry lab. Ivanovo. IKhTI. 1952. 39 p. (in Russian).
7. **Захаров А.Г., Румянцев Е.В., Ганюшкина В.В.** Крестов Г.А.: библиограф. указ. / Под общ. ред. О.И. Койфмана. Иваново. ИГХТУ. 2011. 196 с.;
Zakharov A., Rumyantsev E., Ganyushkina V. Krestov G.A.: a Bibliography / General ed. by O. Koifman. Ivanovo. ISUCT, 2011. 196 p. (in Russian).
8. Тезисы докладов Всероссийского совещания заведующих кафедрами неорганической химии. посвященного 80-летию со дня рождения члена-корреспондента РАН Г.А. Крестова. Иваново. ИГХТУ. 2011. 86 с.;
Abstracts of the All-Russian Meeting of Inorganic Chemistry Departments Heads dedicated to the 80thanniversary of Corresponding Member of RAS G. A. Krestov. Ivanovo. ISUCT. 2011. 86 p. (in Russian).

Кафедра неорганической химии

Е.В. Румянцев, А.Г. Захаров

ВСЕРОССИЙСКОЕ СОВЕЩАНИЕ ЗАВЕДУЮЩИХ КАФЕДРАМИ НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

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

С 12 по 14 октября 2011 года в г. Иваново, на базе Ивановского государственного химико-технологического университета, состоялось Всероссийское совещание заведующих кафедрами неорганической химии. Совещание было организовано Ивановским государственным химико-технологическим университетом при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации, Совета по химии Учебно-методического объединения по классическому университетскому образованию (председатель – академик В.В. Лунин), Учебно-методического объединения по химико-технологическому образованию (председатель – академик П.Д. Саркисов), Научного совета по неорганической химии Российской академии наук (председатель – академик Н.Т. Кузнецов). Оргкомитет Совещания возглавили член-корреспондент РАН О.И. Койфман и профессор А.Г. Захаров. Ученый секретарь Совещания – доцент Е.В. Румянцев. В состав Оргкомитета вошли заведующие кафедрами неорганической химии ведущих российских университетов [1].

Совещание было проведено под эгидой Международного года химии и приурочено к 80-летию со дня рождения члена-корреспондента РАН Геннадия Алексеевича Крестова золотыми буквами вписано в славную историю Ивановского государственного химико-технологического университета [2]. Он более 30 лет, до конца своей жизни возглавлял кафедру неорганической химии. Его фундаментальный труд «Теоретические основы неорганической химии» является настольной книгой для студентов, изучающих неорганическую химию.

В работе Совещания приняло участие более 30 представителей высших учебных заведений Российской Федерации – классических и технических университетов. География участников – г. Москва, Санкт-Петербург, Казань, Иваново, Тольятти, Владимир, Белгород, Якутск, Кострома, Тверь, Уфа, Воронеж, Астрахань, Саратов, Рыбинск, Самара, Киров и др.

Вопросы перехода обучения студентов на Федеральные государственные образовательные стандарты 3-го поколения сегодня крайне актуальны и требуют формирования новых технологий и научно-методических приемов. Практика показывает, что успешное решение таких важных вопросов невозможно без их активного обсуждения. Совещание было направлено, прежде всего, на формирование единой научно-методической стратегии в области преподавания общей и неор-

ганической химии в университетах различного профиля. На Совещании были рассмотрены и обсуждены следующие основные вопросы:

- инновационные технологии в учебном процессе при подготовке бакалавров, специалистов, магистров в свете реализации системы перехода на образовательные стандарты 3-го поколения;

- научно-методические аспекты проведения занятий по неорганической химии в современных условиях, организация самостоятельной работы студентов; вопросы текущего и итогового контроля знаний;

- современная неорганическая химия и ее реализация в содержании учебных программ; неорганическое материаловедение, нанотехнологии, информационные ресурсы по неорганической химии и их использование в учебном процессе.

В рамках Совещания была проведена выставка современной учебной и научной литературы по общей и неорганической химии.

