

УДК 662.756.3+544.478

А.А. Степачёва, Л.Ж. Никошвили, Э.М. Сульман

ИЗУЧЕНИЕ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОДЕОКСИГЕНИРОВАНИЯ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ДЛЯ ПРОИЗВОДСТВА БИОДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА ВТОРОГО ПОКОЛЕНИЯ(Тверской государственной технической университет)
e-mail: sulman@online.tver.ru

Проведено физико-химическое исследование палладиевых наночастиц, нанесенных на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола. Изучено влияние структуры и состояния синтезированных каталитических систем на процесс гидродеоксигенирования жирных кислот.

Ключевые слова: гидродеоксигенирование, палладий, наночастицы

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время все большее значение приобретает поиск новых источников энергии на основе возобновимого сырья. Одним из наиболее перспективных направлений является разработка технологии производства биодизельного топлива второго поколения в форме насыщенных углеводородов. Подобное биотопливо обладает всеми преимуществами классического биодизеля, однако по топливным характеристикам сопоставимо с нефтяным дизелем [1]. В основе технологии производства биодизельного топлива второго поколения лежит реакция гидродеоксигенирования жирных кислот и их производных, которая подразумевает под собой удаление кислорода карбоксильной группы под действием водорода. В данном процессе чаще всего используются промышленные сульфидированные Co-Mo/Al₂O₃ и Ni-Mo/Al₂O₃ [2], цеолитные CsNaX [3], Pd/C [4] каталитические системы. Основными недостатками таких систем являются достаточно высокое содержание активного металла, а так же вероятность снижения каталитической активности вследствие вымывания металла. Одним из способов решения данной проблемы может стать стабилизация активного металла при помощи полимеров.

Ранее [5-8] было показано, что использование сверхсшитого полистирола в качестве стабилизирующего агента в синтезе наноразмерных каталитических систем позволяет получать наночастицы металлов, отличающиеся высокой каталитической активностью и стабильностью в таких реакциях, как гидрирование [5, 6] и окисление [7, 8].

Систематическое исследование особенности формирования, структуры и состояния наночастиц палладия, нанесенных на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола, а так же их влияния на процесс гидродеоксигенирования жирных кислот позволит усовершенствовать технологию производства биодизельного топлива второго поколения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Наноструктурированные частицы Pd были синтезированы путем импрегнирования раствора Na₂[PdCl₄] «х.ч.» в полимерную матрицу сверхсшитого полистирола марки MN-270 с площадью поверхности 1373 м²/г (Purolite Ltd, Великобритания) с последующим восстановлением активного металла водородом. Сверхсшитый полистирол предварительно измельчали до размеров частиц не более 70 мкм, обрабатывали ацетоном и высушивали до постоянной массы. Затем подготовленный полимер пропитывали смесью тетрагидрофурана, метилового спирта и воды с растворенным в ней предварительно рассчитанным количеством Na₂[PdCl₄]. Были синтезированы металлополимерные системы с расчетным содержанием палладия (масс.) 5% (5%-Pd/СПС), 3% (3%-Pd/СПС) и 1% (1%-Pd/СПС).

Полученные образцы были охарактеризованы следующими физико-химическими методами: низкотемпературная адсорбция азота, рентгенофотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), инфракрасная Фурье-спектрометрия, инфракрасная спектроскопия диффузного отражения адсорбции

СО, трансмиссионная электронная микроскопия (ТЭМ), термогравиметрический анализ (ТГА), дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК).

Определение удельной площади поверхности и пористости проводили с помощью анализатора площади поверхности и распределения пор по размерам BECMAN COULTER™ SA 3100™ (COULTER CORPORATION, США) и прибора подготовки образцов BECMAN COULTER™ SA-PREP™ (COULTER CORPORATION, США).

РФЭ спектры были получены с помощью спектрометра ЭС 2403 М-Т СКБ АП РАН с анализатором энергий PNOIBOS 100 (SPECS, Германия). Для фотоэлектронного возбуждения использовалось характеристическое MgK_{α} - излучение ($h\nu = 1253.6$ эВ). Мощность источника излучения 200 Вт.

Инфракрасные спектры каталитических систем, предварительно обработанных раствором стеариновой кислоты в додекане, были сняты в тонком слое вазелинового масла. ИК спектры были получены на инфракрасном Фурье спектрометре ИнфраЛюм ФТ-2 производства НПО приборостроения «Люмэкс». Спектры регистрировались в диапазоне $500-5000\text{ см}^{-1}$ с шагом 4 см^{-1} .

ИК спектры диффузного отражения измеряли в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского с помощью ИК спектрометра NICOLET "Protégé" 460 (Nicolet, США) с использованием приставки диффузного отражения. Перед измерением спектров образцы в порошкообразном виде подвергали вакуумной обработке в течение 1 часа при комнатной температуре. В качестве молекулы-теста использовали монооксид углерода. Измерение спектров проводили в диапазоне от 4000 до 400 см^{-1} с шагом 4 см^{-1} .

Образцы предварительно обработанных эпоксидной смолой наносистем для ТЭМ готовились методом микросреза толщиной 50 нм. ТЭМ-фотографии были получены при ускоряющем напряжении электронной пушки 60 кВ на JEOL JEM1010 на кафедре химии и биологии университета Индианы, США.

ТГ и ДСК анализ образцов проводили с использованием термовесов TG 209 F1 (NETZSCH, Германия) и прибора DSC 204 F1 (NETZSCH, Германия). Предварительно взвешенный до постоянной массы образец помещали в термоанализатор, после чего запускали программу термообработки. Программа термообработки заключалась в нагреве предварительно взвешенного до постоянной массы образца от 30 до 600°C со скоростью $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ с последующей выдержкой 30 мин при температуре 600°C .

Тестирование синтезированных Pd-содержащих наноструктур в процессе гидродеоксигенирования жирных кислот проводили в стальном реакторе периодического действия PARR – 4307 (PARR Instrument, США). В качестве модельного субстрата была выбрана стеариновая кислота. Процесс проводили при следующих условиях: температура – 255°C , давление водорода – 0.6 МПа, растворитель – додекан, концентрация раствора субстрата – 0.1 моль/л, масса катализатора – 0.1 г.

Анализ проб жидкой фазы осуществляли методом газовой хроматомасс-спектрометрии с помощью хроматографа GC-2010 и масс-спектрометра GCMS-QP2010S (SHIMADZU, Япония).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом низкотемпературной адсорбции азота были определены площади удельной поверхности, рассчитанные по модели БЭТ, а так же средний диаметр пор синтезированных каталитических наносистем. Было показано, что при введении прекурсора в полимерную матрицу сверхшитого полистирола наблюдается закономерное уменьшение общей площади поверхности системы (SBET для СПС-MN-270 – $1373\text{ м}^2/\text{г}$, для 1%-Pd-СПС-MN-270 – $1120\text{ м}^2/\text{г}$, для 3%-Pd-СПС-MN-270 – $705\text{ м}^2/\text{г}$, для 5%-Pd-СПС-MN-270 – $539\text{ м}^2/\text{г}$), что связано с заполнением части пор полимера и образованием металлических нанокластеров. С уменьшением расчетного содержания Pd с 5% до 1% происходит увеличение удельной площади поверхности образцов. Кроме того, анализ кривых адсорбции-десорбции показал, что полученные изотермы относятся к изотермам VI типа, которые характерны для мезопористых веществ. Причем, при низких температурах на изотермах наблюдаются петли гистерезиса формы H4, которые, как правило, соответствуют адсорбентам, имеющим узкие щелевидные поры. На рис. 1 представлены кривые распределения пор по размерам для синтезированных наноструктур.

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что для представленных образцов характерно наличие микропор со средним диаметром порядка 4.5 нм, а так же пор в диапазоне 10 – 20 нм.

В ходе РФЭ исследования были получены спектры Pd-содержащих каталитических систем, предварительно восстановленных в токе водорода, и произведено математическое моделирование подуровня 3d палладия. Анализ обзорных спектров катализаторов показал, что доминирующими элементами являются углерод (~85%) и кислород (~13%). Известно, что сверхшитый полистирол

всегда содержит на своей поверхности кислород (для марки MN-270 содержание кислорода 15 – 18% (ат.)). Содержание палладия на поверхности образцов 1%-Pd/СПС-MN-270(H₂) и 5%-Pd/СПС-MN-270(H₂) составляет 1.2% и 3.0% (ат.) соответственно. Данные математического моделирования 3d подуровня палладия показывают, что палладий во всех системах содержится, в основном, в виде соединений Pd(0) и Pd(II). Кроме того, в образцах присутствует соединение [PdCl₄]²⁻ (~11%), которое являлось прекурсором металла.

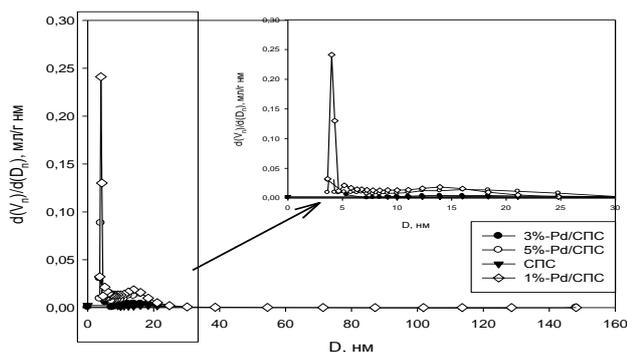


Рис. 1. Распределение пор по размерам для наносистем на основе сверхсшитого полистирола
Fig. 1. Pore size distribution for nanosystems based on hypercross-linked polystyrene

Для изучения адсорбции стеариновой кислоты было проведено исследование синтезированных наноструктур, предварительно обработанных раствором стеариновой кислоты в додекане, методом ИК-Фурье-спектроскопии. Анализ полученных спектров показал, что, кроме основной полосы поглощения при 1700 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям =C=O группы, появляется дополнительная полоса поглощения с волновым числом 1680 см⁻¹. Таким образом, при адсорбции стеариновой кислоты на полученных наносистемах, происходит сдвиг основной полосы поглощения в сторону меньших частот.

Исследование инфракрасных спектров диффузного отражения адсорбции СО для палладиевых наночастиц, нанесенных на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола, показало, что для всех представленных образцов в спектре присутствуют полосы поглощения СО при ~2120 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям молекул СО, адсорбированным на Pd²⁺ в линейной форме [9]. Кроме того, для образцов 1%-Pd/СПС-MN-270 и 5%-Pd/СПС-MN-270 в спектре присутствуют менее интенсивные полосы поглощения СО при ~1900 см⁻¹, отвечающие мостиковой форме адсорбции СО (Pd²⁺-CO-Pd²⁺) [9]. Отсутствие в спектре системы 3%-Pd/СПС-MN-270 полосы поглощения, соответствующей мостиковой форме адсорбции СО, возможно объяснить тем, что в

представленном образце, центры палладия изолированы.

Исследование синтезированных Pd-содержащих наноструктур методом ТЭМ показало, что в образце 5%-Pd/СПС-MN-270 частицы палладия присутствовали, в основном, в виде двух фракций: с диаметром 7.6 нм и с диаметром 25 нм. Для наносистемы 3%-Pd/СПС-MN-270 мелкая фракция наночастиц отсутствовала, а средний диаметр крупных частиц составлял 35.6 нм. В случае образца 1%-Pd/СПС-MN-270 средний диаметр частиц составлял 32.1 нм, тогда как мелкая фракция также отсутствовала. Таким образом, можно сделать вывод, что при использовании Na₂[PdCl₄] в качестве прекурсора происходит формирование крупных наночастиц в крупных мезопорах носителя.

В ходе термического анализа синтезированных образцов были получены кривые термогравиметрии (ТГ), и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На рис. 2 представлены термограммы для полимерной матрицы сверхсшитого полистирола марки MN-270.

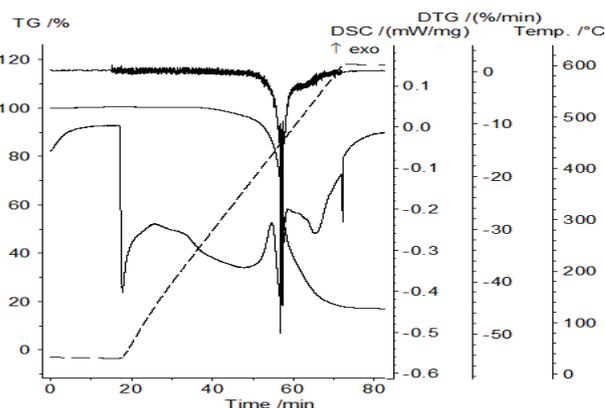


Рис. 2. Кривые термического анализа полимерной матрицы сверхсшитого полистирола марки MN-270
Fig. 2. Thermal analysis curves of polymeric matrix of hypercross-linked polystyrene MN-270

Было выявлено, что участки изменения веса образцов на кривых ТГ, а так же пики на кривых ДТГ отвечают термодеструкции полимерной матрицы сверхсшитого полистирола, соответствующей температуре 450°C. Эндозффекты на кривой ДСК для образца сверхсшитого полистирола (рис. 2) могут быть соотнесены со следующими процессами: испарение остаточного растворителя, потеря конформационной жесткости, деструкция -CH₂- мостиков, деполимеризация линейных фрагментов сетки. Термограммы для образца 5%-Pd/СПС-MN-270 полностью совпадают с термограммами для сверхсшитого полистирола. В случае системы 1%-Pd/СПС-MN-270, эндозффект, связанный с потерей конформационной жесткости, выражен слабее. Это может быть объяснено

тем, что наночастицы палладия, покрывающие внутреннюю поверхность пор полимера, препятствуют их деформации. В случае образца 3%-Pd/СПС-MN-270, на ДСК кривой эндозффекты, соответствующие деструкции $-CH_2-$ мостиков и деполимеризации линейных фрагментов сетки практически отсутствуют, что может быть связано со стабилизацией полимерной структуры наночастицами палладия.

Тестирование синтезированных наночастиц палладия выявило, что наиболее активной и эффективной каталитической системой для реакции гидродеоксигенирования жирных кислот являются частицы палладия, нанесенные на полимерную матрицу сверхсшитого полистирола, с массовой долей палладия 1% (таблица).

Таблица

Исследование процесса гидродеоксигенирования стеариновой кислоты с использованием синтезированных наносистем

Table. Investigation of stearic acid hydrodeoxygenation process with use of synthesized nanosystems

| Каталитическая система | $W_{прив\ 20\%}^*$, моль СК/(моль Pd·с) | $S_{n-C_{17}}^{***}$, % |
|------------------------|--|--------------------------|
| 1%-Pd/СПС-MN-270 | 0.011 | 98.9(84.3) |
| 3%-Pd/СПС-MN-270 | 0.005 | 98.5(90.3) |
| 5%-Pd/СПС-MN-270 | 0.003 | 96.2(94.6) |

Примечания: * $W_{прив\ 20\%} = \frac{V_{суб}}{V_{Me} \cdot \tau}$ - приведенная скорость

при 20% конверсии субстрата; ** $S_{n-C_{17}}$ - селективность по *n*-гептадекану; *** К - конверсия субстрата после 220 мин эксперимента

Note: * $W_{прив\ 20\%} = \frac{V_{суб}}{V_{Me} \cdot \tau}$ - the reduced rate under 20% substrate conversion; ** $S_{n-C_{17}}$ - selectivity on *n*-heptadecane;

*** К - substrate conversion after 220 minutes of experiment

В ходе физико-химического исследования синтезированных металлополимерных систем было выявлено, что полимерный носитель обладает мезопористой структурой с высокой площадью поверхности; наночастицы палладия, нанесенные на сверхсшитый полистирол, являются полидисперсными (размер частиц металла варьируется от 2 до 30 нм); металлические кластеры формируются, в основном, в крупных мезопорах полимерной сетки; палладий в образцах содержится, главным образом, в форме соединений Pd^0 и Pd^{+2} . Было определено, что стеариновая кислота, выбранная в качестве модельного соединения для процесса гидродеоксигенирования жирных кислот, легко адсорбируется на исследуемых наносистемах. Данные термогравиметрического анализа показав-

ли, что синтезированные образцы не претерпевают структурных изменений при температуре реакции 250-300°C. При тестировании синтезированных образцов было найдено, что система 1%-Pd/СПС-MN-270 проявляет наибольшую активность в реакции гидродеоксигенирования стеариновой кислоты и позволяет обеспечить лучшую селективность по целевому продукту. Pd-содержащие наноструктурированные системы на основе полимерной матрицы сверхсшитого полистирола могут стать эффективной альтернативой промышленным каталитическим системам для производства биодизельного топлива второго поколения.

Авторский коллектив выражает благодарность старшему научному сотруднику Института органической химии им. Н.Д. Зелинского О.П. Ткаченко и профессору кафедры химии и биологии университета Индианы США Л.М. Бронштейн за помощь в проведении научных исследований, а так же Российский Фонд Фундаментальных Исследований (грант 12-08-00024-а) за финансовую поддержку.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kalnes T. // Int. J. Chemical Reactor Eng. 2007. V. 5. P. 9.
2. Senol O.I., Viljava T.R., Krause A.O.I. // Catalysis Today. 2005. V. 106. P. 186 – 189.
3. Sooknoi T., Danuthai T., Lobban L.L., Mallinson R.G., Resasco D.E. // J. Catal. 2008. V. 258. P. 199 – 209.
4. Snare M., Kubickova I., Maki-Arvela P., Eranen K., Murzin D.Yu. // Ind. Eng. Chem. Res. 2006. V. 45. N 16. P. 5708-5715.
5. Быков А.В., Матвеева В.Г., Сульман Э.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 5. С. 64-68; Bykov A.V., Matveeva V.G., Sulman E.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 5. P. 64-68 (in Russian);
6. Быков А.В., Никошвили Л.Ж., Коняева М.Б., Семенова А.В., Степачева А.А., Сульман Э.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 12. С. 110-111; Bykov A.V., Nikoshvili L.Zh., Konyaeva M.B., Semenova A.V., Stepacheva A.A., Sulman E.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 12. P. 110-111 (in Russian);
7. Сульман Э.М., Долуда В.Ю., Матвеева В.Г., Лакина Н.В., Сульман М.Г., Сидоров А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 2. С. 59-61; Sulman E.M., Doluda V.Yu., Matveeva V.G., Lakina N.V., Sulman M.G., Sidorov A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 2. P. 59-61 (in Russian).
8. Сульман Э.М., Долуда В.Ю., Матвеева В.Г., Лакина Н.В., Сульман М.Г., Сидоров А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 5. С. 51-53; Sulman E.M., Doluda V.Yu., Matveeva V.G., Lakina N.V., Sulman M.G., Sidorov A.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 5. P. 51-53 (in Russian).
9. Crowell A.D., Norberg Jr.A.L. // J. Chem. Phys. 1962. V. 37. P. 714.

О.В. Захаров, Д.В. Филиппов, А.А. Комаров*, А.И. Краснов, А.А. Меркин*

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА КИНЕТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 4-НИТРОТОЛУОЛА

(Ивановский государственный химико-технологический университет,

*ФКП "Завод им. Я.М. Свердлова")

e-mail: physchem@isuct.ru

Исследовано влияние состава растворителя на кинетические параметры реакции гидрогенизации 4-нитротолуола и количественные соотношения адсорбционных состояний водорода при повышенных давлениях водорода. Определены количества поглощенного водорода, а также наблюдаемые начальные скорости реакции и константы скорости в области первого порядка по гидрируемому соединению. Для выяснения взаимосвязи характеристик адсорбционных состояний водорода с физико-химическими параметрами растворителей проведено потенциометрическое титрование скелетного никеля в смешанном растворителе этанол-вода с различным содержанием органического компонента.

Ключевые слова: растворитель, 4-нитротолуол, скелетный никель, гидрогенизация, индивидуальные формы водорода

Известно, что отличительным свойством всех металлов и катализаторов гидрогенизации является наличие на их поверхности значительных количеств адсорбированного водорода [1,2]. Водород связывается каталитически активными центрами в нескольких адсорбционных состояниях, различающихся по типу и энергии связи [3]. Индивидуальные формы водорода обладают различной реакционной способностью в реакциях жидкофазной гидрогенизации, а их величины адсорбции зависят от природы катализатора и состава растворителя. Однако, при описании и моделировании кинетики гидрогенизационных процессов чаще всего учитывается преобладающий вклад в общую скорость реакции лишь одной наиболее реакционноспособной формы водорода.

По данным [4], в реакциях гидрогенизации нитробензола и малеата натрия на скелетном никеле принимают участие две различные формы адсорбированного водорода. Авторы [5] показали, что молекулярная α -форма наиболее активна в каталитических взаимодействиях водорода с соединениями типа алкенов. В реакциях гидрогенизации нитрогруппы и других функциональных групп, содержащих связи азот – кислород, наиболее активна прочносвязанная β -форма адсорбированного водорода

Цель работы заключается в определении влияния состава растворителя на кинетические параметры реакции гидрогенизации 4-нитротолуола и установлении количественных соотношений адсорбционных состояний водорода.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Скелетный никель относится к одному из наиболее эффективных промышленных катализа-

торов гидрогенизации [1]. Скелетные катализаторы, обладая высокой активностью и относительно низкой стоимостью, способны обеспечить получение разнообразных продуктов тонкого органического синтеза с высокими выходами и качеством [5,6]. 4-Аминотолуол используется как сырье при получении различных марок дисперсных красителей [7]. Для проведения реакции гидрогенизации 4-нитротолуола использовали водные растворы 2-пропанола различного состава. Данные растворители находят широкое применение в каталитических технологиях в связи с возможностью легкой регенерации органических компонентов и незначительным антропогенным воздействием на окружающую среду [7,8]. Давления до 1 МПа являются оптимальными для реакций жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов: дальнейшее увеличение давления водорода не вызывает заметного повышения скоростей превращения нитрогруппы [5].

Исследование проводили с использованием скелетного никеля, полученного обработкой заводского сплава состава Ni:Al:Fe=46.3:53.6:0.1 масс.% 7.5 М водным раствором гидроксида натрия в течение одного часа при 273÷278 К и четырех часов при 368÷373 К. Через каждые два часа раствор, насыщенный алюминатами, заменяли свежей порцией раствора гидроксида натрия, полученный скелетный никель отмывали от алюминатов и гидроксида дистиллированной водой до нейтральной реакции по фенолфталеину. В работе использовались катализаторы различной степени дисперсности от 4.8 до 36 мкм. Активный никель имел удельную поверхность и пористость 90 ± 5 м²/г, 0.45 ± 0.5 соответственно [9].

4-Нитротолуол, используемый в качестве гидрируемого соединения, очищали перекристаллизацией из 2-пропанола марки "х.ч." и сушили при температурах не выше 303 К до постоянного веса. Необходимые для опытов количества 4-нитротолуола брали весовым методом. Водные растворы 2-пропанола заданного состава готовили из чистых компонентов гравиметрическим способом. В качестве реакционных сред для проведения реакции гидрогенизации использовали воду, 2-пропанол, содержащий не более 0.05 масс.% воды, а также бинарные растворители с 0.07, 0.19 и 0.68 м.д. 2-пропанола. Все опыты проводили при относительных давлениях, равных 1, 4, 6, 8 и 11 при постоянной температуре 303 К.

Каталитические исследования проводили в реакторе жидкофазной гидрогенизации статическим методом в закрытой системе при постоянном давлении водорода [9]. Методика проведения кинетического эксперимента при атмосферном давлении водорода подробно описана в [9,10]. Исследование кинетики реакции гидрогенизации при повышенном давлении водорода проводили на автоклаве типа Вишневого с визуальным контролем наблюдаемых скоростей реакции по количеству поглощенного водорода. Скорость перемешивания реакционной массы как при атмосферном, так и при повышенных давлениях водорода составляла не менее – 3000 оборотов/минуту, что позволяло исключить влияние внешнего массопереноса на скорости реакции гидрогенизации 4-нитротолуола в изученных условиях.