Круг рассмотренных на Совещании научно-методических проблем был достаточно широк. Все представленные доклады имели высокий научно-методический уровень и активно обсуждались участниками. Доклады на заседаниях Совещания были представлены ведущими учеными и методистами, среди которых: проф. А.Г. Захаров «Роль Г.А. Крестова в становлении и развитии кафедры неорганической химии Ивановского государственного химико-технологического университета» (ИГХТУ), проф. В.И. Светцов «О профессиональной подготовке выпускников бакалавриата по направлению «Химическая технология» (ИГХТУ), д.х.н. В.А. Алёшин «Информационно-коммуникационные технологии для самостоятельной подготовки по неорганической химии» (МГУ им. М.В. Ломоносова), доцент С.И. Тюменова «Интеграция учебного процесса и научно-исследовательской деятельности студентов как необходимое условие перехода к инновационной деятельности вуза» (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина), проф. Н.А. Улахович «Инновационная составляющая в выпускных квалификационных работах по специализации «Неорганическая химия» (КФУ, химический институт им. А.М. Бутлерова), доцент В.Е. Стацюк «О дистанционном обучении химии студентов нехимических специальностей» (Тольяттинский ГУ), доцент И.В. Артамонова «Использование инновационных технологий при обучении химии бакалавров в технических ВУЗах» (МГТУ «МАМИ»), доцент Л.В. Денисова «Зависимость качества преподавания от профессиональной позиции преподавателя» (БелГТУ им. В.Г. Шухова), доцент С.И. Степанова «Мониторинг уровня знаний студентов 1 курса по химии» (Северо-Восточный ФУ им. М.К. Аммосова), доцент В.В. Васильев «Две дисциплины: «Общая химия» и «Неорганическая химия» вместо одной в учебном плане подготовки бакалавров по направлению 020100 – Химия» (РГПУ им. А.И. Герцена), проф. В.И. Луцик «Компетентность как умение распознавать ошибки в химических текстах и в представленных на проверку решениях задач» (ТГТУ), проф. Ю.И. Рябухин «Организация научно-исследовательской работы студентов и школьников: проблемы и перспективы» (АГТУ), доцент И.В. Кузнецова «Системообразующая роль лекций в современной концепции преподавания курса неорганической химии» (Саратовский ГУ им. Н.Г. Чернышевского), проф. В.С. Рыбальченко «Инновации в образовательном процессе на филиале РГУ нефти и газа в г. Ташкенте» (РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина), проф. И.К. Гаркушин «Методическое сопровождение лабораторного практикума по общей н неорганической химии в техническом вузе» (Самарский ГТУ), проф. Е.Г. Степанов «Опыт разработки и преподавания курса «Физико-химические основы наноматериалов» для обучающихся по программе РОСНАНО» (Рыбинская ГАТА имени П.А. Соловьева), доцент Ю.Н. Ушакова «Компетентностный подход к организации и контролю самостоятельной работы студентов при переходе на бакалавриат» (Вятский ГУ), доцент В.А. Кузурман «Применение инновационных образовательных технологий в многоуровневой системе химического образования в университете (Владимирский ГУ им. А.Г. и Н.Г. Столетовых), проф. С.А. Сырбу «Подготовка к изучению общей и неорганической химии в ВУЗе в круглогодичной профильной школе «Естествознание для любознательных» на базе Ивановского государственного университета» (ИвГУ), доцент А.Н. Григорьев «Система контроля знаний по неорганической химии на химическом факультете Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова» (МГУ им. М.В. Ломоносова), проф. Н.В. Васильев «Химия в Московском государственном областном университете» (МГОУ).

Сборник тезисов докладов [1], содержащий более 40 работ участников Совещания, был издан к началу его работы, что позволило участникам заранее ознакомиться со всем спектром представленной научно-методической информации и обсудить наиболее интересные результаты.

Таким образом, Совещание, несомненно, в полной мере способствовало объединению представителей различных вузов страны для выработки единого стратегического решения в области научно-методических проблем преподавания неорганической химии. По результатам работы и на

основании обсуждения докладов участников Совещания были приняты следующие решения:

- отметить высокий уровень организации и проведения Совещания и выразить благодарность Ивановскому государственному химико-технологическому университету за инициативу и большую работу по проведению мероприятия;

- считать целесообразным регулярное проведение Всероссийских совещаний заведующих кафедрами неорганической химии (не реже 1 раза в 2 года);

- следующее Совещание провести в 2013 г. на базе кафедры неорганической химии Химического факультета и Факультета наук о материалах Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова;

- отметить высокий научно-методический уровень и практическую значимость представленных докладов;

- считать необходимым проведение регулярного обмена опытом в виде прохождения курсов повышения квалификации профессорско-преподавательского состава кафедр общей и неорганической химии на базе ведущих университетов страны.

Совещание обращает внимание Министерства образования и науки Российской Федерации на следующие ключевые позиции: необходимость поиска путей повышения уровня химического образования в средних школах и неблагоприятные тенденции, возникшие в результате введения Единого государственного экзамена, снижением числа часов на дисциплину «Химия» в старшей школе, низкий уровень подготовки и квалификации педагогических кадров для средней школы; необходимость реформирования системы распределения педагогических поручений преподавателям вузов, высокая нагрузка которых мешает плодотворной методической и научной работе и развитие системы мер по стимулированию работы профессорско-преподавательского состава; необходимость введения в ФГОСы педагогических направлений подготовки изменений в естественнонаучный цикл дисциплин и введения дисциплины «Химия» как обязательной в базовой части математического и естественнонаучного цикла; участникам Совещания распространить накопленный вузами России опыт по использованию инновационных технологий в преподавании общей и неорганической химии, проектировании рабочих учебных программ и планов, использования ИКТ, работе со школьниками и др., способствующих реализации идеи непрерывного химического образования и пропаганде химических знаний.

Успешной работе Совещания, несомненно, способствовали комфортабельные условия работы в Главном корпусе ИГХТУ, являющимся историческим памятником, проживания в гостиничном комплексе «Турист», экскурсионная программа

Рис.Участники Всероссийского Совещания заведующих кафедрами неорганической химии
Fig. Participants of All-Russian meeting of heads of inorganic chemistry departments

(г. Иваново и г. Плес) и др. Все это позволило создать атмосферу дружеского сотрудничества и плодотворных творческих контактов между участниками Совещания.

В соответствие с решением (резолюцией) по итогам Совещания, следующее, Второе Всероссийское совещание заведующих кафедрами неорганической химии будет организовано на базе Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова в 2013 г. Эта идея получила активную поддержку со стороны заведующего кафедрой неорганической химии МГУ им. М.В. Ломоносова, академика Ю.Д. Третьякова и руководства главного вуза страны. Подробная информация о предстоящем мероприятии будет размещена на сайте www.chem.msu.ru.

По итогам Совещания в журнале «Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология» в выпусках 2012 г. будут изданы расширенные варианты материалов докладов участников в разделе «Научные и методические проблемы» (рубрика «Материалы Всероссийского совещания заведующих кафедрами неорганической химии»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Тезисы докладов Всероссийского совещания заведующих кафедрами неорганической химии, посвященного 80-летию со дня рождения члена-корреспондента РАН Г.А. Крестова. Иваново. ИГХТУ. 2011. 86 с.;
   Abstracts of the All-Russian Meeting of Inorganic Chemistry Departments Heads dedicated to the 80th-anniversary of Corresponding Member of RAS G.A. Krestov. Ivanovo. ISUCT. 2011. 86 p. (in Russian).
2. **Захаров А.Г., Румянцев Е.В., Ганюшкина В.В.** Крестов Г.А.: библиограф. указ. / Под общ. ред. О.И. Койфмана. Иваново. ИГХТУ. 2011. 196 с.;
   Zakharov A., Rumyantsev E., Ganyushkina V. Krestov G.A.: a Bibliography / General ed. by O. Koifman. Ivanovo. ISUCT. 2011. 196 p. (in Russian).

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (9) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

С О Д Е Р Ж А Н И Е

О Б З О Р Н Ы Е С Т А Т Ь И

Майзлиш В.Е.
О «Макрогетероциклах» 3

Х И М И Я
(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Тукумова Н.В., Усачева Т.Р., Тхуан Чан, Шарнин В.А.
Образование координационных соединений ионов кобальта (II) с анионом малеиновой кислоты в водно-этанольных растворах 16
Рублинецкая Ю.В., Мажаева О.А., Слепушкин В.В.
Кулонометрический вариант локальной вольтамперометрии сплавов 20
Кулиев К.А., Вердизаде Н.А., Абаскулиева У.Б.
Спектрофотометрическое определение титана с 2,6-дитиол-4-*трет*-бутил-фенолом и гидрофобными аминами 22
Муковнин А.А., Таланов В.М.
О фазовой диаграмме системы $MnTi_{2-x}V_xO_4$ 27
Солодов А.С., Солодов М.С., Карпов С.И.
Эффект втягивания противоионов при адсорбции на электроде органических катионов 31
Бобков С.П., Бобкова Е.С., Рыбкин В.В.
Использование дискретных стохастических моделей в химической кинетике 35
Хайруллина В.Р., Таипов И.А., Герчиков А.Я., Зарудий Ф.С.
Компьютерное моделирование взаимосвязи “структура – активность” в ряду природных и синтетических ингибиторов каталитической активности 5-липоксигеназы клеток крови человека 39
Кочкина Н.Е., Падохин В.А., Хохлова Ю.В., Кокина Н.Р., Грошев А.С.
Стохастический подход к моделированию кинетики механодеструкции высокомолекулярных систем. Часть 2. Диффузионные марковские модели кинетики механодеструкции 44
Жанситов А.А., Мартыненко А.И., Попова Н.И., Сивов Н.А., Хаширова С.Ю.
Синтез новых мономеров метакрилоилгуанидина и его гидрохлорида и их способность к радикальной (со)полимеризации 46
Улитин Н.В., Дебердеев Р.Я., Дебердеев Т.Р.
Кинетика радикальной полимеризации стирола, протекающей в условиях обратимой передачи цепи с использованием тритиокарбонатов 52
Константинова Е.П., Николаев П.В., Рожкова Е.П.
Пенообразующая способность олигоэфирфосфатных поверхностно-активных веществ 56
Вашурин А.С., Вершинина И.А., Горнухина О.В., Пуховская С.Г.
Полипропиленовые материалы, модифицированные цинковым комплексом тетратозилат 5,10,15,20-тетракис(4-метилпиридил)порфирина 60

Х И М И Ч Е С К А Я Т Е Х Н О Л О Г И Я
(неорганических и органических веществ, теоретические основы)

Муравьев И.А., Кротова М.Н., Куваева Е.Ю., Одинцова О.И.
Обоснование выбора поверхностно-активных веществ для интенсификации процесса промывки текстильных материалов 63

Абдрахманов В.И., Сахипов В.Р., Краснов В.Л., Краснов А.В.
Усовершенствование промышленной технологии получения мебикара 66
Дуросов Л.С., Соловьев М.Е., Сальникова В.И., Киреев А.Г., Кириков А.А.
Разработка составов и технологии изготовления эластомерных композиций из резиновой крошки и олигомерного связующего 68
Барышев А.С., Ветошкин А.Б., Соловьев М.Е., Гудков С.В.
Усталостные свойства резинометаллических композитов и резин в различных условиях испытания 71
Кострыкина Г.И., Крутова Е.А., Цветков М.В., Кокорева М.А.
Окисление изопренового каучука СКИ-3, модифицированного силанами 74
Соловьева О.Ю., Гурылёва Н.Л., Тимрот С.Д., Коротаева Т.А.
Влияние нефтешлама на свойства резиновых смесей и резин на основе бутадиен-стирольного каучука 77
Шеханов Р.Ф., Гридчин С.Н.
Внутренние напряжения в электролитических сплавах никель–железо 80
Барабанов Н.Н., Пузырева М.С., Ермолаева Е.В., Панов Ю.Т., Земскова В.Т.
Алгоритм расчета технологических параметров карбидизации композиций с участием диоксида титана произвольного состава 82
Киселева Е.А., Беренгартен М.Г., Севастьянов А.П., Школьников Е.И.
Способ формирования мембранно-электродного блока портативного топливного элемента и его исследование 86
Липин А.Г., Туркова Н.Д., Кувшинова А.С.
Моделирование процесса растворения двухслойных гранул в пористой среде 90
Мизонов В.Е., Крупин С.В., Шелатонова К.А., Баранцева Е.А.
Математическая модель периодического смешивания сыпучих материалов с распределенной подачей сегрегирующего компонента 94
Кашина О.В., Бушуев М.В., Невский А.В.
Эксергетический анализ эффекта массовой нагрузки при проектировании энергоресурсосберегающих систем водного хозяйства 97
Лутфуллина Г.Г., Абдуллин И.Ш., Зобов В.В., Б.Р. Вагапов
Исследование свойств моющего препарата на основе ПАВ различной природы 103