Для проведения опытов при повышенных давлениях водорода необходимое количество скелетного никеля вместе с 100 см³ используемого растворителя загружали в реактор, систему герметизировали, продували водородом и термостатировали при температуре опыта. Далее катализатор насыщали водородом в течение 10 мин. Затем перемешивание отключали, в реактор загружали точно известное количество 4-нитротолуола, и после герметизации и набора рабочего давления водорода проводили гидрогенизацию. В ходе реакции измеряли количество поглощенного водорода, которое рассчитывали по уменьшению давления в интервалах, не превышающих 0.015 МПа. После падения давления ниже заданного интервала производили набор давления водорода до исходных значений. Гидрогенизацию заканчивали после полного прекращения поглощения водорода из газовой фазы.

Из результатов эксперимента рассчитывали количества поглощенного водорода, наблюдаемые начальные скорости реакции $r_{H_2}^0$, а также

и константы скорости k_H в области первого порядка по гидрируемому соединению [10]. При повышенных давлениях водорода в расчетах использовали значение "мертвого" объема реактора, которое составляло 65 см³. Данную величину определяли экспериментально по известным методикам. Величины k_H^0 в области нулевого порядка рассчитывали по экспериментальным значениям наблюдаемых скоростей поглощения водорода.

$$k_H^0 = r_{H_2}^0 \cdot \frac{\rho_k}{c_{H_2}^0 \left(\tilde{P}_{on} - \tilde{B} \right)} \quad (1)$$

где ρ_k – объемная плотность катализатора, равная для скелетного никеля 4,5 г/см³ [11]; $c_{H_2}^0$ – растворимость водорода в растворителе при температуре опыта по Бунзену см³/см³ж.ф. [12]; \tilde{P}_{on} – общее относительное давление в опыте; \tilde{B} – относительное равновесное давление паров растворителя при температуре опыта.

Статистический анализ показал, что погрешности определения количеств поглощенного водорода, скоростей и констант скоростей реакции при атмосферном давлении не превышали 1.0, 2÷4, 2÷4 %, соответственно, от измеряемых величин. При повышенных давлениях водорода значения возрастали до 2.0, 3÷5, 3÷5 % соответственно.

Расчеты показали, что скорости реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле в водных растворах 2-пропанола с ростом среднего радиуса частиц от 4.8 до 36 мкм снижаются более чем в 2 раза. Данный факт свидетельствует о влиянии внутреннего массопереноса на результаты эксперимента [9] и обосновывает необходимость расчетов скоростей r_s^0 и констант скоростей k_s^0 реакции на равнодоступной поверхности катализатора. Расчет значений r_s^0 представляется более обоснованным, чем k_s^0 , т.к. не использует положение о линейной зависимости наблюдаемой скорости жидкофазной гидрогенизации от давления водорода. В отсутствие внешнего массопереноса скорость реакции на равнодоступной поверхности в области нулевого порядка по гидрируемому соединению r_s^0 на катализаторе с радиусом частиц r_k может быть найдена по значениям наблюдаемой скорости r_H^0 решением трансцендентного уравнения (2):

$$r_H^0 = \frac{3r_s^0 \cdot \left(\text{Pr}_k \cdot \text{cth} \text{Pr}_k - 1 \right)}{\text{Pr}_k^2} \quad (2)$$

где P – модуль Тиле, $P = \sqrt{\frac{K_s^0}{D}}$.

Необходимые значения эффективных коэффициентов диффузии водорода в воде и водных растворах 2-пропанола получены авторами [12].

Для объяснения взаимосвязи характеристик адсорбционных состояний водорода с физико-химическими параметрами растворителей было проведено дополнительное потенциометрическое титрование скелетного никеля в воде и смешанном растворителе этанол - вода с различным содержанием органического компонента. Так как индивидуальные формы адсорбированного водорода принимают участие в поверхностных реакциях гетеролитического распада, то их можно считать особыми кислотно-основными центрами, локализованными в поверхностном слое гетерогенного катализатора. В этом случае потенциометрический метод может дать надежную и достоверную информацию о характеристиках поверхностных равновесий между индивидуальными формами адсорбированного водорода. Подробно о методиках проведения потенциометрического эксперимента изложено в работах [13,14].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости скорости гидрогенизации 4-нитротолуола на равнодоступной поверхности скелетного никеля r_s^0 и наблюдаемых констант скорости реакции в области первого порядка по гидрируемому соединению k_n от состава бинарного растворителя 2-пропанол - вода.

Как следует из данных рис. 1а и результатов других исследований [15], скорости гидрогенизации на равнодоступной поверхности в области нулевого порядка по 4-нитротолуолу при атмосферном давлении водорода с ростом содержания 2-пропанола в бинарном растворителе изменяются экстремально. Максимум скорости отвечает системе, содержащей 0.07 м.д. спирта. В более концентрированных растворах скорости реакции падают и достигают минимальных значений в 2-пропанол. Характер изменения скорости гидрогенизации 4-нитротолуола с ростом содержания спирта при атмосферном давлении хорошо согласуется с аналогичными данными, полученными авторами в работе [16]. При повышенных давлениях водорода зависимости (рис.1 а) носят однопиковый вид, причем максимум r_s^0 смещается в растворители, содержащие 0.17÷0.20 м.д. 2-пропанола, а падение скоростей после максимума становится менее значительным, чем при атмосферном давлении.

Переход в область низких концентраций 4-нитротолуола вызывает изменение характера зависимости кинетических параметров реакции от

состава растворителя. При атмосферном давлении переход от воды к системе, содержащей 0.68 мол. доли 2-пропанола, сопровождается повышением констант скоростей реакции первого порядка, однако дальнейший рост концентрации спирта приводит к уменьшению значений k_n . При относительных давлениях 6.0÷11.0 вид зависимости констант скорости от состава растворителя в пределах погрешности кинетического эксперимента остается неизменным, и наибольшие различия в кинетических параметрах наблюдаются в области концентраций спирта 0.17÷0.60 м.д.

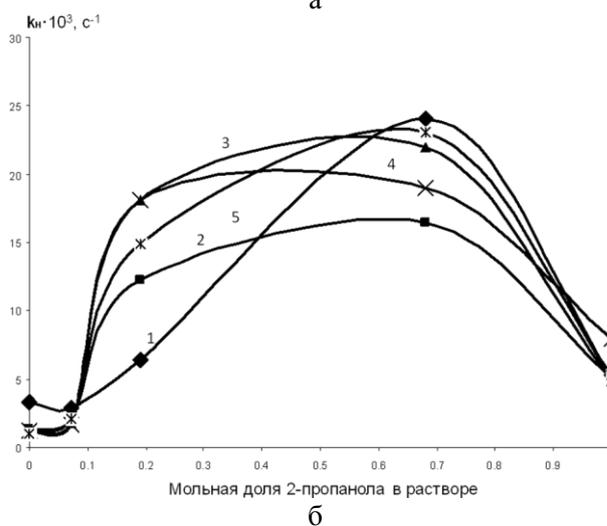
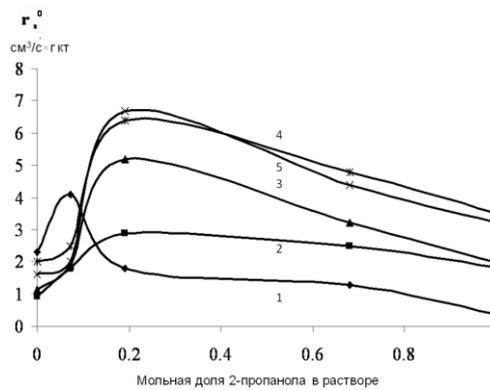


Рис. 1. Зависимости скоростей реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на равнодоступной поверхности скелетного никеля r_s^0 – а) в области высоких концентраций гидрируемого соединения и констант скоростей реакции k_n – б) в области первого порядка от состава бинарного растворителя 2-пропанол–вода при относительных давлениях водорода: 0.93÷0.95 – 1, 4.0 – 2, 6.0 – 3, 8.0 – 4 и 11.0 – 5 при 303 К. Условия эксперимента: $r_k=4.8$ мкм; $m_k=0.625\div0.627$ г; $V_p=100$ см³
 Fig. 1. The 4-nitrotoluene hydrogenation reaction rates on an equally accessible surface of skeletal nickel r_s^0 – а) in the field of high concentration of compound being hydrogenated and rate constants of reaction k_n – б) in the field of the first order on the composition of binary solvent of 2-propanol and water at hydrogen relative pressure: 0.93÷0.95 – 1, 4.0 – 2, 6.0 – 3, 8.0 – 4 and 11.0 – 5 at 303 K. Experimental conditions: $r_k=4.8$ micrometers; $m_k=0.625\div0.627$ g; $V_p=100$ ml

Зависимость констант от состава растворителя при относительном давлении, равном 4.0, занимает промежуточное положение между атмосферным и более высокими давлениями водорода.

Полученные кинетические данные в совокупности с результатами потенциометрических измерений [3,13-16] позволили определить различные формы адсорбированного водорода, связанные поверхностью никеля. Установлено [3], что структура граней монокристаллов Ni [111] и Ni [110] наиболее оптимальна для хемосорбции водорода. В процессе адсорбции образуется молекулярная α -форма водорода, которая представляет собой H_2 или ион $H_2^{\delta+}$, связанные с одним или двумя поверхностными атомами, γ -форма – атомарно адсорбированный водород H, и β -форма – ионизированный водород $H^{\delta+}$ или $H^{\sigma-}$, связанные с одним или несколькими поверхностными атомами металла. Между формами водорода в поверхностном слое устанавливается равновесие [3], на состояние которого влияет природа и состав растворителя.

Влияние природы растворителя на закономерности адсорбции форм водорода можно проанализировать на примере представлений гомологического ряда алифатических спиртов.

На рис. 2 и 3 представлены зависимости величин адсорбции индивидуальных форм водорода от pH среды для систем с мольной долей этанола 0.11 и 0.9 соответственно. Кривые при других содержаниях этанола имеют аналогичный характер.

Полученные данные свидетельствуют о том, что в системе этанол – вода с ростом pH поверхностная концентрация молекулярных форм снижается, а доля прочносвязанных форм возрастает, аналогично водным растворам. Рассчитанные для изучаемой системы величины адсорбционных коэффициентов ниже таковых для воды, что может быть связано с влиянием растворителя.

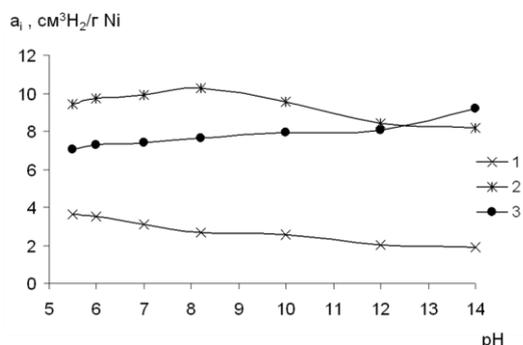


Рис. 2. Зависимость адсорбции форм от pH для системы этанол-вода с мольной долей спирта 0.11: 1- α -форма; 2- γ -форма; 3- β_2 -форма

Fig. 2. The dependence of the individual forms adsorption values on the pH for the system of ethanol-water with the molar fraction of alcohol of 0.11: 1- α -form; 2- γ -form; 3- β_2 -form

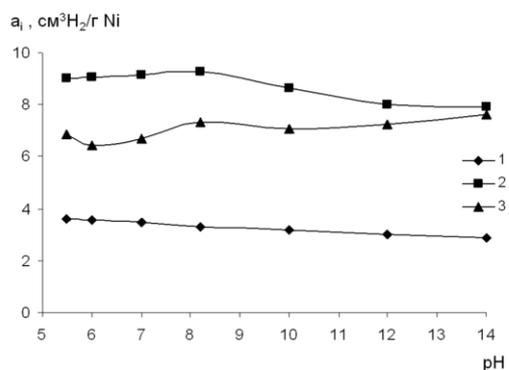


Рис. 3. Зависимость адсорбции форм водорода от pH в растворителе этанол-вода с мольной долей спирта 0.9: 1- α -форма; 2- γ -форма; 3- β_2 -форма

Fig. 3. The dependence of adsorption of hydrogen forms on the pH in the ethanol-water solvent with alcohol mole fraction of 0.9: 1- α -form; 2- γ -form; 3- β_2 -form

Выводы о влиянии растворителя на состояние индивидуальных форм водорода могут быть сделаны на основании термодинамических характеристик форм, полученных методом моделирования с использованием данных потенциометрического титрования и результатов адсорбционно-калориметрического эксперимента. В таблице представлены термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода на поверхности скелетного никеля из растворителя этанол - вода с различным содержанием этанола: $\Delta_a G^0(H_2)$ – изменение энергии Гиббса адсорбции, $\Delta_a H^0(H_2)$ – теплота адсорбции, $\Delta_a S^0(H_2)$ – изменение энтропии адсорбции. Погрешность в определяемых величинах не превышала 5% и в таблице не представлена.

Таблица

Термодинамические характеристики индивидуальных форм водорода в системе этанол-вода при pH 8.2 и различных мольных долях этанола
Table. The thermodynamic characteristics of hydrogen individual forms in the ethanol-water system at pH 8.2 and at various molar fractions of ethanol

| Мольная доля | Форма | $-\Delta_a G^0(H_2)$, кДж/моль | $-\Delta_a H^0(H_2)$, кДж/моль [14] | $-\Delta_a S^0(H_2)$, Дж/моль К |
|--------------|-----------|---------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| 0.11 | α | 14.38 | 29.70 | 52.96 |
| | γ | 20.61 | 74.35 | 179.94 |
| | β_2 | 34.79 | 149.50 | 382.00 |
| 0.28 | α | 13.58 | 28.26 | 48.46 |
| | γ | 19.80 | 61.35 | 137.13 |
| | β_2 | 33.89 | 151.10 | 386.84 |
| 0.48 | α | 13.51 | 29.50 | 52.78 |
| | γ | 19.72 | 60.22 | 133.66 |
| | β_2 | 33.92 | 152.95 | 392.85 |
| 0.78 | α | 13.58 | 29.11 | 51.24 |
| | γ | 19.80 | 41.60 | 71.95 |
| | β_2 | 33.89 | 143.84 | 362.88 |
| 0.90 | α | 13.57 | 31.63 | 59.59 |
| | γ | 19.82 | 41.54 | 71.69 |
| | β_2 | 33.89 | 139.55 | 348.70 |

Из данных таблицы следует, что при переходе от водных растворов к неводным средам, в частности, к системе этанол - вода наблюдается уменьшение величин нормального сродства и увеличение энтропий адсорбции по абсолютной величине. Причем для γ -формы изменение энтропии падает с ростом мольной доли спирта, а для α - и β_2 -форм имеет сложный характер. В областях мольных долей этанола $0.2 \div 0.4$ и $0.7 \div 0.9$ энтропии адсорбции γ -формы в пределах погрешности эксперимента остаются практически постоянными и не зависят от состава растворителя. Области, в которых наблюдаются максимумы зависимостей изменения энтропий адсорбции α - и β_2 -форм от состава растворителя, по всей видимости, отвечали областям существования смешанных водно-спиртовых структур.

Растворитель может изменять количественные характеристики поверхностных равновесий, что будет выражаться в закономерном изменении величин адсорбции индивидуальных форм. Изменения величин адсорбции водорода под действием растворителя или количественное перераспределение индивидуальных форм адсорбата является основной причиной влияния природы и состава среды на закономерности адсорбции.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Сокольский Д.В., Сокольская А.М.** Металлы-катализаторы гидрогенизации. Алма-Ата: Наука. 1970. С. 45-175;
Sokol'skiy D.V., Sokolskaya A.M. Metals as catalysts of hydrogenation. Alma-Ata: Nauka. 1970. P. 45-175 (in Russian).
2. **Танабе К.** Катализаторы и каталитические процессы. М.: Мир. 1983. С. 166;
Tanabe K. Catalysts and catalytic processes. M.: Mir. 1983. P. 166 (in Russian).
3. **Steinruck H.P.** // Phys.Rev.B.: Condens. Matter. 1985. V. 32. N 8. P. 5032-5037.
4. **Улитин М.В., Лефедова О.В., Барбов А.В., Гостикин В.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 62-72;
Ulitin M.V., Lefedova O.V., Barbov A.V., Gostikin V.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 62-72 (in Russian).
5. **Сокольский Д.В.** Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука. 1979. С. 436;
Sokol'skiy D.V. Hydrogenation in solutions. Alma-Ata: Nauka. 1979. P. 436 (in Russian).
6. **Фасман А.Б., Сокольский Д.В.** Структура и физико-химические свойства скелетных катализаторов. Алма-Ата: Наука. 1968. С. 176;
Fasman A.B., Sokol'skiy D.V. Structure and physical-chemical properties of skeletal catalysts. Alma-Ata: Nauka. 1968. 176 P (in Russian).
7. **Ворожцов Н.Н.** Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. М.: Госхимиздат. 1955. С. 750;
Vorozhtsov N.N. Bases of synthesis of intermediate products and dyes. M.: Goskhimizdat. 1955. P. 750 (in Russian).
8. **Крылов О.В.** // Экология и жизнь. 1999. Вып. 4. С. 37-48;
Krylov O.V. // Ekologiya i Zhizn. 1999, N 4. P. 37-48 (in Russian).
9. **Белоголов К.Н., Гостикин В.П., Базанова И.Н., Комаров С.А.** // Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. Вып. 2. С. 419-428;
Belonogov K.N., Gostikin V.P., Bazanova I.N., Komarov S.A. // Kinetika i Kataliz. 1980. V. 21. N 2. P. 419-428 (in Russian).
10. **Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П.** // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. Вып. 3. С. 497-505;
Ulitin M.V., Barbov A.V., Shalyukhin V.G., Gostikin V.P. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1993. V. 66. N 3. P. 497-505 (in Russian).
11. **Никольский Б.П.** Справочник химика. Л.: Химия. 1965. Т. 3. С. 316-320;
Nikol'skiy B.P. Handbook of chemist. L.: Khimiya. 1965. V. 3. P. 316-320 (in Russian).
12. **Нищенкова Л.Г., Улитин М.В., Горелов В.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1990. Т. 33. Вып. 11. С. 22-27;
Nishchenkova L.G., Ulitin M.V., Gorelov V.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1990. V. 33. N 11. P. 22-27 (in Russian).
13. **Филиппов Д.В., Улитин М.В., Черников В.В., Барбов А.В.** // ЖФХ. 2005. Т. 78. Вып. 5. С. 861-866;
Filippov D.V., Ulitin M.V., Chernikov V.V., Barbov A.V. // Zhurn. Fiz. Khimii. 2005. V. 78. N 5. P. 861-866 (in Russian).
14. **Барбов А.В., Филиппов Д.В., Улитин М.В.** Сб. Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции. Иваново. 2009. С. 138-165;
Barbov A.V., Filippov D.V., Ulitin M.V. Collection. Problems of thermodynamics of surface phenomena and adsorption. Ivanovo. 2009. P. 138-165 (in Russian).
15. **Захаров О.В., Улитин М.В., Немцева М.П., Осипов И.К., Комаров А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 1. С. 79-83;
Zakharov O.V., Ulitin M.V., Nemtseva M.P., Osipov I.K., Komarov A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 1. P. 79-83 (in Russian).
16. **Кротов А.Г., Лефедова О.В.** // ЖФХ. 2002. Т. 76. Вып. 6. С. 1048-1051;
Krotov A.G., Lefedova O.V. // Zhurn. Fiz. Khimii. 2002. V. 76. N 6. P. 1048-1051 (in Russian).

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

А.Е. Киселев, Л.С. Кудин, А.П. Ильин

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА $K_2O \cdot nFe_2O_3$. II. ТЕРМОДИНАМИКА СУБЛИМАЦИИ K_2O

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

Приведены результаты масс-спектрометрического исследования сублимации оксида калия из систем $K_2O \cdot nFe_2O_3$, приготовленных с применением механохимической активации (МХА) в качестве основы катализатора. Измерены давления пара над образцами различного состава и определены энтальпии сублимации образцов в форме K_2O .

Ключевые слова: энтальпия сублимации, масс-спектрометрия, состав пара, механохимическая активация, система $K_2O \cdot nFe_2O_3$

ВВЕДЕНИЕ

Большое количество продуктов (изопрен, стирол, водород, аммиак и др.) химической промышленности производится на железоксидных катализаторах с добавкой K_2O (от 2 – 20 масс.%) [1-3]. В связи с широким применением катализаторов $K_2O \cdot nFe_2O_3$, исследование их фазового состава и термодинамических характеристик имеет важное значение для более глубокого понимания процессов формирования фаз контакта, предшествующих фазам активного компонента после активационной разработки. В данном сообщении изложены результаты рентгенофазового анализа и масс-спектрометрического исследования термодинамики сублимации оксида калия из системы $K_2O \cdot Fe_2O_3$ как основы катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рентгенофазовый анализ свежесинтезированных образцов проводился на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $Cu_{K\alpha}$ ($\lambda=0,15405$ нм) с шагом сканирования $0,01^\circ$ в интервале $20 - 70^\circ$.

Аппаратура [4] и методика проведения масс-спектрометрического эксперимента описаны в статье, опубликованной ранее.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенофазовый анализ. Анализ полученных рентгенограмм (рис. 1-3) показывает, что после отжига образцы содержат ферриты калия, а также присутствуют рефлексы Fe_2O_3 , указывая на незавершенность твердофазного процесса. В связи с недостаточным разрешением сканирования, не представляется возможным однозначно выявить присутствие отдельных фаз моноферрита и гексаферрита калия, тем более, что последние очень схожи [5-8]. Тем не менее, определены основные рефлексы искомым фаз, что позволяет качественно судить о присутствии ферритов. В остальном,

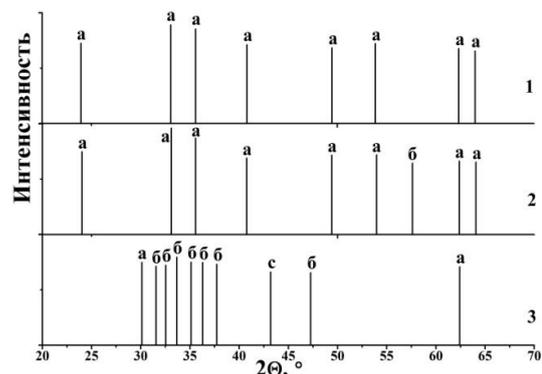


Рис. 1. Рентгенограмма образцов серии ферритов с соотношением $K_2O:Fe_2O_3=1:6$
Fig. 1. X-ray pattern of the samples of ferrite series with the ratio of $K_2O:Fe_2O_3=1:6$

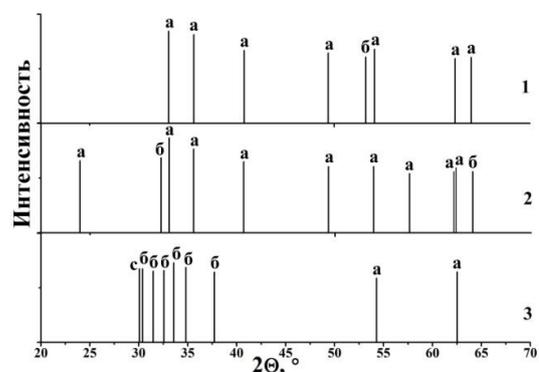


Рис. 2. Рентгенограмма образцов серии ферритов с соотношением $K_2O:Fe_2O_3=1:3$
Fig. 2. X-ray pattern of the samples of ferrite series with the ratio of $K_2O:Fe_2O_3=1:3$

согласно [5-12], можно полноправно утверждать о формировании соединений ортоферрита калия $K_2O \cdot Fe_2O_3$ и гексаферрита калия $K_2O \cdot 6Fe_2O_3$ в смесях с соотношением $K_2O:Fe_2O_3 = 1:1$ и $K_2O:Fe_2O_3 = 1:6$ соответственно. В смеси $K_2O:Fe_2O_3 = 1:3$ образуется сложная система из сопутствующих гексаферриту α - и β - ферритовых комплексов с K_2O в среде Fe_2O_3 [13-15]. В системе $Fe_2O_3:K_2O=1:1$ образуется только ортоферрит калия $KFeO_2$ [5, 9].

Помимо $KFeO_2$, авторы [7] указывают на наличие гексаферрита калия $K_2O \cdot 6Fe_2O_3$ с областью существования фазы $K_2O \cdot (5,94 \div 6,57)Fe_2O_3$ [6,13]. При отжиге смеси оксидов с соотношением $Fe_2O_3:K_2O = 6:1$ более 4 ч в системе образуется только гексаферрит [16]. О существовании других фаз полиферритов калия до сих пор нет полной ясности.

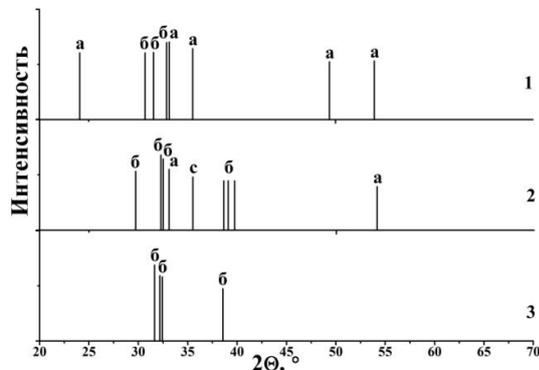


Рис. 3. Рентгенограмма образцов серии ферритов с соотношением $K_2O:Fe_2O_3=1:1$. Обозначения к рис. 1–3: а – фаза Fe_2O_3 , б – фаза $K_2O \cdot nFe_2O_3$, с – фаза Fe_3O_4 ; 1 – отжиг при $500^\circ C$; 2 – отжиг при $700^\circ C$; 3 – отжиг при $900^\circ C$

Fig. 3. X-ray pattern of the samples of ferrite series with the ratio of $K_2O:Fe_2O_3=1:1$. Notation for Fig. 1-3: a - the phase of Fe_2O_3 , б - the phase of $K_2O \cdot nFe_2O_3$, с - the phase of Fe_3O_4 ; 1 - the annealing at $500^\circ C$; 2 - the annealing at $700^\circ C$; 3 - the annealing at $900^\circ C$

Масс-спектрометрическое исследование термодинамики сублимации. Оценка массы испарившегося оксида калия (детали расчета см. в [17]), проведенная на основе уравнения Герца-Кнудсена в совокупности с измерениями ионных токов K^+ , показывает, что потеря массы в виде K_2O за время эксперимента не превышает 0,03 масс.%. Таким образом, в первом приближении состав твердой фазы можно считать не изменяющимся и в этом допущении для расчета энтальпии сублимации применимы методы равновесной термодинамики.

Для всех синтезированных образцов проведено масс-спектрометрическое исследование процесса сублимации в интервале температур 600 – 1200 К, в ходе которого измерялись временные и температурные зависимости ионных токов. Подробное описание процесса сублимации в указанном интервале температур дано в опубликованной ранее статье.

После окончания процесса ферритизации, о чем можно судить по исчезновению в масс-спектре ионного тока CO_2^+ , начиная с температуры ~ 890 К, в масс-спектре появляется ион K^+ . Анализ формы кривой эффективности ионизации (КЭИ) K^+ и сравнение измеренных энергий появления иона K^+ с литературными данными [18] свидетельствуют о том, что он образуется в результате диссоциативной ионизации молекулы K_2O [17]. При этом молекулярный ион K_2O^+ из-за

его низкой интенсивности, как следствие высокой степени диссоциативной ионизации с образованием иона K^+ , в изученном интервале температур (890 – 1030 К) обнаружен не был.

На основе измеренных интенсивностей ионных токов K^+ по стандартной масс-спектрометрической методике с ионизацией продуктов испарения электронами определено давление $p(K_2O)$. Температурная зависимость давления пара аппроксимирована линейным уравнением вида $\lg p = -A/T + B$, коэффициенты которого для всех исследованных образцов приведены в таблице, а соответствующие графики – на рис. 4.

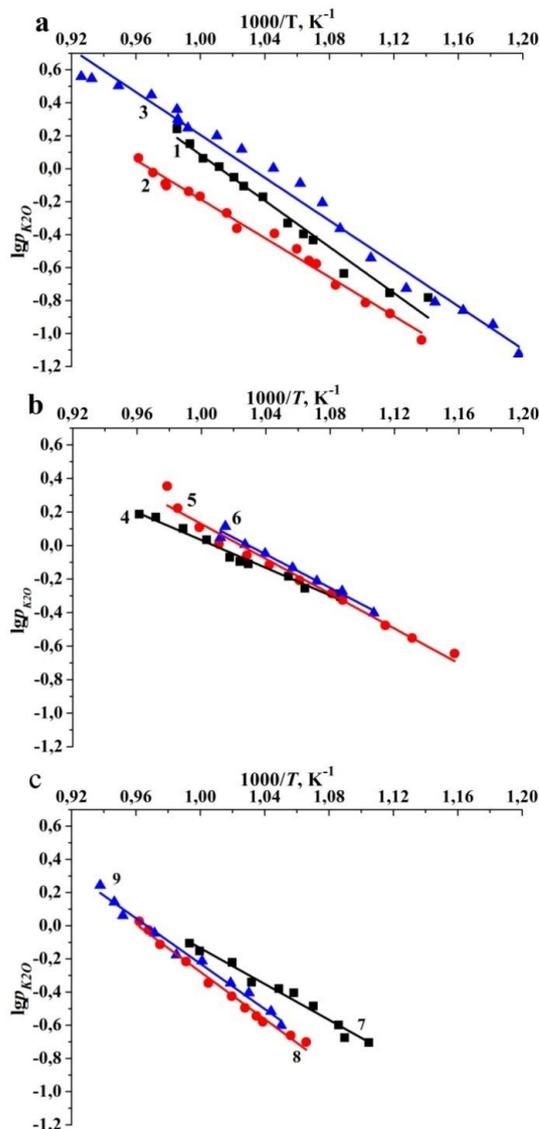


Рис. 4. Температурные зависимости давления пара K_2O : 1, 2, 3 – соотношение $Fe_2O_3:K_2O=6:1$, отжиг при 500, 700 и $900^\circ C$; 4, 5, 6 – $Fe_2O_3:K_2O=3:1$, отжиг при 500, 700 и $900^\circ C$; 7, 8, 9 – $Fe_2O_3:K_2O=1:1$, отжиг при 500, 700 и $900^\circ C$;

Fig. 4. The temperature dependencies of the vapor pressure of K_2O : 1, 2, 3 – the ratio of $Fe_2O_3:K_2O=6:1$, the annealing at 500, 700 and $900^\circ C$; 4, 5, 6 – $Fe_2O_3:K_2O=3:1$, the annealing at 500, 700 and $900^\circ C$; 7, 8, 9 – $Fe_2O_3:K_2O=1:1$, the annealing at 500, 700 and $900^\circ C$

Рассчитанные по уравнению Вант-Гоффа («расчет по II закону термодинамики») величины энтальпий сублимации образцов в форме оксида калия также приведены в таблице.

Как видно из рис. 4, величины давлений K_2O над различными образцами соизмеримы (различие не превышает фактора 3), что, очевидно, указывает на близость их структурных и энергетических характеристик. С другой стороны, давление K_2O над системами $K_2O \cdot nFe_2O_3$, в среднем, на порядок меньше, чем над чистой фазой K_2O [19], что естественно, поскольку активности K_2O в системе меньше единицы. В отдельно взятом ряду образцов (например, 1-3 на рис. 4) давления K_2O также достаточно близки и не выходят за пределы точности рутинных масс-спектрометрических измерений. Разброс давлений внутри одной серии (при разных ТО) можно объяснить сложностью получения структурно и энергетически однородных продуктов в гетерогенных реакциях даже для одних и тех же исходных составов реагентов [20]. С другой стороны, независимость давлений K_2O от температуры отжига на стадии синтеза означает, что формирующаяся на этой и последующей стадии отжига в условиях вакуума конечная фаза зависит только от соотношения компонентов в исходной смеси. Температура отжига, таким образом, оказывает влияние лишь на скорость и степень ферритизации.

Таблица

Коэффициенты уравнения $\lg p_{pa} = -A/T + B$ и энтальпии сублимации K_2O из системы $K_2O \cdot nFe_2O_3$
Table. The coefficients of equation $\lg p_{pa} = -A/T + B$ and the enthalpies of sublimation of K_2O from system $K_2O \cdot nFe_2O_3$

| Образец | Состав масс.% K_2O | ΔT , К | Коэффициенты | | $\Delta_s H^\circ(T^*)$ кДж/моль |
|-------------------------|-----------------------------|----------------------------------|-------------------------|-------------------------|--|
| | | | -A | B | |
| ГК500 ГК700 ГК900 | 8,89 $Fe_2O_3:K_2O=6:1$ | 875÷1015 880÷1040 835÷1080 | 6,996 5,911 6,496 | 7,082 5,726 6,701 | 181,8±6,1 161,0±3,1 172,2±3,7 171,7±25,8 |
| ТК500 ТК700 ТК900 | 16,37 $Fe_2O_3:K_2O=3:1$ | 920÷1040 875÷1020 900÷990 | 4,123 5,199 4,994 | 4,156 5,327 5,141 | 126,8±3,3 147,4±4,7 143,5±5,3 139,2±27,5 |
| МК500 МК700 МК900 | 37,01 $Fe_2O_3:K_2O=1:1$ | 905÷1010 940÷1040 950÷1065 | 5,412 7,145 6,842 | 5,277 6,867 6,613 | 151,5±5,4 184,7±4,6 178,9±5,2 171,7±44,0 |

Примечание. Со знаком «±» приведено стандартное отклонение (для величин, полученных по II закону термодинамики) и оценка предельной погрешности (для рекомендованных величин)

Note. «±» means the standard deviation (for values obtained on II law of thermodynamics) and estimation of limit error (for recommended values)

Энтальпии сублимации в пределах одного состава (таблица) близки по величине. Какой-либо закономерности от температуры отжига исходной смеси, как и в случае давлений, также не проявляется. Это может служить основанием того, что в процессе отжига, в зависимости от состава исходных компонентов, формируются фазы строго определенного состава, в частности *орто*- ($Fe_2O_3:K_2O = 1:1$) и *гекса*- ($Fe_2O_3:K_2O = 6:1$) ферриты калия. Поэтому средневзвешенные по каждому составу значения энтальпий сублимации (в таблице выделены жирным шрифтом) относятся к соответствующим фазам. Близость величин энтальпий сублимации для *орто*- и гексаферритов калия, очевидно, отражают близость как морфологических и энергетических свойств поверхностей этих фаз, так и механизма сублимации молекул K_2O . Для состава $Fe_2O_3:K_2O = 3:1$ энтальпия сублимации несколько ниже, что определенно указывает на то, что в данном случае оксид калия находится в более слабом электростатическом поле, создаваемом, по-видимому, молекулами свободного гематита. Структура твердой фазы такого состава состоит из сопутствующих гексаферриту α - и β - ферритовых комплексов с K_2O в среде Fe_2O_3 [13-15], что вполне может создавать большую напряженность в решетке и приводить к ослаблению связи молекулы K_2O с гематитом, и как следствие, с поверхностью фазы.

ВЫВОДЫ

Впервые определены энтальпии сублимации каталитической системы $K_2O \cdot nFe_2O_3$ с различным соотношением компонентов в форме K_2O . Одинаковые значения энтальпии сублимации, $\Delta_s H^\circ(960 \text{ К})$, *орто*- и гексаферрита калия: $171,7 \pm 25,8$ и $171,7 \pm 44,0$ кДж/моль отражают близость морфологических и энергетических свойств поверхностей этих фаз. Более низкая величина энтальпии сублимации системы с соотношением $Fe_2O_3:K_2O = 3:1$ $\Delta_s H^\circ(960 \text{ К}) = 139,7 \pm 16,2$ кДж/моль характеризуется большей напряженностью образующейся структуры твердой фазы.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ройтер В.А.** Каталитические свойства веществ. Справочник. АН УССР. / Под ред. Ройтера В.А. Киев: Наукова Думка» 1968. 1464 с.;
Reuter V.A. The catalytic properties of substances. Handbook. AS USSR. / Ed. Reuter V.A. Kiev: Naukova Dumka. 1968. 1464 p. (in Russian).
2. **Котельников Г.Р., Струнникова Л.В., Патанов В.А., Арапова И.П.** Катализаторы дегидрирования низших парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1978. 68 с.;
Kotelnikov G.R., Strunnikova L.V., Patanov V.A., Arapova I.P. Catalysts for the dehydrogenation of lower paraf-

- fins, olefins and alkyl aromatic hydrocarbons. M.: TSNIITEneftkhim. 1978. 68 p. (in Russian).
3. **Мельников Е.Я., Салтанова В.П., Наумова А.М., Блинова Ж.С.** Технология неорганических веществ и минеральных удобрений: учебник для техникумов. М.: Химия. 1983. 432 с.;
Melnikov E.Ya., Saltanova V.P., Naumova A.M., Blinova Zh.S. Technology of inorganic substances and mineral fertilizers: a textbook for colleges. M.: Khimiya. 1983. 432 p. (in Russian).
 4. **Дунаев А.М., Крючков А.С., Кудин Л.С., Бутман М.Ф.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 73-77;
Dunaev A.M., Kryuchkov A.S., Kudin L.S., Butman M.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 8. P. 73-77 (in Russian).
 5. **Судзиловская Т.Н., Степанов Е.Г., Котельников Г.Р., Струнникова Л.В.** // Основы органического синтеза и нефтехимия. 1985. С. 85 – 91;
Sudzilovskaya T.N., Stepanov E.G., Kotelnikov G.R., Strunnikova L.V. // Basic organic synthesis and petrochemistry. 1985. P. 85 - 91 (in Russian).
 6. **Нипан Г.Д.** Электрохимическое и термодинамическое исследование полиферрита калия со структурой бета-глинозема. М.: МГУ. 1977;
Nipan G.D. Electrochemical and thermodynamic study of potassium polyferrite with beta-alumina structure. M: Moscow State University. 1977 (in Russian).
 7. **Scholder R., Mansmann M.** // Zeits. für anorg. und allgem. Chem. // 1963. Bd. 321. S. 246 – 261.
 8. **Дворецкий Н.В., Степанов Е.Г., Смирнова Е.А., Струнникова Л.В.** // Вопросы кинетики и катализа. Иваново. 1986. С. 110 – 114;
Dvoretzkiy N.V., Stepanov E.G., Smirnova E.A., Strunnikova L.V. // Problems of Kinetics and Catalysis. Ivanovo. 1986. P. 110 - 114 (in Russian).
 9. **Новосадова Е.Б., Белоусов А.Г., Пашкова Е.В.** // Укр. Хим. журн. 1986. Т. 52. № 7. С. 704 – 708;
Novosadova E.B., Belousov A.G., Pashkova E.V. // Ukr. Khim. Zhurn. 1986. V. 52. N 7. P. 704 - 708. (in Russian).
 10. **Громов О.Г., Кузьмин А.П., Кунина Г.Б.** // ЖПХ. 2000. Т. 73. Вып. 2. С. 237 – 241;
Gromov O.G., Kuzmin A.P., Kunina G.B. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2000. V. 73. N 2. P. 237 - 241 (in Russian).
 11. **Rooymans C.J.M., Langereis C., Schulkes J.A.** // Solid state commun. 1965. V. 4. P. 85-87.
 12. **Плясова Л.М., Андрушкевич М.М., Котельников Г.Р.** // Кинетика и катализ. 1976. Т. 17. № 3. С. 750 – 757;
Plyasova L.M., Andrushkevich M.M., Kotelnikov G.R. // Kinetika i Katalis. 1976. V. 17. N 3. P. 750 - 757 (in Russian).
 13. **Takahashi T., Kuwabara K., Kase J.** // Denki Kagaku. 1975. V. 43. P. 273-277.
 14. **Takahashi T., Kuwabara K.** // J. Solid State Chem. 1979. V. 29. № 1. P. 27-34.
 15. **Takahashi T., Kuwabara K., Kase J.** // Nippon Kagaku Kaissi. 1975. № 8. P. 1305-1310.
 16. **Дворецкий Н.В.** Физико-химические основы синтеза и модифицирования каталитически активных ферритных систем. Дис. ... д.х.н. ЯГТУ. 2011. 222 с.;
Dvoretzkiy N.V. Physico-chemical basis of the synthesis and modification of the catalytic active ferrite systems. Doctor dissertation on chemical science. Yaroslavl .Yaroslavl State Technical University. 2011. 222 p. (in Russian).
 17. **Киселев А.Е.** Исследование состава паровой фазы над полиферритами калия методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Магистерская дис. ИГХТУ. 2012. 114 с.;
Kiselev A.E. Study of the composition of the vapor phase over potassium polyferrites by the high temperature mass spectrometry method. Master's thesis. ISUCT. 2012. 114 p. (in Russian).
 18. **Кудин Л. С.** Термическая эмиссия ионов неорганическими соединениями металлов I-III группы и термодинамические характеристики газообразных положительных и отрицательных ионов. Дис. ... д.х.н. Иваново. ИГХТУ. 1994. 547 с.;
Kudin L.S. Thermal emission of ions of inorganic metal compounds of I-III group and thermodynamic properties of gaseous positive and negative ions. Doctor dissertation on chemical science. Ivanovo. ISUCT. 1994. 547 p. (in Russian).
 19. **Казенас Е.К., Цветков Ю.В.** Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ. 2008. 480 с.;
Kazenas E.K., Tsvetkov Yu.V. Thermodynamics of oxides evaporation. M.: Publishing House of the LCI. 2008. 480 p. (in Russian).
 20. **Дельмон Б.** Кинетика гетерогенных реакций. Пер. с франц. / Под ред. В.В. Болдырева. М.: Мир. 1972. 554 с.;
Del'mon B. Kinetics of heterogeneous reactions. / Ed. V.V. Boldyrev. M.: Mir". 1972. 554 p. (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра физики,
кафедра технологии неорганических веществ

Н.А. Нестерова, Е.Ф. Панарин*, И.И. Гаврилова

**КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГОМОПОЛИМЕРИЗАЦИИ N-ВИНИЛФОРМАМИДА
(В ВОДЕ И МАССЕ)**

(Институт высокомолекулярных соединений РАН,

*Санкт-Петербургский государственный политехнический университет)

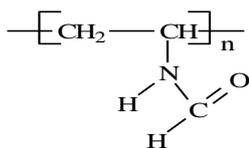
e-mail: nesnat@list.ru

Дилатометрическим методом изучена кинетика полимеризации N-винилформамида в воде и массе с использованием динитрила азобисизомаляной кислоты и перекиси водорода в качестве инициаторов. Определены порядки реакции по инициатору и мономеру. Рассчитаны константы скорости реакции полимеризации и энергии активации.

Ключевые слова: N-винилформамид, кинетика гомополимеризации

ВВЕДЕНИЕ

Производство водорастворимых полимеров на основе N-виниламидов увеличивается с каждым годом в связи с их широким применением в разных областях промышленности [1]. Среди поли-N-виниламидов особый интерес представляет поли-N-винилформамид (ПВФА).



ПВФА – водорастворимый, неионогенный полимер, который после удаления защитной формильной группы путем кислотного или основного гидролиза превращается в поливиниламин. Поливиниламин и его сополимеры применяют в качестве флокулянтов в технологии водоподготовки и бумажной промышленности, в качестве полимера-носителя лекарственных веществ и т.д. [2,3]. Вместе с тем, в литературе недостаточно информации о закономерностях радикальной полимеризации N-ВФА. Анализ экспериментально полученных значений порядка реакции по инициатору и мономеру, основного уравнения скорости радикальной полимеризации позволяет получить исходные данные для технологических расчетов, а так же сравнительную оценку эффективности различных инициаторов, выявить влияние физических факторов на среднюю степень полимеризации. В связи с этим, цель настоящей работы состояла в исследовании кинетики радикальной гомополимеризации N-ВФА в воде и массе и установлении влияния типа иницирующей системы на кинетические параметры и молекулярную массу ПВФА.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

N-ВФА (производство «Aldrich») очищали двойной перегонкой при 62°C (2 мм рт. ст.). Мономер имел характеристики, соответствующие

литературным данным: $\rho_m = 1.014 \text{ г/см}^3$. $n_D^{20} = 1.4920$ [1].

Динитрил азобисизомаляной кислоты (ДАК) дважды перекристаллизован из спирта. $M_M = 164.2$, $T_{пл} = 103^\circ\text{C}$.

Система $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ работает как окислительно-восстановительная только в присутствии следовых количеств железа, присутствующих в воде, применяемой в качестве растворителя [4]. В работе использовали дистиллированную воду, по физико-химическим показателям соответствующую ГОСТ 6709-72. Соотношение $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH} = 0.75$ (объемное) было подобрано нами в работе [5] как наиболее эффективное для данной системы.

Концентрация водного раствора аммиака 6.75%, $\rho = 0.970 \text{ г/см}^3$. Концентрация водного раствора перекиси водорода 3.5%, контроль концентрации осуществляли перманганатометрией [6]. Кинетику радикальной полимеризации N-ВФА изучали дилатометрическим методом по стандартной методике [7] с помощью горизонтального микроскопа МИР-1М. Плотность полимера $\rho_p = 1.335 \text{ г/см}^3$ рассчитана из коэффициента плавучести [8], термический коэффициент объемного расширения N-ВФА, $\alpha_m = 9.5 \cdot 10^{-4} \text{ мл/град}$ [9]. Полимеризацию проводили в запаянных стеклянных ампулах в инертной среде при разных температурах.

Для определения порядка реакции по мономеру в растворителе (воде) проводили полимеризацию при постоянном суммарном объеме мономера и растворителя, постоянной концентрации инициатора в суммарном объеме (для ДАК 0.041 моль/л, для H_2O_2 0.116 моль/л (при постоянном соотношении $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2 = 0.75$)) и различной концентрации мономера (объемные соотношения N-ВФА : $\text{H}_2\text{O} = 1:5, 2:4, 3:3, 4:2, 5:1$) при 60°C. Из-за низкой растворимости ДАК в воде, загрузку в ампулы осуществляли в следующей последовательности: сначала в ампулу загружался мономер,

далее инициатор растворяли в мономере, затем добавляли растворитель.

Для определения порядка реакции полимеризации по инициатору проводили полимеризацию в массе одинакового количества мономера (0.2 мл) с различными количествами инициатора (0.1; 0.3; 0.5; 0.7; 1 вес%) при 55, 60 и 65°C (для полимеризации с H₂O₂) и при 50, 60 и 70°C (для полимеризации с ДАК).

Константа скорости реакции *K* не зависит от концентрации реагирующих веществ, но сильно изменяется с температурой. Константу скорости реакции *K* рассчитывали после определения скорости полимеризации и порядков реакции по инициатору и мономеру по уравнению:

$$\lg K = \lg V - (n \cdot \lg [I] + m \cdot \lg [M]).$$

Суммарная (эффективная) величина энергии активации процесса полимеризации *E* равна: $E = 1/2 \cdot E_{ин} + (E_p - 1/2 \cdot E_{об})$, где *E_{ин}*, *E_p*, *E_{об}* – энергия активации процессов инициирования, роста и обрыва цепи. Суммарная энергия была найдена двумя способами: 1) графическим методом, путем построением графика зависимости $\lg K$ от $1/T$, тангенс угла наклона полученной прямой численно равен $E/4,57$; 2) расчетным путем по формуле: $E = 4,57 \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot (\lg K_1 - \lg K_2) / (T_1 - T_2)$.

Характеристическую вязкость определяли в вискозиметре Уббелодде в 1 М растворе хлорида калия (KCl) при 25°C и 0.2 М растворе хлорида натрия (NaCl) при 20°C. Молекулярную массу ПВФА рассчитывали по уравнениям:

$$[\eta]_{0,2M NaCl}^{20^\circ C} = 10,74 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,76}$$

$$[\eta]_{1M KCl}^{25^\circ C} = 8,44 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,78} \quad [8]$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полимеризация в массе

На рис. 1 показаны кривые зависимости логарифма начальной скорости (конверсия мономера в полимер не превышает 10%) реакции от логарифма концентрации инициатора при 60°C.