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Jasiński R., Sharnin V.A., Barański A.
UV spectra of e-2-aryl-1-cyano-1-nitroethenes 107

НАУЧНЫЕ И МЕТОДИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

Алешин В.А., Третьяков Ю.Д.
Информационно-коммуникационные технологии для самостоятельной подготовки по неорганической химии 110
Луцик В.И., Луцык В.И.
Компетентность как умение распознавать ошибки в химических текстах и в представленных на проверку решениях задач 113
Лисун Н.М., Сутягин А.А.
Интегрированный подход к процессу обучения неорганической химии студентов нехимических специальностей в педагогическом вузе 119
Румянцев Е.В., Макарова С.П., Захаров А.Г.
Кафедра неорганической химии: с 1918 до наших дней… Роль Г.А. Крестова в становлении и развитии кафедры 122
Румянцев Е.В., Захаров А.Г.
Всероссийское совещание заведующих кафедрами неорганической химии 129

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 55 (9) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012

C O N T E N T S

R E V I E W S

Maiyslish V.E.
On microheterocycles 3

C H E M I S T R Y
(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Tukumova N.V., Usacheva T.R., Thuan Chan, Sharnin V.A.
Formation of complexes of cobalt (II) ions with maleic acid anion in aqueous – ethanol solutions 16
Rublinetskaya Yu.V., Mazhaeva O.A., Slepushkin V.V.
Coulometric variant of local voltammetry of alloys 20
Kuliev K.A., Verdizade N.A., Abaskulieva U.B.
Spektrophotometric determination of titanium with 2,4-dithiol-4 –*tert*-butylphenol and hydrophobic amines 22
Mukovnin A.A., Talanov V.M.
On phase diagram of system $MnTi_{2-x}V_xO_4$ 27
Solodov A.S., Solodov M.S., Karpov S.I.
Effect of retraction of counter ions at adsorption on electrode of organic cations 31
Bobkov S.P., Bobkova E.S., Rybkin V.V.
Application of discrete stochastic models for chemical kinetics 35
Khaiyrullina V.R., Taipov I.A., Gerchikov A.Ya., Zarudiy F.S.
Computer modeling of "structure - activity" relationship in series of natural and synthetic inhibitors of catalytic activity of 5-lipoxygenase of human blood cells 39
Kochkina N.E., Padokhin V.A., Khokhlova Yu.V., Kalabin E.A., Kokina N.R., Groshev A.S.
Stochastic approach to modelling kinetics of high-molecular systems destruction. Part 2. Diffusion markov models of kinetics of polymers mechanical destruction 44
Zhansitov A.A., Martynenko A.I., Popova N.I., Khashirova S.Yu., Sivov N.A.
Synthesis of new monomers of methacrylguanidine and its hydrochloride and their ability to radical (co) polymerization 46
Ulitin N.V., Deberdeev R.Ya., Deberdeev T.R.
Kinetics of styrene radical polymerization proceeding at conditions of reversible chain transfer using trithiocarbonates 52
Konstantinova E.P., Nikolaev P.V., Rozhkova E.P.
Foamer ability of oligoetherphosphate surfactant 56
Vashurin A.S., Vershinina I.A., Gornukhina O.V., Pukhovskaya S.G.
Polypropylene materials modified with zinc complex of tetratozilate 5,10,15,20-tetrakis (4-methyl-pyridil) porphyrin 60

C H E M I C A L T E C H N O L O G Y
(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Muravyov I.A., Krotova M.N., Kuvaeva E.Yu., Odintsova O.I.
Foundation of surfactant choise for intensification of washing process of textile materials 63
Abdrakhmanov V.I., Sakhipov V.R., Krasnov V.L., Krasnov A.V.
Improvement of industrial technology of mebicar obtaining 66

Durosov L.S., Solovyov M.E., Salnikova V.I., Kireev A.G., Kirikov A.A.
Development of compositions and production technology of elastomeric compositions from rubber crumbs and oligomeric binder 68
Baryshev A.S., Vetoshkin A.B., Solovyov M.E., Gudkov S.V.
Fatigue properties of rubber and rubber-metal joints at different loading conditions 71
Kostrykina G.I., Krutova E.A., Tsvetkov M.V., Kokoreva M.A.
Oxidation of isoprene rubber ski-3 modified with silanes....74
Solovyova O.Yu., Gurylyova N.L., Timrot S.D., Korotaeva T.A.
Effect of oil sludge on properties of rubber mixtures and rubbers based on styrene-butadiene rubber 77
Shekhanov R.F., Gridchin S.N.
Internal stresses in nickel-iron electrolytic alloys 80
Barabanov N.N., Puzyryova M.S., Ermolaeva E.V., Panov Yu.T., Zemskova V.T.
Calculation algorithm of carbidization technological parameters of compositions with titanium dioxide participation of arbitrary composition 82
Kiseleva E.A., Berengarten M.G., Sevastyanov A.P., Shkolnikov E.I.
Method of forming membrane-electrode unit of portable fuel cell and its investigation 86
Lipin A.G., Turkova N.D., Kuvshinova A.S.
Modelling two-layer granules dissolution process in porous medium 90
Mizonov V.E., Krupin S.V., Shelatonova K.A., Barantseva E.A.
Mathematical model of batch mixing granular materials with distributed feed of segregating component....94
Kashina O.V., Bushuev M.V., Nevsky A.V.
Exergy analysis of mass loading effect at energy-resource-saving water management systems designing....97
Lutfullina G.G., Abdullin I.Sh., Zobov V.V., Vagapov B.R.
Study of detergent properties on base of various nature surfactants 103

SHORT COMMUNICATIONS

Jasiński R., Sharnin V.A., Barański A.
UV spectra of e-2-aryl-1-cyano-1-nitroethenes....107

SCIENTIFIC AND METHODOLOGICAL PROBLEMS

Aleshin V.A., Tretyakov Yu.D.
Information and communication technologies for independent training on inorganic chemistry 110
Lutsyk V.I., Lutsyk V.I.
Competence as ability to recognize errors in chemical texts and in tasks solution submitted for checking 113
Lisun N.M., Sutyagin A.A.
Integrated approach to learning process of inorganic chemistry of students of non-chemical qualification in high school 119
Rumyantsev E.V., Makarov S.P., Zakharov A.G.
Department of inorganic chemistry: from 1918 to now days. Role of G.A. Krestov for formation and development of department 122
Rumyantsev E.V., Zakharov A.G.
All-russian meeting of heads of inorganic chemistry departments....129

A B S T R A C T S

V.E. MAIYSLISH

ON MICROHETEROCYCLES

The review of publications concerning synthesis, properties and possible areas of applications of microheterocycles of various structures is given.

Key words: microheterocycles, porphyrines, porphyrazines, phtalocyanines, crown esters, cyclic polyamines, heterocycles, properties, synthesis

N.V. TUKUMOVA, T.R.USACHEVA, CHAN THUAN, V.A. SHARNIN

FORMATION OF COMPLEXES OF COBALT (II) IONS WITH MALEIC ACID ANION IN AQUEOUS – ETHANOL SOLUTIONS

The composition and stability of complex compounds of cobalt (II) ions with maleic acid anion in aqueous- ethanol solutions was determined by means of potentiometric titration at 298.15 K and ion force of I=0.1 ($NaClO_4$). The increase in the stability for mono complex of Co^{2+} with maleic acid anion occurs under the increase in ethanol content in solution. The results obtained were compared with the literature data on related compounds. The ions of Co^{2+} were found to form with the anion of maleic acid less stable complexes than Ni^{2+} at studied compositions of solvent that corresponds to the conventional Irving-Williams series.

Key words: maleic acid, stability constant, coordination compounds, solvation contribution

Yu.V. RUBLINETSKAYA, O.A. MAZHAEVA, V.V. SLEPUSHKIN

COULOMETRIC VARIANT OF LOCAL VOLTAMMETRY OF ALLOYS

Coulometric variant of local voltammetry of alloys was considered for zinc-cadmium thermal alloys.

Key words: local electrochemical analysis, zinc-cadmium alloy, electricity quantity

K.A. KULIEV, N.A. VERDIZADE, U.B. ABASKULIEVA

SPEKTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF TITANIUM WITH 2,4-DITHIOL-4 –*TERT*-BUTYLPHENOL AND HYDROPHOBIC AMINES

The 2,6-dithiol-4-*tert*-butylphenol (DTBPh) forms with titanium a colored complex unsoluble in nonpolar organic solvents. Experiments on elecro-migration both in U-like tube and anion exchange on EDE-10 P anionite showed the anion character of homogeneous ligand complex. At introduction into the system the hydrophobic amines an extraction of this compound to organic phase was observed in the form of different-ligand complex. Aniline, N-methylaniline and N,N-dimethylaniline were used as hydrophobic amines. Maximal extraction degree of different-ligand complexes was observed at pH of 1.3-3.2. A maximal light absorption of comlexes was observed at 430-44 nm. Molar adsorption coefficients were $(2.6\text{-}2.8)\cdot10^4$.

Key words: titanium, extraction -spectrophotometric method, determination

A.A. MUKOVNIN, V.M. TALANOV

ON PHASE DIAGRAM OF SYSTEM $MnTi_{2-x}V_xO_4$

Within the frame of the phenomenological theory of second-order phase transitions for thermodynamic potential which is invariant with respct to group of transformations of C_{3V} (3m), conditions of destroy of tetracritical point were obtained. The phase diagram of such destroy corresponding to experimentally received diagram of system $MnTi_{2-x}V_xO_4$ was considered in details. Conditions of occurrence of tricritical and triple points were formulated. The equations for calculation of their coordinates are given.

Key words: phase diagram, phase transition, multicritical point, tricritical point, triple point

A.S. SOLODOV, M.S. SOLODOV, S.I. KARPOV

EFFECT OF RETRACTION OF COUNTER IONS AT ADSORPTION ON ELECTRODE OF ORGANIC CATIONS

In the framework of the Alekseev-Popov Kolotyrkin model added by the Frumkin isotherm, the influence of countering the ions into a dense part of the electrical double layer on the curves shape of differential capacitance at the adsorption on electrode of organic cations was considered. The accounting the retraction effect along with a back electrolyte assymetry at model calculation was shown to improve a quantitative agreement with experimental data.

Key words: model, adsorption, differential capacitance curve, electric double layer, counter ions retraction

S.P. BOBKOV, E.S. BOBKOVA, V.V. RYBKIN

APPLICATION OF DISCRETE STOCHASTIC MODELS FOR CHEMICAL KINETICS

Attempts of stochastic approach application based on the theory of discrete Markov chains to modeling chemical reaction kinetics were considered. The description of chemically reacting system in the terms of the proposed mathematical tool was proposed.