Тангенс угла наклона прямых численно равен порядку реакции по инициатору. Для полимеризации в присутствии ДАК порядок реакции по инициатору $0,8 \pm 0,03$, для полимеризации в присутствии перекиси водорода – $0,5 \pm 0,02$. Молекулярная масса ПВФА, полученного в присутствии перекиси, уменьшается с увеличением концентрации инициатора с $55 \cdot 10^3$ (0.1 вес%) до $32 \cdot 10^3$ (1 вес%). Для полимеризации с ДАК при 60°C наблюдали гель-эффект (рис. 2, кр. (1а-3а)), молекулярная масса растворимой фракции полимера составляет $1250 \cdot 10^3$. Порядок реакции по инициатору, стремящийся к 1, характерен для гетерогенных систем [10,11] и для реакции обрыва цепи по механизму диспропорционирования. По-

явление в реакционной среде сшитого полимера и объясняет порядок реакции по инициатору (ДАК) больше 0.5. Для системы с пероксидом водорода можно сделать вывод, что обрыв цепи происходит рекомбинацией.

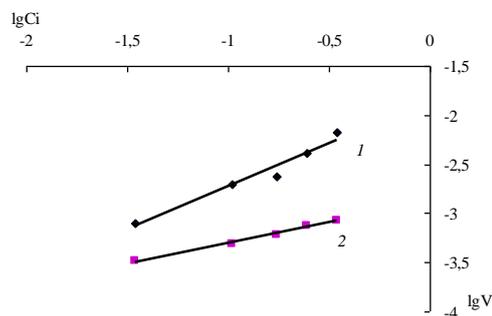


Рис. 1. Зависимости логарифма скорости реакции полимеризации в массе от логарифма концентраций инициатора, 60°C: 1 – для полимеризации с ДАК; 2 – для полимеризации с H₂O₂
Fig. 1. The dependence of the rate logarithm of polymerization reaction in a bulk on initiator concentration, 60°C: 1 – polymerization in the presence of AIBN, 2 – polymerization in the presence of H₂O₂

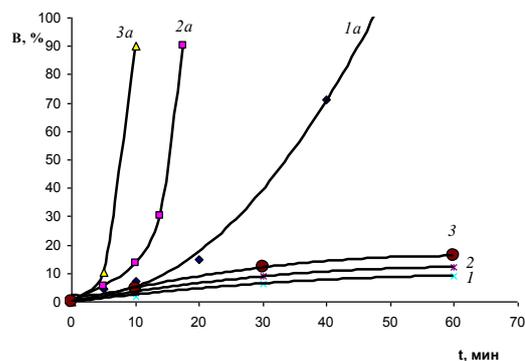


Рис. 2. Зависимость выхода полимера от концентрации инициаторов (ДАК, H₂O₂) и продолжительности полимеризации в массе при 60°C: 1 – концентрация H₂O₂ 0.037 моль·л⁻¹; 2 – концентрация H₂O₂ 0.174 моль·л⁻¹; 3 – концентрация H₂O₂ 0.37 моль·л⁻¹; 1а – концентрация ДАК 6.18·10⁻³ моль·л⁻¹; 2а – концентрация ДАК 3.09·10⁻² моль·л⁻¹; 3а – концентрация ДАК 6.18·10⁻² моль·л⁻¹

Fig. 2. The dependence of polymer yield on initiator concentration (AIBN, H₂O₂) and on the reaction time in the case of polymerization in a bulk at 60°C: 1 – H₂O₂ concentration is 0.037 mol·L⁻¹, 2 – H₂O₂ concentration is 0.174 mol·L⁻¹, 3 – H₂O₂ concentration is 0.37 mol·L⁻¹, 1а – AIBN concentration is 6.18 mol·L⁻¹, 2а – AIBN concentration is 3.09 mol·L⁻¹, 3а – AIBN concentration is 6.18 mol·L⁻¹

Полимеризация в растворе (воде)

На рис. 3 приведены зависимости логарифма скорости реакции от логарифма концентрации мономера при 60°C для полимеризации ВФА в воде с разными иницирующими системами.

Для реакции с использованием ДАК в качестве инициатора порядок реакции по мономеру равен $1,1 \pm 0,01$. В процессе полимеризации наблюдали гель-эффект при концентрации мономера в воде от 50 мас% и выше (рис. 4, кр. (1а-3а)).

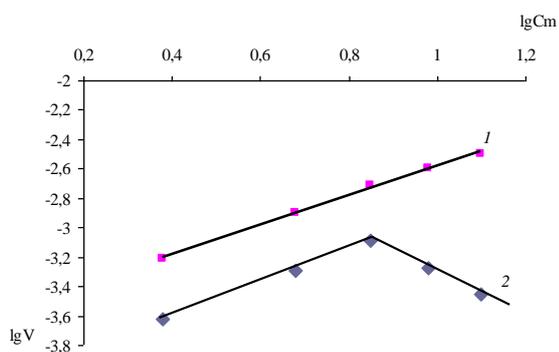


Рис. 3. Зависимости логарифма скорости реакции полимеризации в воде от логарифма концентраций мономера, $C_{\text{ДАК}} = 0.41 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.116 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, 60°C : 1 – при полимеризации с ДАК; 2 – при полимеризации с H_2O_2

Fig. 3. The dependence of reaction rate logarithm in an aqueous solution at 60°C on the monomer concentration, $C_{\text{AIBN}} = 0.41 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.116 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$: 1 – polymerization in the presence of AIBN, 2 – polymerization in the presence of H_2O_2

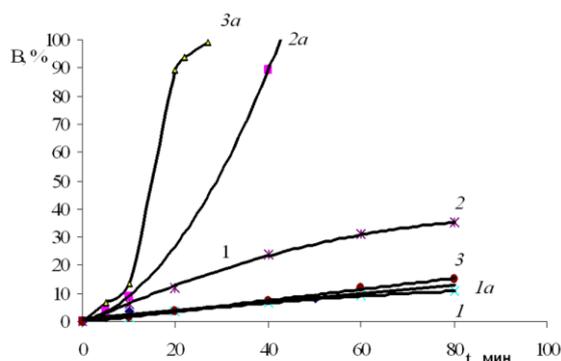
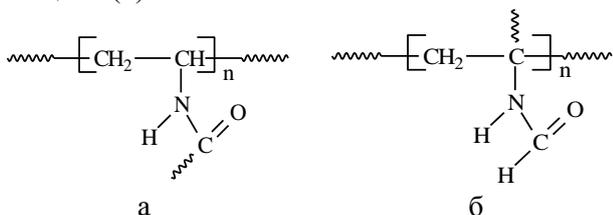


Рис. 4. Зависимость выхода полимера от продолжительности полимеризации в воде при разных концентрациях мономера, $C_{\text{ДАК}} = 0.041 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.116 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; 60°C : 1, 1a – $2.38 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; 2, 2a – $7.13 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$; 3, 3a – $11.9 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$

Fig. 4. The dependence of polymer yield on the polymerization time in an aqueous solution at various monomer concentrations, $C_{\text{AIBN}} = 0.041 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $C_{\text{H}_2\text{O}_2} = 0.116 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 60°C : 1, 1a – $2.38 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 2, 2a – $7.13 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 3, 3a – $11.9 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

Молекулярная масса возрастает с $967 \cdot 10^3$ до $1400 \cdot 10^3$ с увеличением концентрации мономера от 17 мас% до 50 мас%. В более концентрированных растворах образуются сшитые полимеры. Получение сшитых полимеров и найденное значение порядка реакции по мономеру более единицы указывает на перенос цепи в процессе полимеризации. Предполагаем, что перенос цепи идет на полимер с участием подвижных атомов водорода: карбонильной группы (а), либо α -водород основной цепи (б):



Для проверки предполагаемых двух вариантов переноса цепи был проведён щелочной гидролиз сшитого полимера, в процессе которого полимер растворился. Это указывает на то, что перенос цепи идет по схеме а.

На рис. 4 представлены кинетические кривые (1-3) полимеризации ВФА в водных растворах различного состава (с использованием пероксида водорода в качестве инициатора). Видно, что увеличение концентрации мономера в воде непропорционально повышает начальную скорость реакции. На кривой зависимости логарифма скорости реакции от логарифма концентрации мономера (рис. 3) можно выделить два характерных участка: 1-ый участок – в интервале от 17 до 50 мас% ВФА, в котором порядок реакции по мономеру равен 1.15 ± 0.02 ; 2-ой – от 50 до 85 мас% ВФА, где начальная скорость реакции резко падает и порядок реакции становится < 1 , что предположительно относится к влиянию среды на реакционную способность радикалов. Молекулярная масса с увеличением концентрации ВФА в воде возрастает с $20 \cdot 10^3$ (17 мас%) до $50 \cdot 10^3$ (85 мас%).

В таблице представлены значения констант скорости реакций и энергии активации для исследуемых систем. Полученные энергии активации хорошо согласуются с литературными данными [10].

Таблица

Константы скорости реакции
Table. Rate constants of reaction

| Инициатор | ДАК (0.5 вес%) $C_i = 3.09 \cdot 10^{-2}$, моль·л ⁻¹ $\lg C_i = -1.5$ | | H ₂ O ₂ (0.5 вес%) $C_i = 1.74 \cdot 10^{-1}$, моль·л ⁻¹ $\lg C_i = -0.76$ | | | |
|---|--|----------------------|--|----------------------|----------------------|----------------------|
| | T, °C | | 70 | 55 | 60 | 65 |
| V, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹ | $5.20 \cdot 10^{-4}$ | $2.38 \cdot 10^{-3}$ | $6.34 \cdot 10^{-3}$ | $5.9 \cdot 10^{-4}$ | $6.03 \cdot 10^{-4}$ | $1.01 \cdot 10^{-3}$ |
| lgV | -3.28 | -2.62 | -2.2 | -3.23 | -3.22 | -3.00 |
| m | 1.1 | | 1.15 | | | |
| n | 0.8 | | 0.5 | | | |
| K, л·моль ⁻¹ ·с ⁻¹ | $4.52 \cdot 10^{-4}$ | $2.07 \cdot 10^{-3}$ | $5.43 \cdot 10^{-3}$ | $7.09 \cdot 10^{-5}$ | $7.25 \cdot 10^{-5}$ | $1.2 \cdot 10^{-4}$ |
| lgK | -3.35 | -2.69 | -2.27 | -4.15 | -4.14 | -3.92 |
| E _{расч. акт.} , ккал·моль ⁻¹ | 21.9 | | 11.7 | | | |
| E _{граф. акт.} , ккал·моль ⁻¹ | 22.4 | | 11.4 | | | |

Примечания: концентрация N-ВФА $14.28 \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$, $\lg C_m = 1.15$

Note: N-VFA concentration is $14.28 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\lg C_m = 1.15$

ВЫВОДЫ

Исследована гомополимеризация N-винилформамида в воде и массе. Определены параметры процесса по мономеру и инициатору: для полимеризации в присутствии ДАК порядок реакции по инициатору 0.8 ± 0.03 , порядок реакции по мономеру равен 1.1 ± 0.01 , для полимеризации в при-

сутствии перекиси водорода порядок реакции по инициатору 0.5 ± 0.02 , порядок реакции по мономеру равен 1.15 ± 0.02 . Показано, что в концентрированных растворах, вследствие переноса цепи на полимер, образуются сетчатые полимеры.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кирш Ю.Э.** Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука. 1998. 252 с.; **Kirsh Yu.E.** Poly(N-vinylpyrrolidone) and other N-vinylamides. M.: Nauka. 1998. 252 p. (in Russian).
2. **Pinsdinudt R.K., Renz W.L., Carrol W.E., Vacoub Kh., Drscher T., Nordguus A.F., Chen N.** // J. Macromol.Sci-Part A. Pure and Appl. Chem. 1997. A 34 (10). P. 1885-1905.
3. **Панарин Е.Ф., Гаврилова И.И., Горбунова О.П.** // Сборник трудов Ленинградского Педиатрич. мед. ин-та. Л. 1988. С. 17-25; **Panarin E.F., Gavrilova I.I., Gorbunova O.P.** // Proceedings collection of Leningrad Pediatric Medical Institute. L. 1988. P. 17-25 (in Russian).
4. **Карапутадзе Т.М., Шумский В.И., Скурлатов Ю.И., Кирш Ю.Э.** // Высокомолекуляр. соединения. 1982. Т. 24. № 4. С. 305-309; **Karaputadze T.M., Shumsky V.I., Skurlatov Yu. I., Kirsh Yu. E.** // Vysokomolekulyarnye Soedineniya. 1982. Ser. B. V. 24. N 4. P. 305-309 (in Russian).
5. **Гаврилова И.И., Панарин Е.Ф., Нестерова Н.А.** // ЖПХ. 2012. Т. 85. № 3. С. 413-416; **Gavrilova I.I., Panarin E.F., Nesterova N.N.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 2012. V. 85. N 3. P. 413-416 (in Russian).
6. **Коростелев П.П.** Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука. 1964. 398 с.; **Korostelev P.P.** Preparation of solutions for the chemical-analytical works. M.: Nauka. 1964. 398 p. (in Russian).
7. Практикум по высокомолекулярным соединениям. / Под ред. Кабанова В.А. М.: Химия. 1985. 416 с.; Workshop on High – Molecular Compounds. Ed. Kabanov V.A.. M.: Khimiya. 1985. 416 p. (in Russian).
8. **Павлов Г.М., Корнеева Е.В., Ebel C., Гаврилова И.И., Нестерова Н.А., Панарин Е.Ф.** // Высокомолекуляр. соединения. 2004. Т. 46 А. № 10. С. 1732 – 1737; **Pavlov G.M., Korneeva E.V., Ebel C., Gavrilova I.I., Nesterova N.A., Panarin E.F.** // Polymer Science. Ser. A. V. 46. N 10. 2004. P. 1063-1067.
9. **Gu L., Zhu S., Yrymak A.N., Pelton R.H.** // Polymer. 2001. V. 42 P. 3077-3086;
10. **Багдасарьян Х.С.** Теория радикальной полимеризации. М.: АН СССР. 1950. 295 с.; **Bagdasaryan Kh.S.** Theory of radical polymerization. M.: AN USSR. 1950. 295 p. (in Russian).
11. **Берлин А.А., Вольфсон С.А., Ениколопян Н.С.** Кинетика полимеризационных процессов. М.: Химия. 1978. 320 с.; **Berlin A.A., Vol'fson S.A., Enikolopyan N.S.** The kinetics of polymerization processes. M.: Khimiya. 1978. 320 c. (in Russian).

УДК 678.6.01

В.С. Осипчик, И.Ю. Горбунова, Н.В. Костромина, Ю.В. Олихова, Д.М. Буй

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОТВЕРЖДЕНИЯ ЭПОКСИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)

e-mail: vosip@muctr.ru, giy161@yandex.ru, kostroma2008loko@rambler.ru, olikhova@gmail.com

В работе были исследованы процессы отверждения эпоксидного олигомера и определена энергия активации методом ротационной вискозиметрии. Показана применимость различных моделей для описания зависимости вязкости от времени отверждения олигомерных композиций.

Ключевые слова: эпоксидные олигомеры, отверждение, гелеобразование

Изучение процесса отверждения важно для отработки технологии получения материалов на основе эпоксидных олигомеров. Поэтому в настоящей работе было проведено исследование реокинетики структурирования. В качестве объектов исследований использовались композиции на основе эпоксидианового олигомера ЭД-20. В работе использовали отвердитель «холодного» отверждения на основе алифатических полиаминов – ЭТАЛ-

45 (в количестве 50 масс. %). Преимущества данного отвердителя: достаточное время жизнеспособности композиций, небольшой экзотермический эффект реакции отверждения, низкая вязкость, способность к отверждению при низких температурах, возможность нанесения композиции на влажную поверхность. С целью управления процессами отверждения эпоксидного олигомера использовали активный разбавитель – олигооксипропиленгликоль.

Первую стадию процесса отверждения – гелеобразование – удобно исследовать методом вискозиметрии. На приборе Реотест-2 были получены зависимости вязкости от времени отверждения исходной и модифицированной композиций при температурах отверждения от 20 °С до 60 °С (рис. 1).

Установлено, что для всех изученных систем изменение вязкости η от времени отверждения t может быть удовлетворительно описано экспоненциальным уравнением (1):

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp(k_\eta \cdot t), \quad (1)$$

где η_0 – начальная вязкость, k_η – константа нарастания вязкости.

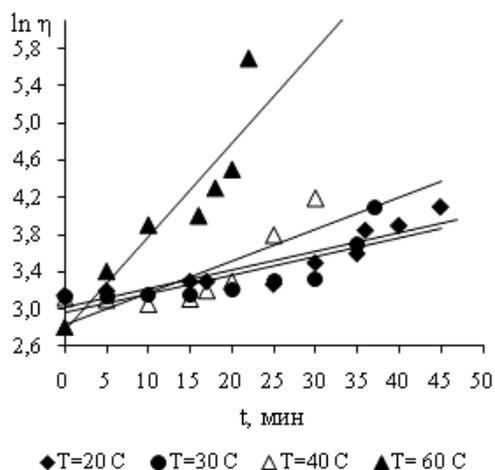


Рис. 1. Зависимость вязкости от времени для системы ЭД-20 + ЭТАЛ-45 при температурах отверждения от 20 до 60 °С в полулогарифмических координатах
Fig. 1. Viscosity vs curing time of ED-20 + ETAL-45 system at the temperatures of curing from 20 to 60 °С in semilogarithmic coordinates

Уравнение (1) выполняется, по крайней мере, до значений $\eta \approx 3 \cdot 10^2$ Па·с. Такая форма зависимости удобна для проведения расчетов, более того, можно характеризовать «технологическую» область переработки материала как область до достижения некоторого значения вязкости. Однако применение формулы (1) не позволяет определить истинное время гелеобразования, которое отвечает условию $\eta \rightarrow \infty$.

В литературе описаны различные способы определения гель-точки с помощью вискозиметрии.

Одними из первых известных способов определения гель-точки являются похожие между собой методы, описанные в литературе [1]. В соответствии с этими методами, отверждающаяся система мешается вручную деревянной или стеклянной палочкой. Момент времени, когда палочка ломается из-за высокой вязкости массы или система теряет способность к течению, принимается

за гель-точку. Существенным недостатком этих методов является отсутствие информации о ходе нарастания вязкости в процессе проведения эксперимента.

В работе [2] было предложено принимать за гель-точку момент отрыва реакционной массы от рабочих поверхностей вискозиметра, который происходит в результате резкого повышения вязкости при гелеобразовании, т.е. фактически – потери системой текучести. Однако следует иметь в виду, что сдвиговые деформации иногда заметно влияют на кинетику химической реакции [3-4]. Эти погрешности частично устраняются, если проводить измерения при нескольких скоростях сдвига с дальнейшей экстраполяцией полученных данных к нулевой скорости сдвига.

Другой способ состоит в том, что эксперимент прекращают при некотором довольно высоком уровне вязкости (к примеру, 10^2 Па·с), который принимают за гель-точку. К недостаткам данного метода можно отнести тот факт, что в некоторых случаях система сохраняет способность к течению даже при высоких значениях вязкости [5].

Наиболее обоснованный способ определения гель-точки состоит в определении максимально достижимого значения вязкости материала и построении зависимости обратной вязкости $1/\eta$ от времени [6] на конечных стадиях отверждения. Эта зависимость на заключительном этапе эксперимента, как правило, хорошо аппроксимируется прямой, пересечение которой с осью абсцисс определяет момент достижения бесконечной вязкости, т.е. гель-точки. При экстраполяции величины $1/\eta$ к нулевому значению может иметь место некоторая неопределенность, однако, по данным авторов работы [7] ошибка в определении гель-точки этим методом не превышает 5 %. В настоящей работе время гелеобразования определяли экстраполяцией к нулю зависимости $1/\eta = f(t)$ на заключительной стадии отверждения (рис. 2). Стрелкой показана гель-точка, определяемая экстраполяцией линеаризованного участка на ось абсцисс.

Время гелеобразования ($\tau_{\text{гел.}}$) и кинетическая константа нарастания вязкости (k_η) в уравнении (2) связаны простой зависимостью:

$$(\tau_{\text{гел.}})^{-1} \sim k_\eta, \quad (2)$$

Очевидно, что при выполнении этой зависимости все точки должны оказаться на одной прямой.

Температурная зависимость «вискозиметрической» скорости отверждения, характеризующая значением константы k_η в уравнении (2) может быть представлена уравнением Аррениуса (3):

$$k_\eta = k_0 \cdot \exp(-E_\eta/RT), \quad (3)$$

где k_o – предэкспоненциальный множитель, E_η – эффективная энергия активации, R – универсальная газовая постоянная, T – термодинамическая температура, К.

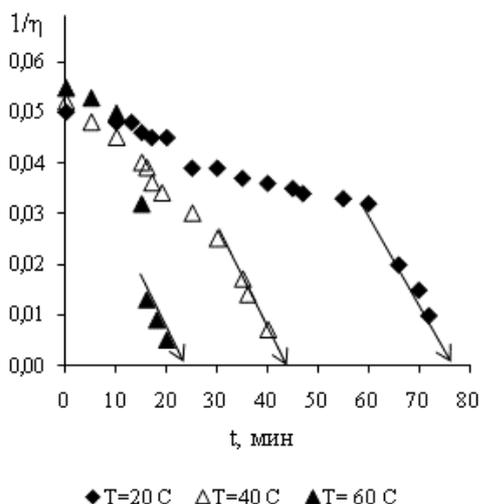


Рис. 2. Зависимость нормированной вязкости и приведенной вязкости на конечных этапах отверждения от времени отверждения для системы ЭД-20-ЭТАЛ-45
Fig. 2. Normalized viscosity and reduced viscosity at the final stages of curing vs curing time for ED-20 + ETAL-45 system

Это позволяет найти эффективную энергию активации E_η процесса отверждения (уравнение 4) путем логарифмирования уравнения (3):

$$\ln k_\eta = \ln k_o - E_\eta/RT, \quad (4)$$

В таблице представлена энергия активации процесса отверждения, определенная двумя способами для различных систем и при различных температурах.

Таблица

Энергия активации процесса отверждения, определенная различными способами, для систем на основе ЭД-20

Table. Activation energy of curing for systems based on ED-20 determined by different methods

| Система | Энергия активации E_η , кДж/моль | |
|--|---------------------------------------|--------------------|
| | по k_η | по $1/\tau_{гел.}$ |
| ЭД-20 + ЭТАЛ-45 | 14,6 | 26,4 |
| ЭД-20 + олигооксипропиленгликоль (10 м.ч.) + ЭТАЛ-45 | 8,2 | 39,8 |

Как видно из таблицы, расхождение при определении энергий активации по константе нарастания вязкости и времени гелеобразования составляет 10-20 кДж/моль, что удовлетворительно по разбросу значений энергии активации, определяемых различными методами для одной системы.

В настоящей работе при построении зависимостей вязкости от времени в двойных логарифмических координатах были получены зависимости, которые не аппроксимировались прямыми, то в развитие идей, изложенных в работе [2] было использовано модифицированное уравнение (5):

$$[\eta(t)]^{1/n} = f \cdot K \cdot t, \quad (5)$$

Как показано в работе [2], поведение эпоксидных олигомеров с ростом молекулярной массы, т.е. в процессе отверждения, может быть описано следующей зависимостью (6):

$$\begin{aligned} \eta_o(M) &= aM^\alpha \text{ при } M < M_c, \\ \eta_o(M) &= bM^\beta \text{ при } M > M_c, \end{aligned} \quad (6)$$

где a , b и c – индивидуальные константы полимергомологического ряда, величина α порядка единицы; β – порядка 3,4-3,5; γ – порядка 4,5.

На рис. 3 представлены графики зависимостей в координатах $\eta^{1/n}(t)$.

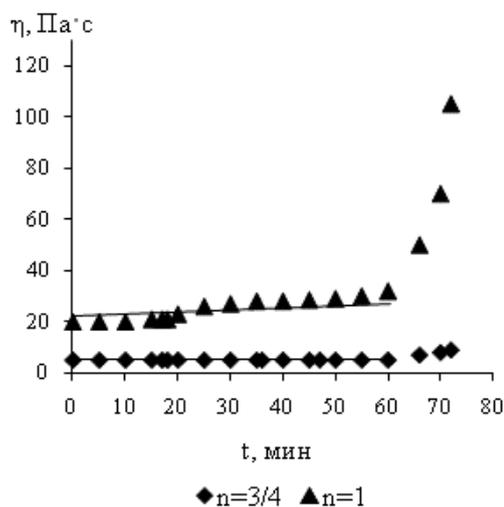


Рис. 3. Зависимость вязкости от времени в координатах модифицированного уравнения (6) при температуре 20 °С для системы ЭД-20 + ЭТАЛ-45
Fig. 3. Viscosity vs time in coordinates of equation (6) at the temperature of 20 °C for ED-20 + ETAL-45 system

Следует отметить корреляцию между уравнениями (5) и (6). Очевидно, можно проверить это допущение, построив графики зависимостей в координатах $\eta^{1/n}(t)$ и попытаться аппроксимировать их в соответствующих областях (рис. 3). Сплошными линиями показаны линеаризованные участки, точками – продолжение указанных зависимостей, отклоняющиеся от параметра n .

Как видно из рис. 3, полученная аппроксимация для исходного участка выполняется, а дальше наблюдаются отклонения, обусловленные особенностями процесса отверждения данной системы.

Таким образом, показана применимость различных моделей для описания зависимости

вязкости от времени отверждения различных олигомерных композиций. Для практических целей в ряде случаев возможно использование экспоненциальной зависимости вязкости от времени отверждения. Детальное изучение механизма реакций, лежащего в основе формирования сшитых полимеров, указывает на сложность этого процесса. Для реальных систем протекание процесса формирования пространственно-сшитого полимера существенно зависит и от диффузионных ограничений, связанных с ростом вязкости системы, происходящим вследствие увеличения степени сшивки и молекулярной массы. При этом несомненной является связь свойств системы с кинетикой и механизмом химических процессов, протекающих при отверждении.

Кафедра технологии переработки пластмасс

ЛИТЕРАТУРА

1. **ASTM D2471-71.** Gel Time and Peak Exothermic Temperature of Reaction Thermosetting Resins. 1971. 30 p.
2. **Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G., Kerber M.L., Gorbunova I.Yu., Murashova E.A.** // Polymer Engineering and Science. 1997. V. 37. № 8. P. 1322–1330.
3. **Malkin A.Ya., Kulichikhin S.G.** // Macromol. Chem., Macromol. Symp. 1993. V.68. P. 301-322.
4. **Han C.D., Lem K.W.** // Appl. Polym. Sci. 1983. V. 28. P. 3155-3183.
5. **Schwesig H., Hiemenz C., Milke W., Menges G.** // Kautschuk und Gummi Kunststoffe, 1980. V. 33, № 1. P. 15-19.
6. **Куличихин С.Г., Реутов А.С., Сурова М.С., Осипова Е.В., Малкин А.Я.** // Пластические массы. 1988. № 5. С. 43-44; **Kulichikhin S.G., Reutov A. S., Surova M.S., Osipova E.V., Malkin A.Ya.** // Plasticheskie massy. 1988. N 5. P. 43-44 (in Russian).
7. **Тараненко Е.В., Кандырин Л.Б.** // Вестник МИТХТ. 2008. Т. 3. № 1. С. 79-85; **Taranenko E.V., Kandyrin L.B.** // Vestnik MITCHT. 2008. V.3. N 1. P. 79-85 (in Russian).

УДК 678.744.335 : 546.742 : 547.539.211.3

Д.Ф. Гришин, Н.Б. Валетова, И.Д. Гришин

КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ И ХЛОРИСТОГО БЕНЗИЛА КАК ИНИЦИАТОРЫ И РЕГУЛЯТОРЫ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

(Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского)
e-mail: grishin@ichem.unn.ru

Изучены особенности полимеризации метилметакрилата в присутствии никельсодержащих катализаторов (дибромида бис(трифенилфосфин)никеля, дибромида никеля) и хлористого бензила как инициатора, а также с использованием в качестве макроинициатора полиметилметакрилата, синтезированного на системе $(PPh_3)_2NiBr_2/Zn/C_6H_5CH_2Cl$. Оценено влияние концентрации иницирующей системы на кинетику полимеризации и молекулярно-массовые характеристики полимеров. Показано, что полимер, синтезированный с участием комплексов никеля, содержит в своем составе реакционный центр и может выступать в качестве макроинициатора в процессах радикальной полимеризации.

Ключевые слова: бензилхлорид, бис(трифенилфосфин)никель дибромид, никель дибромид, цинковая пыль, катализ, радикальная полимеризация, метилметакрилат

ВВЕДЕНИЕ

Разработка новых эффективных регуляторов роста цепи на основе соединений переходных металлов, которые могут оказывать существенное влияние на кинетические закономерности полимеризации виниловых мономеров и дают возможность получать полимеры с заданным комплексом свойств, относится к числу актуальных проблем

химии высокомолекулярных соединений. Комплексы металлов переменной валентности в ряде случаев обеспечивают проведение синтеза гомо- и сополимеров и полимерных материалов на их основе в энергетически выгодных режимах без гелеобразования в условиях радикального иницирования, максимально приближенных к промышленным [1-5].

В наших работах [5, 6] было показано, что композиции на основе никелевого катализатора $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$, цинковой пыли, а также арил- и алкилгалогенидных инициаторов способны инициировать полимеризацию виниловых мономеров, в частности, стирола и метилметакрилата. При этом комплекс никеля $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ был предварительно синтезирован и введен в полимеризационную среду «ex situ». Вместе с тем, в литературе имеются сведения, согласно которым система, состоящая из NiX_2 и трифенилфосфина (PPh_3), способна катализировать реакции сочетания [7-9]. Из работ Колона также известно о получении продуктов гомосочетания и восстановления из органических галогенидов в присутствии хлорида никеля и трифенилфосфина [9]. Успешное применение композиции $[\text{NiX}_2 + \text{PPh}_3]$ в реакциях сочетания подтолкнуло нас на исследование полимеризации ММА в присутствии NiBr_2 и PPh_3 как лиганда, а также проведение сравнительного анализа этой композиции с ранее изученной системой на основе $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$.

Использование в качестве инициатора бензилхлорида, содержащего в своей структуре относительно стабильный бензильный радикал, показало, что он является одним из самых активных компонентов никельсодержащей иницирующей системы при полимеризации метакриловых мономеров [6]. В связи с этим, более детальное изучение особенностей полимеризации ММА в присутствии комплексов никеля было проведено нами именно на примере этого инициатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительно высушенные над хлористым кальцием гексан, хлористый метилен, хлористый бензил и метилметакрилат были очищены по стандартным методикам перегонкой при атмосферном и пониженном давлении [10,11]. Активирование цинковой пыли проводили по Клемменсену [12]. Комплекс $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ получали, согласно методике [13], из NiBr_2 и трифенилфосфина в тетрагидрофуране (ТГФ). Никель бромид и оксид алюминия – коммерческие продукты, трифенилфосфин очищали перекристаллизацией из этанола. Физико-химические константы использованных соединений соответствуют литературным данным.

Проведение полимеризации осуществляли по следующей методике: цинковую пыль, комплекс никеля, инициатор и ММА помещали в ампулу с магнитным мешальником. Ампулу трижды дегазировали, замораживая в жидком азоте. Затем ее запаивали и помещали в масляную баню на магнитной мешалке (65°C) на определенное время, по истечению которого вскрывали. Содержи-

мое ампулы растворяли в хлористом метиле, фильтровали через оксид алюминия на фильтре Шотта для очистки от остатков катализатора и цинковой пыли и высаживали в гексан. Образцы полимеров сушили в вакууме до постоянного веса.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров анализировали методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе Knauer (Германия) с каскадом из двух колонок Phenogel с размерами пор 10^3\AA и 10^5\AA (Phenomenex, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр и УФ-детектор с рабочей длиной волны 254 нм. Элюентом служил ТГФ. Скорость потока элюента – 1 мл/мин, $T = 25^\circ\text{C}$. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полиметилметакрилата (Waters, США).

Анализ полимеров методом времяпролетной масс-спектрометрии MALDI-TOF проводили в линейном режиме на приборе “Bruker Microflex LT”, снабженном азотным лазером (длина волны 337.1 нм). Калибровку спектрометра осуществляли по пикам $(\text{PMMA}+\text{Na})^+$ узкодисперсных стандартов ПММА (Waters, $M_n=2.58$ и 8.2 кДа). Калибровочная зависимость аппроксимирована полиномом третьей степени. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения “Bruker flexControl” и “flexAnalysis”. В качестве матрицы использовался *транс*-2-[3-(4-трет-бутилфенил)-2-метил-2-пропенилиден]малонитрил. Приготовление пробы образцов проводили путем смешения в микропробирке 5 мкл раствора полимера (10 мг/мл), 10 мкл раствора матрицы (20 мг/мл) и 3 мкл трифторацетата натрия (5 мг/мл) в тетрагидрафуране. Полученный раствор в количестве 2 мкл наносили на подложку из нержавеющей стали и проводили анализ.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате проведения исследований установлено, что полимеризация ММА с участием каталитической системы на основе $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ и цинка в присутствии хлористого бензила приводит к синтезу полимера с выходом 76 % за 30 минут. Более глубокие конверсии (~99 %) достигаются за 3 часа (рис.1), в отличие от йодбензола и других арилгалогенидов, в случае которых конверсия мономера за 5 часов не превышает 27 % [6]. Зависимость конверсии ММА от времени описывается пологой кривой (рис. 1), что характерно для процессов полимеризации, протекающих без автоускорения. Логарифмическая зависимость отношения начальной концентрации мономера ($[\text{M}]_0$) к его текущей концентрации ($[\text{M}]_t$) от времени носит линейный характер (рис. 2).

Данный факт может свидетельствовать о постоянстве числа растущих цепей в течение всей реакции [1-3]. Значение среднечисленной молекулярной массы (M_n) ПММА с ростом конверсии мономера также остается практически постоянным (рис. 3) в отличие от линейно нарастающей M_n полимера, полученного в присутствии инициатора йодбензола [5]. Так, величины M_n на конверсиях 28 и 92 % составляют 13 400 и 12 900, соответственно, что свидетельствует о наличии передачи цепи на инициатор в системе (табл.1). Образование устойчивых 1-хлор-1-фенил метильных радикалов в результате отрыва α -водородного атома от молекулы хлористого бензила, а также устойчивых бензильных радикалов, образующихся при распаде интермедиата $\text{AlkNiCl}(\text{PPh}_3)_2$, подтверждено результатами анализа полимеров методом MALDI-TOF масс-спектрометрии (рис. 4). Интерпретация спектров MALDI-TOF приведена ниже по тексту. Кривые молекулярно-массового распределения (ММР) полимеров, полученные на начальных стадиях процесса (через 2 и 5 мин после термостатирования), имеют ярко выраженную бимодальность (рис. 5, кр. 1,2). ПММА, синтезированный за 15 мин и более длительное время, характеризуется унимодальными кривыми молекулярно-массового распределения с уширенным левым плечом (рис. 5, кр. 3-5). Кроме указанных наблюдений, интересным является тот факт, что с ростом конверсии высокомолекулярная мода увеличивается, а низкомолекулярная – уменьшается, переходя из бимодальной в уширенную унимодальную. Полученные результаты позволяют предположить, что с повышением степени конверсии мономера первый путь (образование 1-хлор-1-фенил- метильных радикалов) превалирует над вторым (образование бензильных радикалов), о чем свидетельствуют постоянные значения M_n полимера при увеличении конверсии.

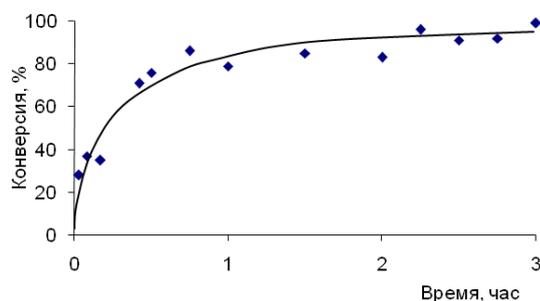


Рис. 1. Кинетическая кривая полимеризации MMA в присутствии $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ (1). Примечания: здесь и в рис. 2-9: система (1): $(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2 : \text{Zn} : \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} : \text{MMA} = 0.7 : 5 : 2.5 : 100$, $T=65^\circ\text{C}$

Fig. 1. The kinetic curve for MMA polymerization in the presence of $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ systems. Note: here and in figs. 2-9: systems (1): $(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2 : \text{Zn} : \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} : \text{MMA} = 0.7 : 5 : 2.5 : 100$, $T=65^\circ\text{C}$

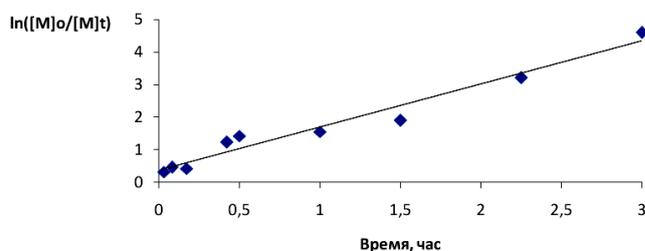


Рис. 2. Зависимости $\ln([M]_0/[M]_t)$ от времени полимеризации MMA в присутствии системы (1), где $[M]_0$ – начальная концентрация мономера, $[M]_t$ – концентрация мономера в определенный момент времени

Fig. 2. The plot of $\ln([M]_0/[M]_t)$ vs. time of MMA polymerization in the presence of the systems (1), where $[M]_0$ – initial monomer concentration, $[M]_t$ – monomer concentration in a certain moment of reaction time

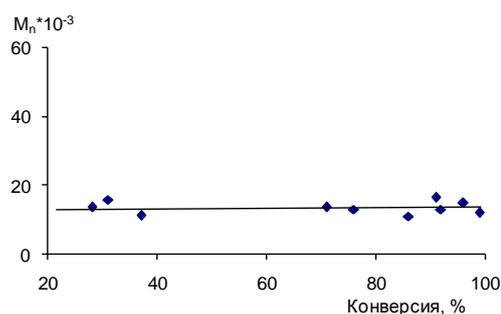


Рис. 3. Зависимость среднечисленной молекулярной массы ПММА от конверсии в присутствии системы (1)

Fig. 3. The dependence of number – average molecular weight of PMMA in the presence of the systems (1) on MMA conversion

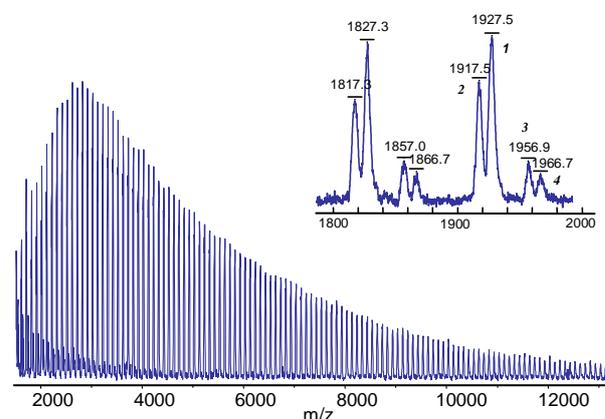


Рис. 4. Масс-спектр образца ПММА, полученного в присутствии системы (1) при степени конверсии 71 %

Fig. 4. The mass-spectrum of PMMA sample prepared in the presence of the system (1) at the conversion degree of 71 %

Структура ПММА, полученного в присутствии хлористого бензила, подтверждена, как уже упоминалось выше, результатами MALDI-TOF масс-спектрометрии. На спектре, приведенном на рис. 4, видны 4 серии сигналов, соответствующих макромолекулам с определенными концевыми группами. Расстояние между соседними сигналами в этих группах составляет 100 Да, что соответствует молекулярной массе звена полиметилметакрилата.

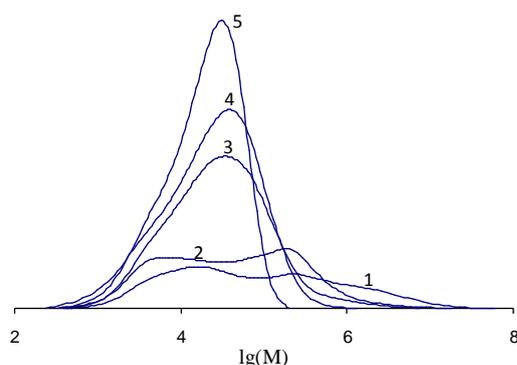


Рис. 5. Кривые ММР образцов ПММА, синтезированных в присутствии системы (1) при степенях конверсии (%): 28 (1); 37 (2); 71 (3); 86 (4); 99 (5). Кривые нормированы на конверсию

Fig. 5. MWD curves of the samples of PMMA prepared in the presence of the system (1) and obtained at conversion degrees (%) of : 28 (1); 37 (2); 71 (3); 86 (4); 99 (5). The curves are standardized on conversion

Таблица 1

Выход и M_n ПММА, синтезированного в присутствии $NiBr_2(PPh_3)_2$, цинковой пыли и макроинициатора за 30 ч при 65 °С

Table 1. Yield and M_n of PMMA sample prepared with $NiBr_2(PPh_3)_2$, zinc dust and the micro initiator for 30 h at 65 °С

| № | Время синтеза МИ, ч | МИ | | ПММА | |
|--|---------------------|----------|---------------------|-----------|---------------------|
| | | Выход, % | $M_n \cdot 10^{-3}$ | Выход, % | $M_n \cdot 10^{-3}$ |
| Мольное соотношение для синтеза ПММА : $(PPh_3)_2NiBr_2 : Zn : MMA = 0.7 : 5 : 100$. $[MI] = 20$ мас. % от MMA Мольное соотношение для синтеза МИ при 65°С : $(PPh_3)_2NiBr_2 : Zn : C_6H_5CH_2Cl : MMA = 0.7 : 5 : 2.5 : 100$ | | | | | |
| 1 | 0.02 | 39 | 20.6 | 19 | 9.0 |
| 2 | | | | 24 (60 ч) | 3.8 |
| 3 | 0.03 | 28 | 13.4 | 27 | 5.4 |
| 4 | 0.08 | 37 | 11.1 | 17 | 7.0 |
| 5 | 0.17 | 35 | - | 24 | 6.5 |
| 6 | 0.25 | 31 | 15.7 | - | - |
| 7 | 0.42 | 71 | 13.5 | - | - |
| 8 | 0.5 | 76 | 12.9 | - | - |
| 9 | 0.75 | 86 | 10.9 | 30 | 3.8 |
| 10 | 1.5 | 85 | - | 25 | 4.2 |
| 11 | 2.25 | 96 | 14.6 | 26 | 4.5 |
| 12 | 2.5 | 91 | 16.3 | 19 | 5.1 |
| 13 | 2.75 | 92 | 12.9 | 27 | 4.0 |
| 14 | 3 | 99 | 11.8 | - | - |
| Мольное соотношение для синтеза ПММА : $(PPh_3)_2NiBr_2 : Zn : MMA = 0.125 : 2.5 : 100$. $[MI] = 20$ мас. % от MMA Мольное соотношение для синтеза МИ при 65°С : $(PPh_3)_2NiBr_2 : Zn : C_6H_5CH_2Cl : MMA = 0.7 : 5 : 2.5 : 100$ | | | | | |
| 15 | 2.5 | 91 | 16.3 | 14 | 28.7 |
| 16 | 2.75 | 92 | 12.9 | 20 | 26.5 |
| Мольное соотношение для синтеза ПММА : $(PPh_3)_2NiBr_2 : Zn : MMA = 0.125 : 2.5 : 100$. $[MI] = 20$ мас. % от MMA Мольное соотношение для синтеза МИ при 65°С : $(PPh_3)_2NiBr_2 : Zn : C_6H_5CH_2Cl : MMA = 0.125 : 2.5 : 2.5 : 100$ | | | | | |
| 17 | 5 | 46 | 31.3 | 3 | 25.0 |

Абсолютные значения молекулярных масс позволяют предположить следующую природу концевых групп макромолекул. Наиболее интенсивная серия сигналов (1 и 2, рис. 4) соответствует макрокатионам, содержащим в голове молекулы 1-хлор-1-фенил-метильную группу и бензильную группу из хлористого бензила как инициатора. Строение данных макрокатионов можно соответственно представить следующим образом: $(Ph(Cl)CH(MMA)_x)^+$ и $(PhCH_2(MMA)_x)HNa)^+$. Рассчитанные для данных частиц абсолютные значения молекулярной массы хорошо соотносятся с наблюдаемыми в спектре: $125.6+100.1 \cdot 18=1927.4$ (сигнал при 1927.5) и $91.1+100.1 \cdot 18+1+23=1916.9$ (сигнал при 1917.5). Обнаружены также сигналы от исходных макромолекул с адсорбированным водородом и катионом натрия. Наличие 1-хлор-1-фенил-метильных групп в структуре полимерных молекул подтверждает высказанное предположение о протекании реакции передачи цепи на хлористый бензил в процессе полимеризации. Для макрокатионов группы 3 и 4 логично предположить следующее строение: $(CH_2=C(COOCH_3)CH_2(MMA)_x)ClNa)^+$ и $(Ph_3P(MMA)_x)H)^+$ соответственно. Так, сигнал при 1956,9 Да, вероятно, соответствует полимеру, содержащему одно звено мономера с оторванным водородом в метильной группе, 18 звеньев MMA и концевые группы с хлоридом натрия ($99.1+100.1 \cdot 18+35.5+23=1959.4$). Четвертая серия сигналов соответствует макрокатионам, содержащим в голове молекулы трифенилфосфинную группу от катализатора $NiBr_2(PPh_3)_2$ и сигнал при 1966.7, вероятно, соответствует полимеру, содержащему 17 звеньев MMA ($262.3+100.1 \cdot 17+1=1965.0$). Не исключена вероятность того, что этой серии сигналов может также соответствовать макрокатион, имеющий строение $(Ph_3P)_2Ni(Br)(MMA)_xBrNa)^+$. Абсолютные значения молекулярной массы, рассчитанные для данных частиц ($262.3 \cdot 2+58.7+80+100.1 \cdot 12+80+23=1967.5$) также хорошо соотносятся с абсолютными значениями, приведенными на рисунке 4 (1966.7).

Проведение синтеза ПММА в присутствии предварительно полученного $(PPh_3)_2NiBr_2$ подтолкнуло нас на исследование возможности синтеза полимеров в присутствии $NiBr_2$ и PPh_3 . Из литературных данных по использованию соединений никеля в органическом синтезе известно, что в присутствии катализатора дибромид никеля и трифенилфосфина с цинковой пылью при 80°С в среде ацетонитрила были получены продукты сочетания с выходом до 80 % [7]. Каталитическая система $NiCl_2 \cdot 6H_2O/PPh_3$ в присутствии неорганического основания также способствует получению продукта сочетания с высоким выходом [8].

В результате проведенных экспериментов нами установлено, что взаимодействие MMA с катализатором NiBr_2 в присутствии трифенилфосфина (молярное соотношение $\text{NiBr}_2:\text{PPh}_3 = 1:2$), цинковой пыли и хлористого бензила привело к синтезу полимеров с довольно низким выходом (~8 % за 3 ч), однако, способствовало повышению молекулярной массы полимера (табл. 2, ср. № 1 и 5). Увеличение молярного соотношения трифенилфосфина (до 5.7) по отношению к дибромиду никеля, к сожалению, не повысило ни выход полимера, ни значение среднечисленной молекулярной массы M_n (табл. 2, № 1-4). В связи с этим, дальнейшие исследования полимеризации MMA проведены при первоначально взятом соотношении [катализатор]:[лиганд] = (1:2). Более глубоких конверсий удалось достичь при увеличении времени синтеза полимера. Так, ПММА с выходом 73 % в присутствии $\text{NiBr}_2/(\text{PPh}_3)_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}/\text{Zn}$ был получен за 13 ч.