Key words: Markov's chains, stochastic approach, modeling, chemical reactions kinetics

V.R. KHAIYRULLINA, I.A. TAIPOV, A.YA. GERCHIKOV, F.S. ZARUDIY

COMPUTER MODELING OF "STRUCTURE - ACTIVITY" RELATIONSHIP IN SERIES OF NATURAL AND SYNTHETIC INHIBITORS OF CATALYTIC ACTIVITY OF 5-LIPOXYGENASE OF HUMAN BLOOD CELLS

Using a computer system SARD-21 (Structure Activity Relationship & Design) the structural features were revealed for high -, medium and low efficiency inhibitors of the catalytic activity of 5-lipoxygenase (5-LOX) of human blood cells. Degree of their influence on the efficiency of inhibiting action was estimated. Two models M1 and M2 differing with the interval level of forecast and recognition of inhibiting activity of various classes of compounds with respect to 5-LOX were created. These models provide the level of reliable prediction of 83% and 88% for models M1 and M2, respectively.

Key words: leukotrienes, 5-lipoxygenase, method theory of imagine recognition

N.E. KOCHKINA, V.A. PADOKHIN, YU.V. KHOKHLOVA, E.A. KALABIN, N.R. KOKINA, A.S. GROSHEV

STOCHASTIC APPROACH TO MODELLING KINETICS OF HIGH-MOLECULAR SYSTEMS DESTRUCTION. PART 2. DIFFUSION MARKOV MODELS OF KINETICS OF POLYMERS MECHANICAL DESTRUCTION

On the base of the theory of stochastic differential equations the stochastic diffusion models of polymer macromolecules destruction kinetics were "constructed". In special case the simplest diffusion model was shown to cause the polymer macromolecules differential molecular weight distribution, named by Kramer-Lansing distribution.

Key words: Markov's processes, diffusion model, stochastic differential equations

A.A. ZHANSITOV, A.I. MARTYNENKO, N.I. POPOVA, S.YU. KHASHIROVA, N.A. SIVOV

SYNTHESIS OF NEW MONOMERS OF METHACRYLGUANIDINE AND ITS HYDROCHLORIDE AND THEIR ABILITY TO RADICAL (CO) POLYMERIZATION

New approaches to synthesis of guanidine containing monomers and polymers are considered. New monomers methacryloyl-guanidine and its hydrochloride as well as N,N'-dimethacryloyl-guanidine were synthesized. The possibility of radical (co) polymerization of synthesized monomers was shown .

Key words: methacryloyl guanidine, methacryloyl guanidine hydrochloride, radical (co) polymerization, NMR spectroscopy

N.V. ULITIN, R.Ya. DEBERDEEV, T.R. DEBERDEEV

KINETICS OF STYRENE RADICAL POLYMERIZATION PROCEEDING AT CONDITIONS OF REVERSIBLE CHAIN TRANSFER USING TRITHIOCARBONATES

Kinetics of polysterene obtaining by radical polymerization was modeled on mechanism of addition-fragmentation kinetics at dibenzyltrithiocarbonate presence. Model correctness was proved by good correlation of calculated and experimental values of polymer average molecular mass distribution parameters.

Key words: modeling, reversible chain transfer, polystyrene, radical polymerization

E.P. KONSTANTINOVA, P.V. NIKOLAEV, E.P. ROZHKOVA

FOAMER ABILITY OF OLIGOETHERPHOSPHATE SURFACTANT

The method of quantitative estimation of air-mechanical foams stability based on kinetics of emission of water solutions of surfactant was proposed. The ratio of instability constants of spherical and polyhedral foams was found. Properties of foams obtaining from water solutions of aliphatic and aromatic oligoetherphosphates were compared. Advantages of foams on the base of oligoetherphosphates solutions – derivatives of epoxy oligomers and orthophosphoric acid were shown.

Key word: oligoetherphosphate surfactant, air-mechanical foams, kinetics of spherical and polyhedral foams destruction

A.S.VASHURIN, I.A.VERSHININA, O.V. GORNUKHINA, S.G. PUKHOVSKAYA

POLYPROPYLENE MATERIALS MODIFIED WITH ZINC COMPLEX OF TETRATOZILATE 5,10,15,20-TETRAKIS (4-METHYLPYRIDIL) PORPHYRIN

The stability constants of molecular complexes ZnTPyP with pyridine, piperidine, and creatinine were determinated with the spectrophometric titration. The possibility of using non – woven polypropylene material modified with ZnTPyP for purification of biological liquids from the nitrogen – containing metabolic products was shown.

Key words: metalloporphyrins, polypropylene materials, surface modification, axial complexes

I.A. MURAVYOV, M.N. KROTOVA, E.YU. KUVAEVA, O.I. ODINTSOVA

FOUNDATION OF SURFACTANT CHOISE FOR INTENSIFICATION OF WASHING PROCESS OF TEXTILE MATERIALS

The most important properties of new surfactants were studied: foaming, emulsifyeing and wetting properties, stability in high-alkaline environment. The washing ability of surfactants solutions was estimated by means of determination of whiteness degree increase of artificially polluted fabric after washing. The complex assessment of washing ability of traditional oxyethylated alkylphenols and new surfactants on the base of oxyethylated fatty alcohols in the processes of fabrics washing was carried out.