Таблица 2

Выход и молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии $\text{NiBr}_2/(\text{PPh}_3)_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}/\text{Zn}$ за 3 часа при 65 °C
Table 2. Yield and molecular – weight parameters of PMMA sample prepared with $\text{NiBr}_2/(\text{PPh}_3)_2/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}/\text{Zn}$ for 3 h at 65 °C

| № | $\text{NiBr}_2 : \text{PPh}_3$ (молярное соотношение) | Выход, % | $M_n \cdot 10^{-3}$ | M_w/M_n |
|---|---|----------|---------------------|-----------|
| 1 | 1 : 2 | 8 | 514.8 | 2.76 |
| 2 | 1 : 2.5 | 12 | 399.6 | 3.51 |
| 3 | 1 : 4 | 8 | 445.5 | 2.56 |
| 4 | 1 : 5.7 | 6 | 383.3 | 8.66 |
| 6 | $(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2$ | 99 | 11.8 | 2.47 |

Примечание: Условия реакции: $(\text{NiBr}_2 + (\text{PPh}_3)_2) : \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} : \text{Zn} : \text{MMA} = 0.7 : 2.5 : 5 : 100$

Note: The reaction conditions: $(\text{NiBr}_2 + (\text{PPh}_3)_2) : \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} : \text{Zn} : \text{MMA} = 0.7 : 2.5 : 5 : 100$

Таким образом, наиболее активным из выше исследуемых катализаторов полимеризации MMA является $(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2$, в присутствии которого выход полимера за 0.5 часа достигает уже 76 %. Именно с ним были продолжены дальнейшие эксперименты.

Синтез пост-полимеров, в случае которых инициатором служит полимер (макроинициатор – МИ), полученный в условиях радикальной полимеризации в режиме «живых» цепей, является одним из доказательств контролируемой радикальной полимеризации. В связи с этим, нами была проведена полимеризация MMA с использованием $(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2$, цинковой пыли и ПММА (макроинициатора), синтезированного на системе $(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2/\text{Zn}/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$ за различное время и, соответственно, с разными конверсиями. В ре-

зультате реакции через 30 ч при 65°C выделены соответствующие полимеры. Полученные результаты являются доказательством наличия у МИ активных центров, инициирующих полимеризацию. В данном эксперименте количество катализатора и цинковой пыли для полимеризации MMA в присутствии макроинициатора взято в тех же концентрациях, при которых получен сам макроинициатор. Следует отметить, что в результате реакции выделены полимеры с выходами на уровне 20-30 % (табл. 1, № 1, 3-14).

Значения среднечисленной молекулярной массы (M_n) полиметилметакрилата, полученного в присутствии макроинициатора с разными конверсиями, остаются практически постоянными. Так, величины M_n образцов полиметилметакрилата, синтезированных в присутствии МИ на конверсиях 28 и 92 % имеют близкие значения – 5400 и 4000 соответственно (табл. 1, № 3, 13). Следует отметить, что все значения M_n полимера, синтезированного в присутствии МИ, имеют меньшее значение по сравнению со среднечисленной молекулярной массой полиметилметакрилата, полученного в аналогичных условиях в присутствии хлористого бензила как инициатора (табл. 1, № 1-13). Кривые молекулярно-массового распределения полимеров, синтезированных в присутствии макроинициатора на разных конверсиях, также смещаются в область меньших молекулярных масс по сравнению с полимерами, полученными в присутствии хлористого бензила (рис. 6, 7).

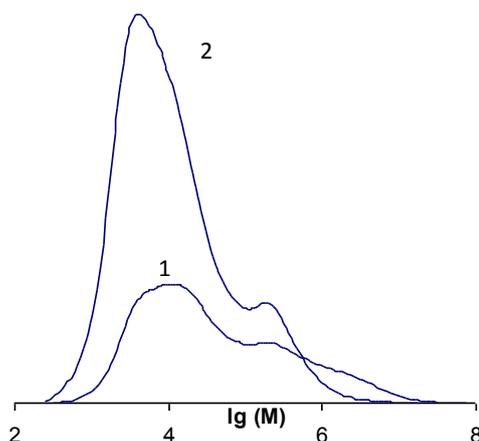


Рис. 6. Кривые ММР образцов ПММА, синтезированных в присутствии систем (1) и (2) при степенях конверсии (%): 28 (1); 27 (2). Примечания: здесь и в рис. 7 и 8: система (2) – $(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2/\text{Zn}/\text{МИ}$ (20 мас. % от MMA) = 0.7 : 5, МИ синтезирован на системе (1). Кривые нормированы в массовом соотношении

Fig. 6. MWD curves of the samples of PMMA prepared in the presence of the system (1) and (2) and obtained at the conversion degrees of (%): 28 (1); 27 (2). Note: here and in figs. 7 and 8: systems (2): - $(\text{PPh}_3)_2\text{NiBr}_2/\text{Zn}/\text{MI}$ (20 mas. % to MMA) = 0.7 : 5, macro-initiator was prepared in the presence of the system (1). The curves are standardized to mass relationship

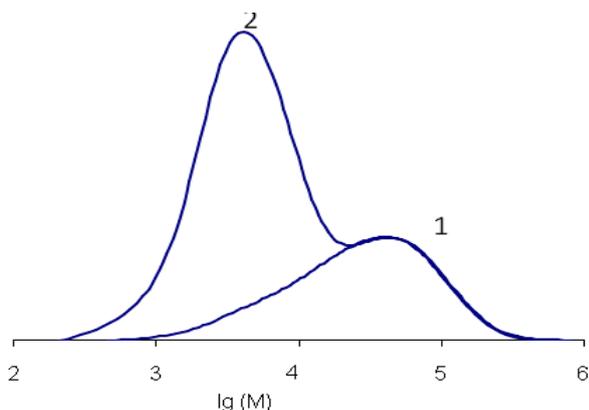
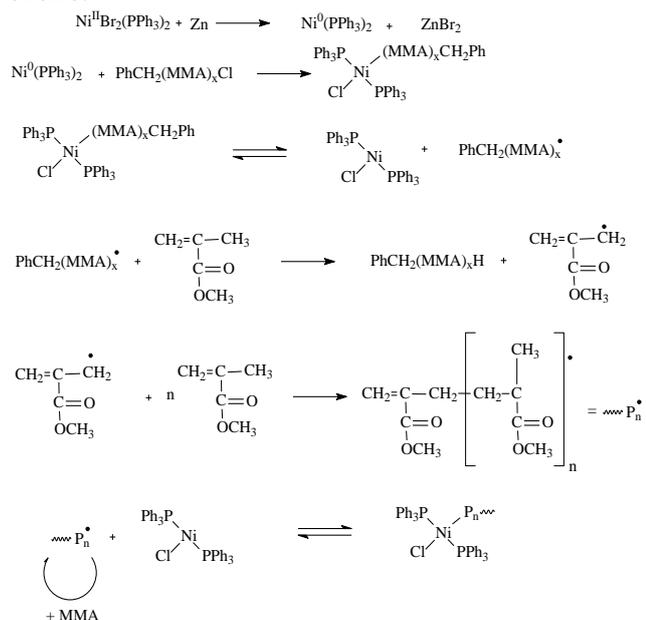


Рис. 7. Кривые ММР образцов ПММА, синтезированных в присутствии систем (1) и (2) при степенях конверсии (%): 96 (1); 26 (2)

Fig. 7. MWD curves of the samples of PMMA prepared in the presence of the system (1) and (2) and obtained at the conversion degrees of (%): 96 (1); 26 (2)

Близкие значения среднечисленной молекулярной массой полимеров на разных конверсиях (5400 и 4000) свидетельствуют о наличии передачи цепи на мономер в системе (табл. 1, стр. № 3, 13), которая, вероятно, протекает по следующей схеме:



На первой стадии происходит восстановление двухвалентного никелевого комплекса $\text{Ni}^{\text{II}}\text{Br}_2(\text{PPh}_3)_2$ цинковой пылью до активного нульвалентного катализатора $\text{Ni}^0(\text{PPh}_3)_2$. Полученный восстановленный катализатор $\text{Ni}^0(\text{PPh}_3)_2$ взаимодействует с галогенсодержащим макроинициатором $\text{PhCH}_2(\text{MMA})_x\text{Cl}$ и образует продукт окислительного присоединения $(\text{PPh}_3)_2\text{ClNiCH}(\text{Ph})(\text{MMA})_x$. Далее этот продукт распадается с образованием $(\text{PPh}_3)_2\text{NiCl}$ и макрорадикала $\text{PhC}^\bullet\text{H}(\text{MMA})_x$, который затем реагирует с мономером, отрывая у последнего подвижный водород метильной группы,

и в результате реакции передачи цепи на мономер, образуя макромолекулу $\text{PhCH}_2(\text{MMA})_x$ и активный первичный радикал $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}^\bullet\text{H}_2)\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3$, который при взаимодействии с молекулой мономера (MMA) зарождает полимерную цепь ($\sim\text{P}_n^\bullet$). Образующиеся в системе растущие макрорадикалы способны обратимо присоединяться к атому никеля с образованием комплекса $(\text{PPh}_3)_2\text{Ni}(\text{Cl})\text{P}_n$.

Высказанное предположение подтверждается данными масс-спектрометрического анализа образцов ПММА, полученных в присутствии МИ (рис. 8). Наиболее интенсивная линия соответствует макрокатионам состава $\text{CH}_2=\text{C}(\text{C}(\text{O})\text{OCH}_3)(\text{CH}_2)(\text{MMA})_x\text{HNa}^+$. Рассчитанные для данных частиц абсолютные значения молекулярной массы хорошо соотносятся с наблюдаемыми в спектре: $99.1+100.1\cdot 19+1+23=2025.0$ (сигнал при 2028.9).

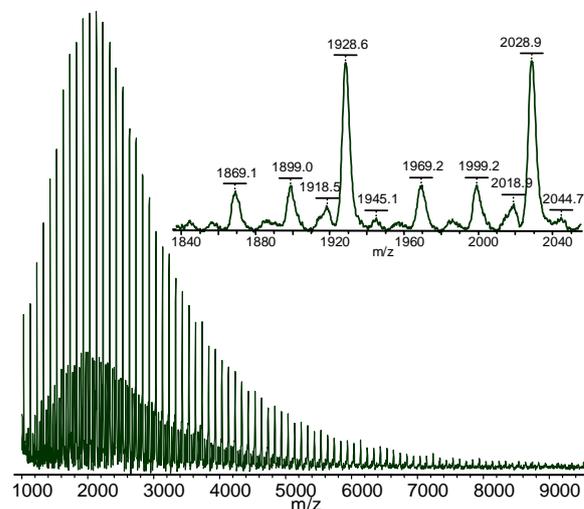


Рис. 8. Масс-спектр образца ПММА, полученного в присутствии системы (2) при степени конверсии 27 %

Fig. 8. The mass-spectrum of PMMA sample prepared in the presence of the system (2) and obtained at the conversion degree of 27 %

Уменьшение концентрации компонентов каталитической системы для синтеза ПММА в присутствии МИ (молярные соотношения компонентов которого остались прежними) привело к незначительному уменьшению выхода полимера (табл. 1, № 15, 16). Интересно отметить, что при этом значение M_n полимера увеличилось. Из данных, приведенных на рис. 9, следует, что ММР полимера, полученного в присутствии МИ, бимодально. При этом одна мода совпадает с модой МИ, а другая смещается в область больших молекулярных масс (ММ). Наличие первой моды свидетельствует о том, что в системе произошла передача цепи на мономер. Вторая мода указывает на рост ММ, который происходит, вероятно, из-за снижения скорости полимеризации, вследствие

уменьшения концентраций катализатора и цинковой пыли, т.к. образуется меньшее количество реакционных центров, способных инициировать полимеризацию, что приводит к получению полимера с меньшим выходом, но с большим значением ММ. Полимер в следовых количествах выделен в случае снижения концентрации компонентов для получения самого МИ, но с большим значением M_n (табл. 1, ср. № 13, 17).

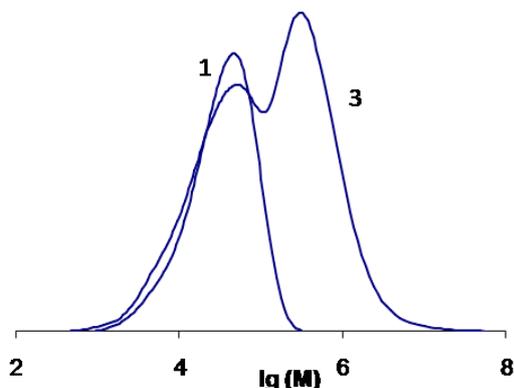


Рис. 9. Кривые ММР образцов ПММА, синтезированных в присутствии систем (1) и (3) при степенях конверсии (%): 91 (1); 14 (2). Примечания: система (3) – $(PPh_3)_2NiBr_2/Zn/MI$ (20 мас. % от MMA) = 0.125 : 2.5, МИ синтезирован на системе (1). Кривые нормированы в массовом соотношении
Fig. 9. MWD curves of the samples of PMMA prepared in the presence of the system (1) and (3) and obtained at the conversion degrees of (%): 91 (1); 14 (2). Note: systems (3) - $(PPh_3)_2NiBr_2/Zn/MI$ (20 mas. % to MMA) = 0.125 : 2/5, macro-initiator was prepared in the presence of the system (1). The curves are standardized to mass relationship

Таким образом, полученные результаты являются доказательством наличия в структуре МИ, синтезированного в присутствии комплексов никеля, активных центров, способных инициировать полимеризацию. Увеличение ММ полимера, синтезируемого в присутствии МИ, можно достичь, снизив количество реакционных центров путем уменьшения концентраций катализатора и цинковой пыли. При этом полимеры, синтезируемые в присутствии $(PPh_3)_2NiBr_2/Zn/C_6H_5CH_2Cl$,

могут быть получены с максимальным значением M_n , начиная с малых степеней превращения.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 14-03-00064).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Matyjaszewski K., Xia J.** // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 2921-2990.
2. **Kamigaito M., Ando T., Sawamoto M.** // Chem. Rev. 2001. V. 101. P. 3689-3745.
3. **Гришин И.Д., Гришин Д.Ф.** // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 672-689;
Grishin I.D., Grishin D.F. // Russian Chemical Reviews. 2008. Т. 77. N 7. С. 633-648.
4. **Гришин Д.Ф.** // Высокомолекул. соед. 2008. Т. 50. № 3. С. 373-398;
Grishin D.F. // Polymer Science. Series A. 2008. V. 50. N 3. С. 221-242.
5. **Гришин Д.Ф., Ильичев И.С., Валетова Н.Б.** // Высокомолекул. соед. 2009. Т. 51Б. № 3. С. 522-529;
Grishin D.F., Il'ichev I.S., Valetova N.B. // Polymer Science. Ser. B. 2009. V. 51. N 3-4. P. 89-95.
6. **Гришин Д.Ф., Ильичев И.С., Валетова Н.Б., Гришин И.Д.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 12. С. 93-100;
Grishin D.F., Il'ichev I.S., Valetova N.B., Grishin I.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 12. P. 93-100 (in Russian).
7. **Jou D.-C., Hsiao T.-Yu, Wu M.-Yuan, Kong K.-C., Cheng C.-H.** // Tetrahedron. 1998. V. 54. P. 1041-1052.
8. **Kelkar A.A., Hanaoka T., Kubota Y., Sugi Y.** // Catalysis Letters. 1994. V. 29. P. 69-75.
9. **Colon I.** // J. Org. Chem. 1982. V. 47. P. 2622-2625.
10. **Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э.** Органические растворители. М.: ИЛ. 1958. 520 с.;
Weissberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E. Organic Solvents. Intersci. Publ. Inc. New York. 1955.
11. Химический энциклопедический словарь. / Под ред. Кнунянца И.Л. М.: Советская энциклопедия. 1983. 792 с.;
Chemical Encyclopedical Dictionary. / Ed. I.L. Knunyants. M.: Sovetskaya Entsiklopediya. 1983. 792 p. (in Russian).
12. **Физер Л., Физер М.** Реагенты для органического синтеза. Т. 5. М.: Мир. 1971. 567 с.;
Fieser L.F., Fieser M. Reagents for Organic Synthesis. John Wiley and Sons. New York, 1969. V. 2.
13. **Venanzi L.M.** // J. Chem. Soc. 1958. V. 2. P. 719-724.

Ю.В. Рублинецкая, А.Е. Гукин, В.В. Слепушкин, Е.О. Ильиных

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСТВОРЕНИЯ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ НА ОЛОВЕ, СВИНЦЕ И ИХ СПЛАВАХ В ПРОЦЕССЕ ИХ ПОЛЯРИЗАЦИИ В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ МЕТОДОМ ЛОКАЛЬНОГО ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

(Самарский государственный технический университет)

e-mail: july_rub@mail.ru

На примере олова, свинца и их сплавов рассмотрены теоретические основы локальной вольтамперометрии оксидных слоев, образующихся на металлических поверхностях в процессе анодной поляризации.

Ключевые слова: локальная вольтамперометрия, анодная поляризация, анодный ток, уравнение Батлера – Фольмера, перенапряжение, сопротивление оксидной пленки, ток обмена

Циклическая вольтамперометрия давно используется для исследования процессов образования оксидных слоев на поверхности металлов [1 – 4]. Обычно используют вращающийся дисковый электрод (ВДЭ). Процедура его изготовления и нормализации поверхности весьма трудоемка и может привести к потере первоначальных свойств изучаемой поверхности. В то же время, в технологии нанесения нанослоев на металлическую поверхность важно сохранить ее поверхностные свойства. Поэтому изыскание новых методов исследования до настоящего времени является актуальной задачей. Одним из таких методов может быть локальный электрохимический анализ (ЛЭА), который позволяет изучать поверхность в «первозданном» виде, не нарушая ее исходного состояния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Установлено [5, 6], что для исследования фазовых оксидных слоев на металлах и сплавах, образовавшихся в результате анодной поляризации, целесообразно использовать циклическую локальную вольтамперометрию (ЦЛВА). При анодной поляризации на циклической вольтамперной кривой проявляются максимумы анодного тока, соответствующие образованию оксидных фазовых слоев на выделенном прижимной ячейкой, участке поверхности металла (рис.1). На этой стадии выражение для тока растворения можно представить следующими уравнениями.

При анодной поляризации поверхности металла в прижимной электрохимической ячейке, зависимость плотности тока от перенапряжения определяется уравнением Батлера – Фольмера [7]:

$$i = i_o \left[\exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \cdot \eta\right) - \exp\left(\frac{\alpha n F}{RT} \cdot \eta\right) \right], \quad (1)$$

где i_o – плотность тока обмена; α и β – коэффициент переноса катодного и анодного процесса; η – перенапряжение электрохимической реакции. Так как площадь электрода (S) в условиях электрохимического анализа (ЛЭА) постоянна, а растворение металла происходит при больших анодных перенапряжениях $\eta \gg \frac{RT}{\beta n F}$, скоростью обратного катодного процесса можно пренебречь и ток в электрохимической цепи представить следующим выражением [6]:

$$i = i_o \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \cdot \eta\right) \quad (2)$$

$$i_o = n F S k_s a \exp\left(\frac{\beta n F}{RT} \cdot E_p\right), \quad (3)$$

где i_o – ток обмена; n – число электронов, участвующих в анодном процессе; k_s – константа скорости электродного процесса; a – активность металла; E_p – равновесный потенциал электродной реакции.

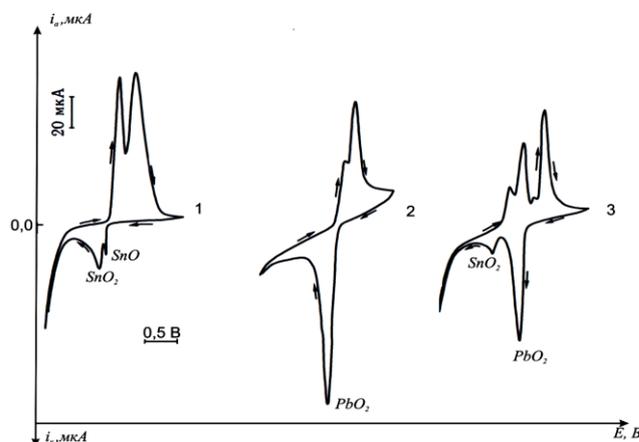


Рис. 1. Поляризационные кривые олова, свинца и сплава олово-свинец в 0,1 М NaOH

Fig. 1. Polarization curves for tin, lead and tin-lead alloy in 0.1 M NaOH

В случае двухэлектродной схемы поляризации, напряжение, которое подается с полярографа или потенциостата на ячейку, можно представить как сумму

$$E = E_p + \eta + iR_o + iR_{ox}, \quad (4)$$

где iR_o – омическое падение напряжения в растворе электролита (определяется конструктивными особенностями прижимной ячейки); iR_{ox} – омическое сопротивление оксидной пленки, которая образуется на поверхности металла в процессе анодной поляризации.

В условиях ЦЛВА

$$E = E_H + vt, \quad (5)$$

где E_H – начальное напряжение развертки; v – скорость развертки напряжения; t – время развертки. Так как растворение металла происходит при потенциалах более положительных, чем равновесный, то для описания этого участка поляризационной кривой $E_H \approx E_p$. Тогда выражение (2) с учетом (4) и (5) преобразуется в следующее уравнение

$$i = i_o \exp \left\{ \frac{\beta n F}{RT} (vt - iR_o - iR_{ox}) \right\} \quad (6)$$

или

$$i = i_o \exp \left\{ \frac{\beta n F}{RT} (vt - iR_{общ}) \right\}, \quad (7)$$

где i_o – ток обмена, А; β – коэффициент переноса анодного процесса; v – скорость развертки напряжения, В/с; t – время развертки, с; R_o – сопротивление электролита в канале резиновой насадки прижимной ячейки, Ом; R_{ox} – сопротивление оксидной пленки, Ом; $R_{общ} = R_o + R_{ox}$ – общее сопротивление, Ом.

При малых перенапряжениях, то есть вблизи равновесного потенциала реакции, омической составляющей $iR_{общ}$ в уравнении (7) можно пренебречь. Тогда

$$i = i_o \exp \left\{ \frac{\beta n F}{RT} vt \right\}, \quad (8)$$

Правомочность предложенного уравнения (8) легко проверить, используя данные табл. 1. Так при $vt = 0.025$ В $iR_{общ} = 3.4 \cdot 10^{-6} \cdot 586 = 0.00199$ В, то есть на порядок меньше значения vt . Построив графическую зависимость $vt = f(\ln i)$, легко определить ток обмена реакции i_o и коэффициент переноса β (рис. 2, табл. 1).

Таблица 1

Кинетические параметры процесса образования и растворения оксидных фазовых слоев на поверхности олова и свинца в 0,1 М NaOH

Table 1. Kinetic parameters of the formation and dissolution of oxide phase layers on the surface of tin and lead in 0.1 M NaOH

| Реакция | Метод | Ток обмена $i_o \cdot 10^6$, А | Плотность тока обмена $j_o \cdot 10^4$, А/см | Коэффициент переноса анодного процесса β | Коэффициент переноса катодного процесса α |
|--|---------|---------------------------------|---|--|--|
| $\text{Sn} - 2\bar{e} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}$ | ЦЛВА | 1,20 | 3,11 | 0,58 | - |
| $\text{Pb} - 2\bar{e} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$ | ЦЛВА | 0,26 | 0,69 | 0,33 | - |
| $\text{PbO}_2 + 4\bar{e} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb} + 4\text{OH}^-$ | ЦЛВА | 2,00 | 5,19 | - | 0,32 |
| $\text{SnO} + 2\bar{e} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Sn} + 2\text{OH}^-$ | ЛВА+АВА | 0,26 | 0,68 | - | 0,48 |
| $\text{PbO} + 2\bar{e} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Pb} + 2\text{OH}^-$ | ЛВА+АВА | 0,83 | 2,16 | - | 0,22 |

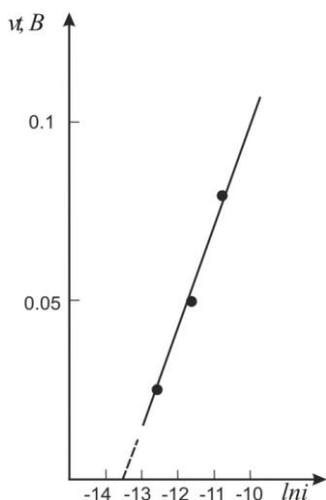


Рис. 2. Зависимость $vt = f(\ln i)$ для процесса анодного растворения олова в 0,1 М NaOH
Fig. 2. The dependence $vt = f(\ln i)$ for the process of anodic dissolution of tin in 0.1 M NaOH

При больших перенапряжениях $iR_{общ}$ – составляющей пренебречь уже нельзя. Преобразовав выражение (7) относительно общего сопротивления ($R_{общ}$) имеем:

$$R_{общ} = \frac{vt - \frac{RT}{\beta n F} (\ln i - \ln i_o)}{i}, \quad (9)$$

Результаты расчетов представлены в табл. 2 и на рис. 3. Из рис. 3 видно, что общее сопротивление меняется с напряжением развертки по сложной зависимости. При малых напряжениях развертки $R_{общ}$ мало отличается от омического сопротивления раствора электролита в ячейке (R_o). Это говорит о том, что при таких напряжениях образующийся оксид плохо сцеплен с поверхностью и не образует стабильной пассивной пленки. Только при значительных напряжениях развертки

($vt > 0,1$ В) на поверхности начинает формироваться защитная оксидная пленка, сопротивление которой вначале увеличивается по сложной экспоненциальной зависимости, а при определенном критическом значении напряжения ($vt_{np} > 0,2$ В) стабилизируется. Поверхность металла переходит в пассивное состояние. Учитывая характер кривой, представленной на рис. 3, можно предложить следующее уравнение для сопротивления оксидной пленки SnO:

$$R_{ox} = R_{np} \frac{e^{\frac{\beta n F}{RT} (t - vt_{np})}}{1 + e^{\frac{\beta n F}{RT} (t - vt_{np})}}, \quad (10)$$

а для общего сопротивления выражение (11)

$$R_{общ} = \left[R_0 + R_{np} \frac{e^{\frac{\beta n F}{RT} (t - vt_{np})}}{1 + e^{\frac{\beta n F}{RT} (t - vt_{np})}} \right], \quad (11)$$

Результаты расчетов представлены в табл. 2. Подставляя выражение (11) в (7), для тока анодного растворения имеем:

$$i = i_0 \exp \frac{\beta n F}{RT} \left[vt - i \left(R_0 + R_{np} \frac{e^{\frac{\beta n F}{RT} (t - vt_{np})}}{1 + e^{\frac{\beta n F}{RT} (t - vt_{np})}} \right) \right], \quad (12)$$

Таблица 2

Электрохимические параметры первой стадии процесса анодного растворения олова в 0,1 М NaOH ($S = 0,00385$ см²; $n = 2$; $\beta = 0,58$; $i_0 = 1,2 \cdot 10^{-6}$ А; $R_0 = 600$ Ом; $R_{np} = 910$ Ом)

Table 2. Electrochemical parameters of the first step of the process of anodic dissolution of tin in 0.1 M NaOH ($S = 0.00385$ cm²; $n = 2$; $\beta = 0.58$; $i_0 = 1.2 \cdot 10^{-6}$ A; $R_0 = 600$ Ω; $R_{np} = 910$ Ω)

| Напряжение развертки vt , В | 0,025 | 0,050 | 0,075 | 0,100 | 0,125 | 0,150 | 0,175 | 0,1875 |
|---------------------------------|--------|--------|--------|--------|-------|-------|--------|--------|
| Ток $i \cdot 10^6$, А | 3,4 | 9,0 | 20,5 | 38,5 | 61,0 | 82,0 | 95,0 | 97,0 |
| $-\ln i$ | 12,592 | 11,618 | 10,795 | 10,165 | 9,705 | 9,409 | 9,262 | 9,241 |
| $R_{общ}^*$, Ом | 586 | 608 | 599 | 606 | 626 | 691 | 825 | 932 |
| R_{ox}^{**} , Ом | 0,33 | 1,03 | 3,18 | 9,79 | 29,64 | 85,95 | 222,03 | 330,00 |
| Ток обмена $i_0 \cdot 10^6$, А | 1,20 | 1,20 | 1,20 | 1,21 | 1,22 | 1,18 | 1,19 | 1,19 |

Примечание: * рассчитано по уравнению (9); ** рассчитано по уравнению (10)

Note: * calculated on equation (9); ** calculated on equation (10)

Так как данное уравнение трансцендентно относительно тока, то, чтобы проверить правильность выражения (12), были рассчитаны токи обмена (i_0) процесса, величина которых не должна меняться ни в зависимости от тока, ни от напряжения развертки. Результаты расчетов представ-

лены в табл. 2. Очевидно, что уравнение (12) корректно описывает процесс анодного растворения металла в указанном диапазоне напряжений развертки. Расхождения между токами обмена при незначительных напряжениях связаны с проблемой экспериментального определения токов растворения с точностью до десятых и сотых долей микроампера.

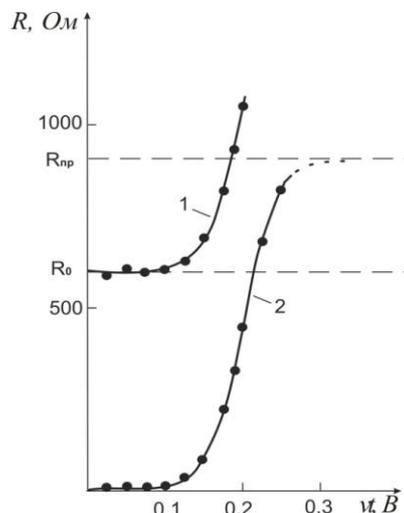


Рис. 3. Зависимость сопротивления электрохимической цепи от напряжения развертки (1 – общее сопротивление $R_{общ}$; 2 – сопротивление оксидной пленки R_{ox})

Fig. 3. The dependence of the resistance of the electrochemical circuit on the voltage sweep (1 - total resistance $R_{общ}$; 2 - resistance of the oxide film R_{ox})

Таким образом, по достижении определенного анодного потенциала, близкого по значению к потенциалу максимума на поляризационной кривой 1 (рис. 1), на поверхности металла образуется пассивная пленка оксида (SnO в случае растворения Sn в 0,1 М NaOH), которая уменьшает ток в электрохимической цепи и сдвигает потенциал в положительную сторону. При дальнейшей анодной поляризации на вольтамперной кривой образуется второй анодный максимум тока (рис. 1, кр. 1), который соответствует образованию оксида SnO₂, а первоначально выпавшая пленка SnO частично разрушается и частицы SnO переходят во взвешенное состояние. Об этом свидетельствует существенное несоответствие количества электричества, пошедшего на анодный процесс, и количества электричества, пошедшего на катодное восстановление неоднородного фазового слоя, состоящего из SnO и SnO₂ (рис. 1, кр. 1). Таким образом, анодная поляризация олова в растворе 0,1 М NaOH приводит к образованию рыхлого оксидного слоя, плохо связанного с поверхностью металла.

При катодной поляризации на циклической вольтамперограмме (рис. 1, кр. 1) проявля-

ются катодные максимумы растворения оксидных слоев, образовавшихся на поверхности металла в процессе анодной поляризации. На этой стадии выражение для катодного тока растворения можно представить следующим уравнением:

$$i = i_o \exp\left\{\frac{\alpha n F}{RT} \left(\eta - iR_o - iR_{ox} \right)\right\}, \quad (13)$$

где α – коэффициент переноса катодного процесса. При малых напряжениях развертки, то есть вблизи равновесного потенциала реакции, омической составляющей (iR_o) и (iR_{ox}) в уравнении (13) можно пренебречь. Тогда

$$i = i_o \exp\left\{\frac{\alpha n F}{RT} \eta\right\}. \quad (14)$$

Построив графическую зависимость $\eta = f(\ln i)$, легко определить ток обмена реакции i_o и коэффициент переноса α (рис. 4, табл. 1). Следует отметить, что для определения электрохимических характеристик (i_o , α) процесса восстановления SnO и SnO₂ необходимо использовать абразивную вольтамперометрию (АВА) в сочетании с локальной вольтамперометрией (ЛВА) [5, 6], так как катодные максимумы SnO и SnO₂ незначительны по величине (рис. 1, кр. 1) и выборка будет не представительной; катодный максимум PbO вообще отсутствует, так как он превращается в PbO₂ в первой (анодной) стадии циклической вольтамперной кривой (рис. 1, кр. 2). Результаты расчетов представлены в табл. 1.

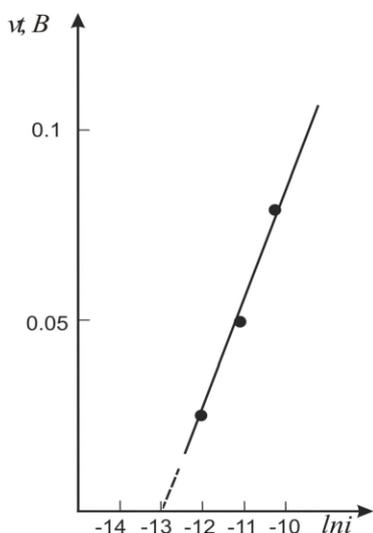


Рис. 4. Зависимость $\eta = f(\ln i)$ для процесса катодного восстановления PbO₂ в 0,1 М NaOH

Fig. 4. The dependence $\eta = f(\ln i)$ for the cathodic reduction process of PbO₂ in 0.1 М NaOH

Анодное растворение свинца в 0,1 М NaOH протекает в две стадии (рис.1, кр.2). Отличие заключается в том, что образовавшийся в первой стадии оксид свинца PbO, во второй стадии переходит в диоксид свинца PbO₂. В результате на

поверхности металла образуется однородный слой PbO₂, хорошо сцепленный с поверхностью. В катодной части циклической вольтамперной кривой (рис. 1, кр. 2) этот слой полностью растворяется с образованием большого катодного максимума тока. Используя уравнения (8) и (14), можно рассчитать электрохимические характеристики анодного и катодного процессов (табл. 1).

Рассмотрим более детально процесс катодного восстановления PbO₂ в растворе 0,1 М NaOH. Электрохимические характеристики этого процесса представлены в табл. 3. Сопротивление цепи $R_{общ}$, рассчитанное по уравнению (13), меняется с напряжением развертки (η) по сложной зависимости, характер которой определяется процессом растворения оксида с поверхности электрода в катодной части циклической вольтамперной кривой (рис. 5).

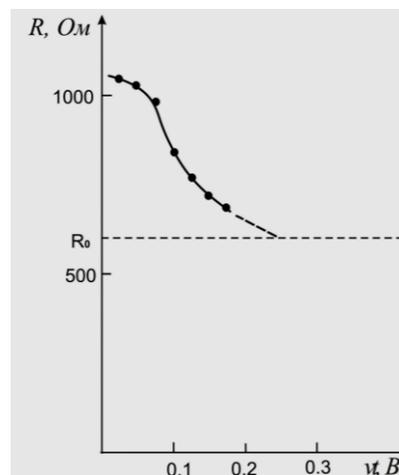


Рис. 5. Зависимость общего сопротивления электрохимической цепи от напряжения развертки

Fig. 5. The dependence of the total resistance of the electrochemical circuit on the voltage sweep

По мере протекания катодного процесса общее сопротивление уменьшается и приближается к R_o – омическому сопротивлению раствора электролита в прижимной ячейке. Согласно закону Фарадея, сопротивление оксидной пленки R_{ox} может быть рассчитано по следующему уравнению [2]:

$$R_{ox} = \rho_{ox} \frac{h}{s} = \rho_{ox} \frac{MQ_i}{nF\gamma S^2}, \quad (15)$$

где ρ_{ox} – удельное сопротивление слоя оксида, Ом·см; h – толщина слоя оксида, см; S – площадь контактного отверстия прижимной ячейки, см²; M – молярная масса оксида, г/моль; n – число электронов, участвующих в катодном процессе; F – число Фарадея; γ – плотность оксида г/см³; Q_i – количество электричества, пошедшего на растворение слоя оксида, Кл.

Таблица 3

Электрохимические параметры процесса восстановления PbO_2 в 0,1 М NaOH ($S = 0,00385 \text{ см}^2$; $n = 4$; $\alpha = 0,32$; $i_0 = 2,0 \cdot 10^{-6} \text{ А}$; $R_0 = 600 \text{ Ом}$; $\gamma_{\text{PbO}_2} = 9,38 \text{ г/см}^3$; $M_{\text{PbO}_2} = 239,2 \text{ г/моль}$; $Q_m = 625 \cdot 10^{-6} \text{ Кл}$)

Table 3. Electrochemical parameters of the reduction process of PbO_2 in 0.1 M NaOH ($S = 0.00385 \text{ cm}^2$; $n = 4$; $\alpha = 0.32$; $i_0 = 2.0 \cdot 10^{-6} \text{ A}$; $R_0 = 600 \text{ }\Omega$; $\gamma_{\text{PbO}_2} = 9.38 \text{ g/cm}^3$; $M_{\text{PbO}_2} = 239.2 \text{ g/mol}$; $Q_m = 625 \cdot 10^{-6} \text{ C}$)

| Напряжение разветки vt , В | 0,025 | 0,050 | 0,075 | 0,100 | 0,125 | 0,150 | 0,175 |
|---|--------|--------|--------|---------|---------|---------|-------|
| Ток $i \cdot 10^6$, А | 5,3 | 12,7 | 25,0 | 45,0 | 70,0 | 100,0 | 120,0 |
| $-\ln i$ | 12,148 | 11,274 | 10,597 | 10,009 | 9,567 | 9,210 | 9,028 |
| $R_{\text{обш}}$ Ом | 1042 | 1027 | 980 | 839 | 770 | 718 | 682 |
| $R_{\text{окс}}$ Ом | 442 | 427 | 380 | 239 | 170 | 118 | 82 |
| $Q_i \cdot 10^6$, Кл | 3,125 | 18,750 | 56,250 | 112,500 | 203,125 | 337,500 | - |
| $\rho_{\text{окс}} \cdot 10^{-5}$, Ом·см | 1,61 | 1,60 | 1,52 | 1,06 | 0,92 | 0,93 | - |

Тогда уменьшение сопротивления оксидного слоя в процессе растворения можно представить следующим выражением:

$$R_{\text{окс}} = \frac{M \rho_{\text{окс}}}{n F \gamma S^2} (Q_m - Q_i) \quad (16)$$

где Q_m – количество электричества, пошедшее на растворение всего оксидного слоя, образовавшегося на поверхности электрода в анодной части циклической вольтамперограммы (соответствует максимуму на катодном участке вольтамперной кривой – табл. 3). С учетом уравнения (13) для катодного тока имеем:

$$i = i_0 \exp \frac{\alpha n F}{RT} \left[vt - i \left\{ R_0 + \frac{M \rho_{\text{окс}}}{n F \gamma S^2} (Q_m - Q_i) \right\} \right] \quad (17)$$

Корректность предложенного уравнения подтверждается расчетом удельного сопротивления оксидного слоя, по преобразованному относительно $\rho_{\text{окс}}$ уравнению (17) (табл. 3):

$$\rho_{\text{окс}} = \frac{vt - i R_0 - \frac{RT}{\alpha n F} (\ln i - \ln i_0)}{\frac{i M}{n F \gamma S^2} (Q_m - Q_i)} \quad (18)$$

При различных напряжениях разветки (vt) и катодных токах, расчетные значения $\rho_{\text{окс}}$ находятся в удовлетворительном согласии.

Аналогично происходит растворение сплавов олово – свинец в 0,1 М NaOH (рис. 1, кр. 3). На циклической поляризационной кривой проявляются анодные и катодные максимумы, которые

имели место на поляризационных кривых чистых металлов. Отличие заключается лишь в том, что на поверхности сплава отсутствует нестабильная и рыхлая пленка оксида SnO (рис. 1, кр. 3).

ВЫВОДЫ

Таким образом, на основании вышеизложенного, можно сделать вывод о том, что метод циклической локальной вольтамперометрии, может быть с успехом использован при изучении процесса образования оксидных слоев на поверхности металлов и сплавов при анодной поляризации. Получены новые, ранее неизвестные, уравнения для поляризационных кривых процесса растворения металла, включающие омическое сопротивление раствора электролита (R_0) и сопротивление оксидной пленки ($R_{\text{окс}}$). Данные уравнения могут быть использованы и в методе ВДЭ, ибо использование трехэлектродной схемы измерений устраняет погрешность от омической составляющей, но никак – от омического падения напряжения в оксидной пленке. Кроме того, предложенные уравнения позволяют рассчитать такой важный параметр в технологии нанопленок, как их удельное сопротивление.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (13-03-97004). Работа проведена на оборудовании ЦКП «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов» СамГТУ при финансовой поддержке Минобрнауки России.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ambrose J., Barradas R.G., Shoesmith D.W. // J. Electroanal. Chem. 1973. V. 47. N 1. P. 65.
2. Кудряшов Д.А., Грушевская С.Н., Введенский А.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2007. Т. 9. С. 53–60; Kudryashov D.A., Grushevskaya S.N., Vvedenskiy A.V. // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. 2007. V. 9. P. 53–60 (in Russian).
3. Ганжа С.В., Грушевская С.Н., Введенский А.В. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2009. Т. 11. С. 298–308; Ganzha S.V., Grushevskaya S.N., Vvedenskiy A.V. // Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy. 2009. V. 11. P. 298–308 (in Russian).
4. Neupane M.P., Park I.S., Lee S.J., Kim K. A. K., Lee M.H. // Int. J. Electrochem. Sci.. 2009. V. 4. P. 197–207.
5. Гукин А.Е., Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В. // Материалы I Междунар. научно-практич. конф. «Современная наука: теория и практика». Т.1. Естественные и технические науки. г. Ставрополь: СевКавГТУ. 2010. С. 14–18; Gukin A.E., Rublinskaya Yu.V., Slepshkin V.V. // Proceedings of I Int. Scientific-Practical Conf. Modern Science. Theory and Practice. V.1. Natural and Technical Sciences. Stavropol. Sev.Kav.STU. 2010. P. 14–18 (in Russian).
6. 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).

7. Феттер К. Электрохимическая кинетика. М.: Химия. 1967. 429 с.;

Fetter K. Electrochemical kinetics. M.: Khimiya. 1967. 429 p. (in Russian).

Кафедра аналитической и физической химии

УДК 544.35:543.422.3

В.Г. Баделин, Г.Н. Тарасова, Е.Ю. Тюнина

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОКИСЛОТ С НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТОЙ И УРАЦИЛОМ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)
e-mail: vgb@isc-ras.ru

Методом УФ-спектроскопии изучено взаимодействие L-фенилаланина и L-триптофана с никотиновой кислотой и урацилом в водных растворах при pH 7.3. Определен стехиометрический состав образующихся комплексов и рассчитаны их константы связывания. Выявлены особенности взаимодействия ароматических аминокислот с кислотным и основным лигандами.

Ключевые слова: L-фенилаланин, L-триптофан, никотиновая кислота, урацил, константы образования, УФ-спектроскопия, водные растворы, pH 7.3

Ароматические и гетероциклические соединения, включая аминокислоты, витамины, пиримидиновые основания, играют важную роль во многих химических и биохимических процессах, присутствуют в живых клетках, входят в состав нуклеотидов и рибонуклеиновых кислот, множества фармацевтических препаратов. В последние годы возросло число публикаций, посвященных исследованию ароматических аминокислот, пиримидиновых оснований, взаимосвязи структуры и термодинамической стабильности их молекул, а также изучению кислотно-основных равновесий в жидких средах [1-3]. В настоящее время недостаточно сведений об особенностях взаимодействия молекул рассматриваемых соединений в условиях, моделирующих их окружение в живом организме. Представленная работа посвящена изучению возможности образования комплексных соединений ароматических аминокислот (L-фенилаланина, L-триптофана) с никотиновой кислотой (кислотный лиганд) и урацилом (основной лиганд) в водных растворах с фиксированным значением pH 7.3. Полученные результаты будут способствовать углублению понимания природы этих взаимодействий в указанных условиях и могут быть полезны при изучении процесса конъюгации белка с ле-

карственными препаратами, приводящего к образованию более гидрофильных и менее токсичных метаболитов [4,5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали реактивы: L-фенилаланин (Phe), L-триптофан (Trp), никотиновая кислота (NA), урацил (Ur) фирмы Sigma-Aldrich. Содержание основного вещества составляло 98-99%. Аминокислоты высушивали в вакуумном шкафу при 343 К, NA при 353.15 К и Ur при 410.15 К до постоянной массы. Вода, используемая для приготовления растворов, подвергалась двойной дистилляции. Все растворы приготовлены весовым методом. Исследования проводили в водных растворах при pH 7.3, которые близки к условиям реальных биологических систем. Кислотность среды создавали, добавляя 0.1M раствор NaOH ($I \approx 0$, где I – ионная сила раствора).

УФ-спектры поглощения исследуемых растворов регистрировали при комнатной температуре (296 К) на спектрофотометре Specord M-40 в кварцевых кюветах с длиной оптического пути 0.1 см относительно воды. Прибор позволяет с высокой точностью проводить измерения даже в области больших значений оптической плотности.

Комплексообразование аминокислот с лигандами при pH 7.3 изучали спектрофотометрическим методом на максимуме длины поглощения лигандов при постоянной концентрации Phe и Trp ($c=2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) и варьируемой концентрации лиганда: для никотиновой кислоты $c=2,5 \cdot 10^{-4} - 2,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л в системе Phe-NA и $c=2,5 \cdot 10^{-4} - 1,6 \cdot 10^{-2}$ моль/л – Trp-NA, для урацила – $c=2,5 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектрофотометрические измерения выполнены в интервале длин волн от 200 до 400 нм при 296.15 К. Электронные спектры поглощения L-фенилаланина в присутствии никотиновой кислоты и урацила приведены на рис.1. Подобные зависимости получены и для L-триптофана. Показано, что в условиях pH 7.3 аминокислоты Phe и Trp имеют УФ полосы с λ_{\max} при 258 нм и 278 нм, соответственно, а для NA и Ur максимум поглощения приходится, соответственно, на 261 нм и 258 нм. Добавление избыточных количеств NA и Ur к водным растворам Phe и Trp не приводит к явному смещению максимумов поглощения, но наблюдается значительное увеличение интенсивности поглощения и увеличение оптической плотности. Полученные результаты показывают, что ароматические аминокислоты могут образовывать молекулярные комплексы с исследуемыми лигандами (NA, Ur).

По характеру зависимости изменения оптических плотностей от концентрации никотиновой кислоты или урацила при постоянных концентрациях аминокислот (Phe, Trp) можно судить не только о наличии взаимодействия в рассматриваемых системах, но на основе полученных кривых насыщения определить состав и устойчивость образующихся комплексов (рис. 2.) [6]. Для этого с использованием закона Бугера-Ламберта-Бера определены молярные коэффициенты экстинкции L-фенилаланина ($\epsilon^{261,258}=280$), L-триптофана ($\epsilon^{261}=5160$), ($\epsilon^{258}=4000$), никотиновой кислоты ($\epsilon^{261}=3880$) и урацила ($\epsilon^{258}=9400$). Вычислена оптическая плотность максимума полосы поглощения комплекса в каждом из растворов, учитывая поглощение исходных компонентов: $\Delta A = |A_{\text{эксп}} - (A_{\text{NA(Ur)}} + A_{\text{Phe(Trp)}})|$, где $A_{\text{эксп}}$ – экспериментальное значение оптической плотности смеси при длине волны в максимуме полосы поглощения комплекса; $A_{\text{NA(Ur)}}$ – значение оптической плотности NA ($\lambda=261$ нм) или Ur ($\lambda=258$ нм); $A_{\text{Phe(Trp)}}$ – значение оптической плотности аминокислот (Phe или Trp) при $\lambda=261$ нм или $\lambda=258$ нм. На основе полученных данных (ΔA) с использованием компьютерной программы AFTMT [7] рассчитаны константы устойчивости образующихся комплексов и их стехиометрия

(таблица). Таким образом, проведенные расчеты с учетом различных стехиометрических схем взаимодействия показали образование молекулярного комплекса состава 1 к 2 для всех исследуемых водных растворов, содержащих аминокислоту (Phe, Trp) и лиганд (NA, Ur).