Key words: non-ionic surfactants, wetting, foaming, detergency, emulsifyeing, washing action

V.I. ABDRAKHMANOV, V.R. SAKHIPOV, V.L. KRASNOV, A.V. KRASNOV

IMPROVEMENT OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY OF MEBICAR OBTAINING

The advanced industrial technology of 2,4,6,8-tetramethyl-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3,3,0]octanedion-3,7 (substance of medicinal preparation mebicar) obtaining was developed. Process includes the interaction of N,N′-dimethylurea with glyoxal in water solution in the presence of sulfuric acid, neutralization of reaction masses in an ion-exchange column, filled with strong alkaline anionite, with the following azeotrope distillation of water with buthylacetate.

Key words: mebicar, obtaining technology, N,N′-dimethylurea, glyoxal, anionite

L.S. DUROSOV, M.E. SOLOVYOV, V.I. SALNIKOVA, A.G. KIREEV, A.A. KIRIKOV

DEVELOPMENT OF COMPOSITIONS AND PRODUCTION TECHNOLOGY OF ELASTOMERIC COMPOSITIONS FROM RUBBER CRUMBS AND OLIGOMERIC BINDER

The possibility of creating new compositions based on rubber crumb and isocyanate prepolymers was investigated. The optimal recept and technological parameters providing the properties of compositions to requirements for flooring coverings of sports ground were determined. By finite element method the deformation behavior of the final product (floor slab) was approximated.

Key words: secondary raw materials, milling, rubber, crumb, modification, composition materials

A.S. BARYSHEV, A.B. VETOSHKIN, M.E. SOLOVYOV, S.V. GUDKOV
FATIGUE PROPERTIES OF RUBBER AND RUBBER-METAL JOINTS AT DIFFERENT LOADING CONDITIONS

The level of fatigue endurance of rubber determined at complex stress-strain conditions, appeares considerably below of lebel which is defined with standard methods under conditions of one-dimensional stretching. At the same time that parameter determined for rubber-metal composites takes an intermediate place between these two conditions of testing. The method of testing in complex stress-strain conditions gives us an opportunity to know more about properties of boundary layers of rubber in rubber-metal joints.

Key words: complex stress-strain conditions, rubber-metal composite, fatigue endurance, fatigue endurance factor

G.I. KOSTRYKINA, E.A. KRUTOVA, M.V. TSVETKOV, M.A. KOKOREVA
OXIDATION OF ISOPRENE RUBBER SKI-3 MODIFIED WITH SILANES

The influence of high-temperature oxidation of isoprene rubber SKI-3-modified by silanes of various structures on the molar mass and viscous - elastic properties of the polymer was studied. The silanes were shown to increase in the rubber destruction degree at mixing. After oxidation the modified rubbers are characterized by higher values of intrinsic viscosity, storage modulus and loss modulus as compared with the unmodified polymer.

Key words: oxydation, isoprene rubber, silanes, modification

O.Yu. SOLOVYOVA, N.L. GURYLYOVA, S.D. TIMROT, T.A. KOROTAEVA
EFFECT OF OIL SLUDGE ON PROPERTIES OF RUBBER MIXTURES AND RUBBERS BASED ON STYRENE-BUTADIENE RUBBER

The activating action of oil sludge from the plant "Alfa Laval" OJSC "Slavneft-Yanos" on the process of sulfuric vulcanization of mixtures based on rubber SKMS-30ARK containing the active carbon black was shown. The increase in the degree of rubbers crosslinking in the presence of oil sludge was pointed out. The possibility of reducing the effect of static strength degradation of vulcanizates containing oil sludge at high dosage due to the use of modifier of the structuring action (heksol HPI) was shown.

Key words: oil sludge, rubber SKMS-30ARK, rubber mixtures, plasticizer, filler, viscoelastic properties, deformation-strength properties

R.F. SHEKHANOV, S.N. GRIDCHIN
INTERNAL STRESSES IN NICKEL-IRON ELECTROLYTIC ALLOYS

Processes of electrodeposition of nickel and iron alloys from some sulfate-borate electrolytes were investigated. The influence of current density and electrolytes temperature on a composition of the alloys obtained was analyzed. The internal stresses in the coatings nder study were measured.

Key words: electrodeposition, electrolytes, binary alloys, internal stresses

N.N. BARABANOV, M.S. PUZYRYOVA, E.V. ERMOLAEVA, YU.T. PANOV, V.T. ZEMSKOVA
CALCULATION ALGORITHM OF CARBIDIZATION TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF COMPOSITIONS WITH TITANIUM DIOXIDE PARTICIPATION OF ARBITRARY COMPOSITION

The algorithm for calculating the parameters of carbidization process products based on phenol formaldehyde resin, carbon microspheres and titanium dioxide in the form of flat plate was considered. Unlike previously developed, this algorithm allows to set the mixture initial composition arbitrarily that greatly expande the practical application of the algorithm.

Key words: foam carbides, carbidization, mathematic model, heating rate, temperature gradient, titanium carbide content gradient

E.A. KISELEVA, M.G. BERENGARTEN, A.P. SEVASTYANOV, E.I. SHKOLNIKOV
METHOD OF FORMING MEMBRANE-ELECTRODE UNIT OF PORTABLE FUEL CELL AND ITS INVESTIGATION

The method for producing the membrane-electrode unit of portable fuel cell was developed. The paper presents a brief description of developed method as well as athe method and experimental results. The influence of solvent type, of the catalyst composition and the volume fraction of polymer on the specific electrical

characteristics of fuel cells was studied. The obtained membrane-electrode units of fuel cells allow to obtaine the high parameters of compact power supply of portable electronic devices.

Key words: membrane, fuel cell, catalysis, electrical parameters

A.G. LIPIN, N.D. TURKOVA, A.S. KUVSHINOVA

MODELLING TWO-LAYER GRANULES DISSOLUTION PROCESS IN POROUS MEDIUM

The mathematical description of the dissolution process in porous medium of spherical particle concluded in composite shell was developed. The algorithm of solution of mathematical model equations was offered. Results of modelling were confirmed with the experimental data.

Key words: dissolution, granule, capsule shell, mathematical modelling, mass-transfer, porous medium

V.E. MIZONOV, S.V. KRUPIN, K.A. SHELATONOVA, E.A. BARANTSEVA

MATHEMATICAL MODEL OF BATCH MIXING GRANULAR MATERIALS WITH DISTRIBUTED FEED OF SEGREGATING COMPONENT

A mathematical model for optimization of segregating component feed to a batch mixer is proposed. The model takes into account the increase in hold-up when the component is loaded. The optimum feed program was shown to exist providing the best mixture quality. If the optimal feed program is realized, the mixture quality only slightly depends on the segregation velocity and on coefficient of particles macro-diffusion.

Key words: batch mixing, mixture quality, segregation, state vector, transition matrix, optimal feed program

O.V. KASHINA, M.V. BUSHUEV, A.V. NEVSKY

EXERGY ANALYSIS OF MASS LOADING EFFECT AT ENERGY-RESOURCE-SAVING WATER MANAGEMENT SYSTEMS DESIGNING

The peculiarities of exergy analysis method application of water energy-resource-saving chemical process of industrial plants were considered. The analysis of influence of value change of polluting substance mass loading on value change of exergy at mixing process of water technological flows was carried out. The factors which promote the search of the best ecology-technological solution at designing of chemical process of industrial plants water management were revealed.

Key words: exergy analysis, energy-resource-saving, water-consumption, water-disposal

G.G. LUTFULLINA, I. SH. ABDULLIN, V.V. ZOBOV, B.R. VAGAPOV

STUDY OF DETERGENT PROPERTIES ON BASE OF VARIOUS NATURE SURFACTANTS

The physical-chemical and colloid-chemical characteristics of developed detergent «Kardelin UN» as well as its toxicity were studied. It was shown, that due to joint action of various nature surfactants the high wetting of treated surface, emulsification of fating substances, and washing ability to pollutions and natural fat are achieved.

Key words: surfactants, properties, toxicity, micelle formation, foaming

V.A. ALESHIN, YU.D. TRETYAKOV

INFORMATION AND COMMUNICATION TECHNOLOGIES FOR INDEPENDENT TRAINING ON INORGANIC CHEMISTRY

The forms and methods of using the information and communication technologies (ICT) for students independent training on inorganic chemistry are considered. Concepts of "virtual working office" and "electronic" workbook allowing to continuously improvement the educational content and methods of teaching were developed. The use of "electronic" note book helps to increase in the efficiency of student work in the workshop.

Key words: information and communication technologies, ICT, education, inorganic chemistry, workshop, students, site

V.I. LUTSYK, V.I. LUTSYK

COMPETENCE AS ABILITY TO RECOGNIZE ERRORS IN CHEMICAL TEXTS AND IN TASKS SOLUTION SUBMITTED FOR CHECKING

The evolution of test tasks from the choice of short alternatives to analysis of true and false statements and recognizing distortions in chemical texts was traced. The concept of innovative training system which is

based on the structuring the learning content was created. It promotes the transfer of knowledge from short-term memory to long-term memory and provides the formation of competencies.

Key words: competence, knowledge testing, measuring materials, didactic units

N.M. LISUN, A.A. SUTYAGIN

INTEGRATED APPROACH TO LEARNING PROCESS OF INORGANIC CHEMISTRY OF STUDENTS OF NON-CHEMICAL QUALIFICATION IN HIGH SCHOOL

The course of general and inorganic chemistry is one of the basic disciplines that are studied by students of all disciplines of the university teacher. Its importance for the methodical training of teachers is increasing due to the increase in the chemical content of school courses of chemistry, biology and geography. Integration into the learning process of general and inorganic chemistry of other chemical disciplines, as well as methodological training will improve the quality of mastering the chemical content of the course, and will promote the improvement of the professional education of future teachers of natural sciences.

Key words: interdisciplinary communication, integration, meaningful generalization, methodical approach to teaching of inorganic chemistry

E.V. RUMYANTSEV, S.P. MAKAROV, A.G. ZAKHAROV

DEPARTMENT OF INORGANIC CHEMISTRY: FROM 1918 TO NOW DAYS. ROLE OF G.A. KRESTOV FOR FORMATION AND DEVELOPMENT OF DEPARTMENT

In given article the attempt to systematize of historical data on the formation and development of department of inorganic chemistry of Ivanovo Institute of chemistry and technology (at present Ivanovo State university of chemistry and technology) was carried out. The archival materials and primary sources allowed to recover the real sequence of events, the historical data, names and etc. The role of personality of G.A. Krestov in the development of department in historical perspective is marked. The modern look of department and its mission is shown.

Key words: department, inorganic chemistry, history, G.A. Krestov, personality role

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1.Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

3. Экологические проблемы химии и химической технологии.

4. Обзорные статьи.

5. Краткие сообщения.

6. Научные и методические проблемы.

7. Письма в редакцию.

8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5.** Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы **(не более 4, ширина - 8,4 см)** и рисунки **(ширина – 8 см)**, число которых - не более 4**,** включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).
(см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

Например: **Мартынов М.М. //** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125;
Martynov M.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. … д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНИТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **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**.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**