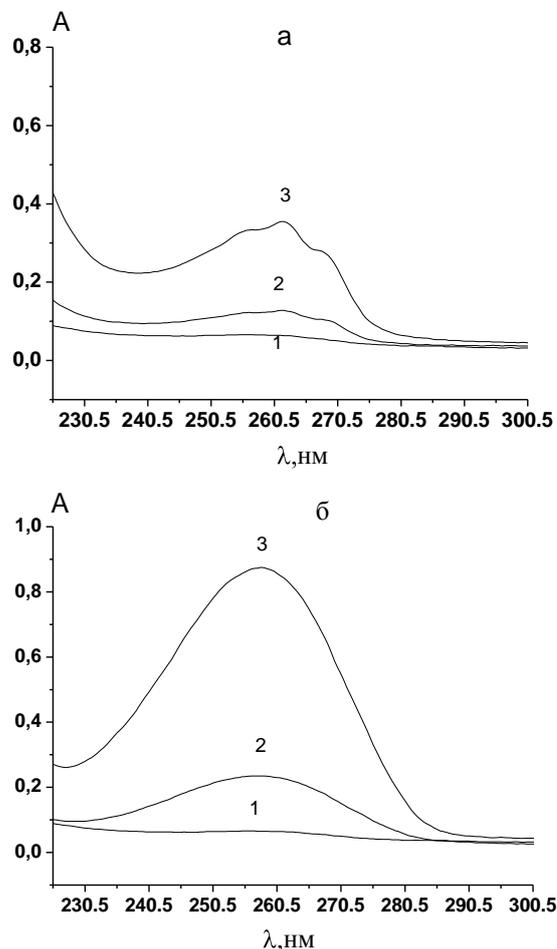


Рис. 1. Электронные спектры поглощения L-фенилаланина ($c=2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) - 1; чистых никотиновой кислоты (а) и урацила (б) ($c=2,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) - 2 и их смесей ($c=1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) - 3 в водных растворах при pH 7.35, T=296.15 К

Fig. 1. Electronic absorption spectra of L-phenylalanine ($c=2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) – 1, pure nicotinic acid (a) and uracil (б) ($c=2,5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) – 2, and their mixtures ($c=1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L) – 3 in aqueous solutions at pH of 7.3, T=296.15 K

Аминокислоты и лиганды в водных растворах могут участвовать в кислотно-основных равновесиях. Чтобы определить, какие из форм реагентов вступают в комплексообразование, предварительно был проведен расчет равновесного состава каждой системы (Phe-вода и NA-вода, Trp-вода, Ur-вода) в зависимости от pH среды, выполненный по программе "RRSU", в основу которого заложен модифицированный метод Бринкли [8,9]. Построены диаграммы долевого распределения форм L-фенилаланина, L-триптофана, урацила и никотиновой кислоты в водных

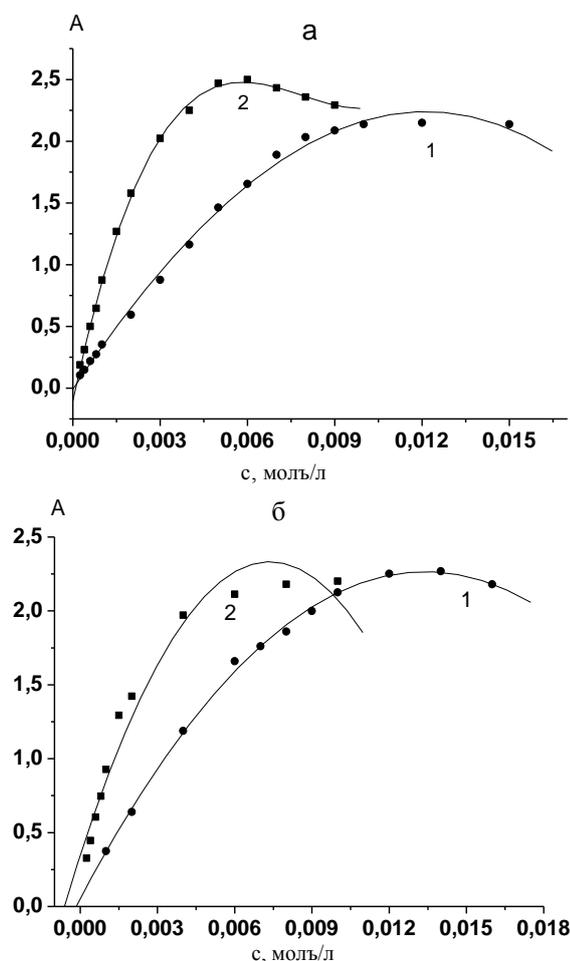


Рис. 2. Зависимости оптической плотности растворов L-фенилаланина ($c=2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (а) и L-триптофана ($c=2.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л) (б) от концентрации никотиновой кислоты - 1 (при $\lambda=261$ нм) и урацила - 2 (при $\lambda=258$ нм), pH 7.3
 Fig. 2. Dependences of optical density of L-phenylalanine solutions ($c=2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) (а) and L-tryptophan ($c=2.5 \cdot 10^{-4}$ mol/L) (б) on the concentration of nicotinic acid -1 (at $\lambda=261$ nm) and uracil - 2 (at $\lambda=258$ nm), pH is 7.3

Таблица

Стехиометрия и константы комплексообразования в системах: Phe - NA, Trp - NA, Phe - Ura, Trp - Ura при 296 К и pH 7.3

Table. Stoichiometry and complex formation constants for the systems: Phe - NA, Trp - NA, Phe - Ura, Trp - Ura at 296 K and pH 7.3

| Комплекс | Стехиометрия взаимодействия | lg K _c |
|-----------|-----------------------------|-------------------|
| Phe - NA | 1 : 2 | 2.95±0.05 |
| Trp - NA | 1 : 2 | 3.11±0.06 |
| Phe - Ura | 1 : 2 | 3.55±0.05 |
| Trp - Ura | 1 : 2 | 3.91±0.02 |

растворах в зависимости от pH среды ($I \approx 0$). Установлено, что при фиксированном значении pH 7.3 L-фенилаланин и L-триптофан существуют в форме цвиттер-иона, никотиновая кислота – в форме аниона, а урацил – в молекулярной форме. Кроме того, урацил в водных растворах может

находиться в двух таутомерных формах – кетонной и енольной [10]. В работах [10,11,12] было показано, что в кислых и нейтральных растворах (pH ≤ 7.3) Уг представлен, преимущественно, кето-формой. Поэтому можно считать, что именно в этой форме Уг участвует в процессах комплексообразования в исследуемых системах.

Сравнительный анализ результатов (таблица) показывает, что устойчивость комплексов, образующихся при взаимодействии аминокислот (Phe, Trp) с лигандами (NA, Уг), прежде всего, зависит от строения последних, при этом образуемые молекулярные комплексы имеют константы средней силы. Следует отметить, что данные УФ-спектроскопии, полученные для системы Phe - NA, согласуются с калориметрическими данными, которые подтверждают, что молекулярный комплекс 1:2 фенилаланина с никотиновой кислотой в условиях pH 7.35 имеет константу средней силы и стабилизирован энтропийным фактором [13].

Значения констант образования комплексов ароматических аминокислот с NA довольно близки (в пределах погрешности). Взаимодействие Phe или Trp с Уг приводит к образованию более устойчивых комплексов, чем с NA. Образование более устойчивых комплексов Уг с Trp может быть связано с взаимодействием электронодонорной индольной системы аминокислоты с пиримидиновым кольцом нуклеинового основания посредством π-π-перекрытия с частичным переносом заряда [14-16].

Таким образом, в настоящей работе показано, что ароматические аминокислоты Phe и Trp образуют с никотиновой кислотой и урацилом молекулярные комплексы состава 1:2, имеющие константы связывания средней силы. Выявлено, что более стабильный комплекс образуется при взаимодействии L-фенилаланина и L-триптофана с урацилом (основным лигандом), чем с никотиновой кислотой (кислотным лигандом).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант №11-03-00013а).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кочергина Л.А., Крутова О.Н., Емельянов А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 95-100;
 Kochergina L.A., Krutova O.N., Emelianov A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 95-100. (in Russian).
2. Борисова Н.С., Королева И.П., Зимин Ю.С., Гимадиева А.Р., Мустафин А.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 1. С. 3-12;
 Borisova N.S., Koroloyva I.P., Zimin Yu.S., Gimadieva A.R., Mustafin A.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 1. P. 3-12. (in Russian).

3. Душина С.В., Шарнин В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 3. С. 46-50;
Dushina S.V., Sharnin V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 3. P. 46-50. (in Russian).
4. Freitas V.L.S., Acree W.E., Jr., Ribeiro da Silva M.D.M.C. // J. Chem. Eng. Data. 2008. V. 53. P. 1820-1826.
5. Huang Z., Lin Z., Song Ce. // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 4340-4345.
6. Сайдов Г.В., Свердлов О.В. Практическое руководство по молекулярной спектроскопии. / Под ред. Н.Г. Бахшиева. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та. 1980. 136 с.;
Saiydov G.V., Sverdlava O.V. The practical book on molecular spectroscopy. / Ed. N.G. Bakhshieva. L.: Leningr. un-t. 1980. 136 p. (in Russian).
7. Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. // В сб.: Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука. 1985. С. 219-226;
Borodin V.A., Vasiliev V.P., Kozlovskiy E.V. // In collection Mathematical tasks of chemical thermodynamics. Novosibirsk: Nauka. 1985. P. 219-226. (in Russian).
8. Бородин В.А., Козловский Е.В., Васильев В.П. // Журн. неорг. химии. 1986. Т. 31. N 1. С. 10-13;
Borodin V.A., Kozlovskiy E.V., Vasiliev V.P. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1986. V. 31. N 1. P. 10-13. (in Russian).
9. Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. Школа. 1982. 320 с.;
Vasiliev V.P. Thermodynamic properties of electrolyte solutions. М.: Vysshaya Shkola. 1982. 320 p. (in Russian).
10. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрометрии в органической химии М.: Изд-во Московского ун-та. 1979. 240 с.;
Kazitsyna L.A., Kupletskaya N.B. Application of UV, IR, NMR and mass-spectrometry in organic chemistry. М.: Izd-vo Moskovskogo un-ta. 1979. 240 p. (in Russian).
11. Iza N., Gil M., Marcillo J. // J. Mol. Struct. 1988. V. 175. N. 1. P. 31-36.
12. Борисова Н.С., Ишмуратова Г.И., Валиева О.И., Борисов И.М., Зимин Ю.С., Мустафин А.Г. // Вестн. Башкирского ун-та. 2012. Т. 17. № 4. С. 1687-1690;
Borisova N.C., Ishmuratova G.B., Valieva O.I., Borisov I.M., Zimin Yu.S., Muctafin A.G. // Vestr. Bashkirskogo un-ta. 2012. V. 17. N. 4. P. 1687-1690. (in Russian).
13. Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Межевой И.Н., Тарасова Г.Н. // ЖФХ. 2013. Т. 87. № 8. С. 1316-1319;
Badelin V.G., Tyunina E.Yu., Mezhevoiy I.N., Tarasova G.N. // Russ. J. Phys. Chem. 2013. V. 87. N 8. P. 1306-1309.
14. Ishida T., Tokura Y., Shimamoto M., Doi M. // Chem. and Pharm. Bull. 1987. V. 35. N 5. P. 1691-1701.
15. Saito I., Sugiyama H., Matsuura T. // Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. N 37. P. 4467-4470.
16. Ishida T., Ibe S. // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1984. Pt. 2. N 2. P. 297-304.

УДК 543.2 : 542.61 : 611.185.1

В.А. Дорошук, М.Г. Мандзюк, Н.А. Грицик, В.Я. Демченко*

АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

(Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,

*Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского)

e-mail: doroschuk@univ.kiev.ua; shcherbina@univ.kiev.ua

Изучена мицеллярная экстракция алюминия с хромазуролом S в присутствии катионных ПАВ фазами неионного ПАВ при температуре помутнения. Найдены оптимальные условия количественного извлечения трехкомпонентных комплексов металла в мицеллярную фазу. Разработана методика атомно-абсорбционного определения алюминия в природных водах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием.

Ключевые слова: алюминий, Triton X-114, мицеллярно-экстракционное концентрирование

ВВЕДЕНИЕ

Алюминий относится к распространенным элементам биосферы, принимает участие в физиологических процессах живых организмов, в частности, формировании скелета, хрящей, соединительной ткани и процессах их регенерации. Однако избыток алюминия может способствовать развитию опасных заболеваний – болезнью Альцгей-

мера и Паркинсона [1]. Поэтому мониторинг содержания ионов металла в водах различных категорий является актуальной задачей экологической и аналитической химии. Низкое содержание алюминия в таких объектах препятствует его определению прямыми аналитическими методами, в том числе и методом атомно-абсорбционной спектроскопии, без предварительного концентрирования

[2]. В большинстве случаев для концентрирования алюминия используют экстракцию органическими растворителями или сорбцию на химически модифицированных кремнеземах [2,3]. Однако низкая селективность экстракционно(сорбционно)-фотометрических методик ограничивает их применение для определения содержания ионов металла в природных водах. Дополнительными недостатками экстракционного концентрирования являются также токсичность используемых растворителей и достаточно низкие коэффициенты концентрирования [3].

Рациональной альтернативой классической экстракции органическими растворителями выступает экологически безопасный метод мицеллярной экстракции микрокомпонентов фазами неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) при температуре помутнения [4-6]. Так, растворимость неионных ПАВ в воде обусловлена образованием системы водородных связей между атомами кислорода полиоксиэтиленовой цепи НПАВ и молекулами воды [7]. При нагревании растворов НПАВ выше некоторой температуры – температуры помутнения (T_{II}), такие водородные связи разрушаются, и происходит фазовое расслоение. В результате образуются две фазы, одна из которых сформирована крупными гидратированными мицеллами НПАВ («мицеллярная фаза НПАВ»), а вторая представляет собой водный раствор неионного ПАВ с концентрацией, близкой к критической концентрации мицеллообразования. В целях концентрирования используют мицеллярную фазу НПАВ. Мицеллярная экстракция фазами НПАВ обеспечивает более высокие коэффициенты абсолютного концентрирования при использовании небольших объемов пробы (10-100 мл), легко сочетается с основными физико-химическими методами определения, и, в ряде случаев, улучшает метрологические характеристики гибридных методик [8-10].

Целью работы было изучение возможности применения мицеллярной экстракции для концентрирования ионов алюминия и разработка условий его атомно-абсорбционного определения в водах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием. В качестве реагента для извлечения ионов металла в фазу НПАВ использовали хромазуrol S (ХАЗС). Выбор реагента был обусловлен его способностью к образованию устойчивых комплексных соединений с ионами Al^{3+} и возможностью дальнейшей модификации гидрофобности аналитических форм катионными ПАВ (КПАВ) по незадействованным на комплексобразование сульфо- и карбоксильной группах реагента [11].

РЕАГЕНТЫ И АППАРАТУРА

В качестве неионных ПАВ использовали препарат Triton X-114 (“Merck”) – (1,1,3,3-тетраметилбутил)фенил-полиэтиленгликоль $((C_8H_{17})C_6H_4(OCH_2CH_2)_8OH)$. Выбор Triton X-114 был обусловлен низкой температурой помутнения ($T_{II}=25^{\circ}C$), способностью к быстрому формированию фаз, компактностью и приемлемой вязкостью формируемой мицеллярной фазы НПАВ. Растворы Triton X-114 готовили растворением навески препарата в дистиллированной воде.

Растворы хромазуrola S (“ч.д.а”, “Merck”) готовили растворением точной навески препарата в водно-мицеллярных растворах НПАВ. Рабочие растворы алюминия готовили согласно [12]. В качестве катионных ПАВ использовали галогениды алкилпиридиния и алкиламмония с различным количеством атомов углерода в углеводородном радикале $n=6-18$.

Спектры поглощения растворов измеряли с помощью спектрофотометра СФ-46 и фотоколориметра КФК-3. Кислотность растворов измеряли с помощью рН-метра “рН-340” со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Водные растворы НПАВ ($V_0=10$ мл), содержащие необходимые компоненты, помещали в калиброванные мерные цилиндры, закрепляли в штативе и погружали в стеклянную водяную баню. Нагревание проводили со скоростью $\approx 1^{\circ}C/мин$. Температуру растворов контролировали термометрами, погруженными в один из цилиндров и непосредственно в водяную баню. При достижении температуры помутнения наблюдали характерную опалесценцию растворов и выдерживали систему при этой температуре до полного расслоения фаз. Плотность мицеллярной фазы несколько выше плотности воды, и мицеллярная фаза НПАВ собиралась на дне цилиндра. Специфика препаратов серии Triton состоит в очень медленном растворении образовавшейся при температуре помутнения мицеллярной фазы и возврате системы к равновесному гомогенному состоянию. Благодаря этому, после разделения фаз и охлаждения растворов до комнатной температуры водную фазу отделяли декантацией.

Распределение алюминия контролировали с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра «Selmi» при длине волны 309,3 нм после разбавления мицеллярной фазы метанолом и добавления модификатора, хлорида калия [13]. Применение горючей смеси ацетилен – N_2O обеспечивало отсутствие влияния ПАВ на параметры аналитического сигнала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Солюбилизационные процессы, протекающие в мицеллярных растворах неионного ПАВ, могут изменять характеристики комплексообразования ионов металлов по сравнению с водными растворами [11]. В этой связи, перед непосредственным мицеллярно-экстракционным извлечением, в работе изучили комплексообразование алюминия с хромазуолом S и КПАВ в присутствии неионного ПАВ Triton X-114. Спектр поглощения двухкомпонентного комплекса Al-XA3S в 0,5 %-ных растворах Triton X-114 в интервале pH 4,0-6,0 характеризуется максимумом при $\lambda=550$ нм. Введение в исследованную систему катионного хлорида цетилпиридиния (ЦПХ) приводит к смещению максимума поглощения образующегося трехкомпонентного комплексного соединения в длинноволновую область на 90 нм. Образование комплекса Al-XA3S-ЦПХ наблюдается в диапазоне pH 5,0-7,0. Методом сдвига равновесия установлено образование в исследованных системах при pH 6,0 комплексных соединений с соотношением Al:XA3S=1:2 и Al:XA3S:КПАВ=1:2:4. Согласно данным литературы, координация катионов ЦПХ происходит по сульфо- и незадействованной на комплексообразование карбоксильной группе реагента [13].

В работе изучили распределение двух- и трехкомпонентных комплексов алюминия в системе вода - фаза НП АВ. Установлено, что в интервале pH 5,0-7,0 комплекс Al-XA3S извлекается в мицеллярную фазу Triton X-114 на $\approx 65\%$ (рис. 1, кр. 1). Невысокие параметры извлечения алюминия из водных растворов индивидуальным реагентом объясняются гидрофильностью образующегося комплексного соединения. Так, в водно-мицеллярных растворах Triton X-114 двухкомпонентный комплекс Al-XA3S находится в анионной форме за счет диссоциированной сульфогруппы реагента. При этом, зависимость $R=f(C_{XA3S})$ имеет вид кривой насыщения и выходит на плато ($R \approx 65\%$) при двукратном избытке реагента.

Модификация катионными ПАВ комплексных соединений ионов металлов с органическими аналитическими реагентами является удобным и эффективным приемом повышения их гидрофобности [14]. Так, введение в исследованную систему бромид тетрадецилпиридиния (ТДПБ) способствует количественному ($R > 99\%$) извлечению алюминия в мицеллярную фазу Triton X-114 в интервале pH 5,0-7,0 (рис.1, кр. 2). Уменьшение степени извлечения ионов металла при pH < 5 объясняется разрушением трехкомпонентного комплекса в кислой среде, а при pH > 7 – гидролизом ионов

алюминия. Таким образом, образование электронейтрального гидрофобного трехкомпонентного комплексного соединения Al-XA3S-КПАВ приводит к полному извлечению ионов алюминия в мицеллярную фазу.

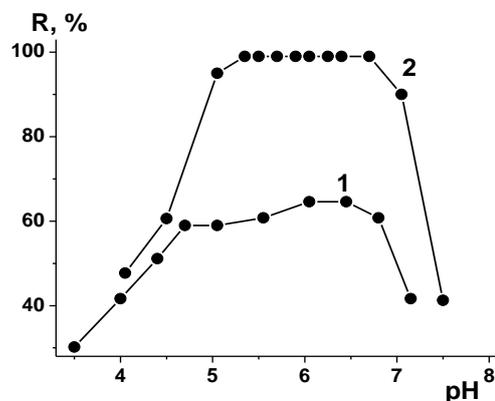


Рис. 1. Зависимость степени извлечения алюминия в мицеллярную фазу Triton X-114 в виде комплексов Al-XA3S (1) и Al-XA3S-КПАВ (2) от величины pH. $C_{Al}=3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{XA3S}=9,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{КПАВ}=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{НПАВ}=1,5\%$
 Fig. 1. Effect of pH on the extraction degree of aluminum into Triton X-114 surfactant-rich phase in a form of the complexes Al-XA3S (1) and Al-XA3S-cationic surfactant (2). $C_{Al}=3.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{CAS}=9.2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{CS}=2 \cdot 10^{-4}$ mol/L; $C_{NS}=1.5\%$

Зависимости степени извлечения комплекса металла в фазу Triton X-114 от концентрации ЦПХ имеют вид кривой насыщения с выходом на плато при $C_{ЦПХ}=6 \cdot 10^{-5}$ моль/л (рис.2).

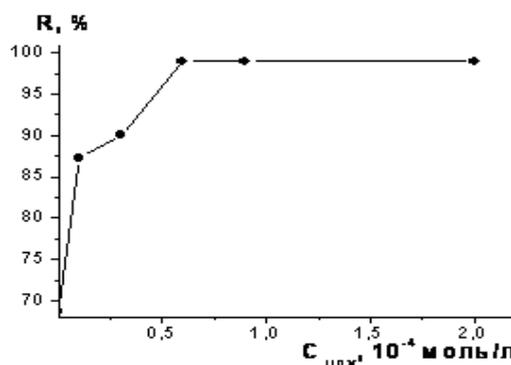


Рис. 2. Зависимость степени извлечения алюминия в фазу Triton X-114 от концентрации ЦПХ. $C_{Al}=3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{XA3S}=9,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{НПАВ}=1,5\%$, pH=6,0
 Fig. 2. Effect of CPC concentration on the extraction degree of aluminum into Triton X-114 surfactant-rich phase. $C_{Al}=3.0 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{CAS}=9.2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{NS}=1.5\%$, pH=6.0

С целью изучения влияния общей гидрофобности и структуры трехкомпонентного комплекса на его распределение в системе вода – фаза Triton X-114, в работе исследовали влияние длины углеводородного радикала (n) катионных ПАВ

галогенидов алкиламмония и алкилпиридиния на мицеллярную экстракцию ионов алюминия с ХАЗС. Установлено, что с увеличением длины углеводородного радикала КПАВ обеих групп степень извлечения ионов металла в мицеллярную фазу монотонно увеличивается с дальнейшим выходом зависимостей $R=f(n)$ на плато (рис. 3).

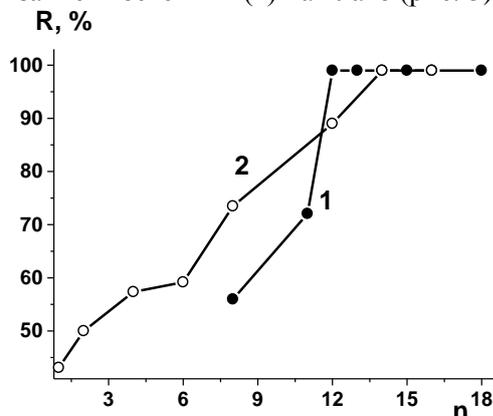


Рис. 3. Зависимость степени извлечения алюминия в присутствии ХАЗС в фазу Triton X-114 от длины углеводородного радикала катионов алкилпиридиния (1) и алкиламмония (2). $C_{Al}=3,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{ХАЗС}=9,2 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{КПАВ}=2 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $C_{НПАВ}=1,5\%$, pH 6,0

Fig. 3. Dependence of the extraction degree of aluminum in the presence of CAS into phase of Triton X-114 on the length of the hydrocarbon radical of the cationic forms of alkylpyridinium (1) and alkylammonium (2). $C_{Al}=3,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{CAS}=9,2 \cdot 10^{-5}$ mol/L; $C_{NS}=1,5\%$, pH 6,0

Однако, при использовании для модификации комплекса солей алкиламмония, полное мицеллярно-экстракционное извлечение алюминия в фазу НПАВ наблюдается при $n \geq 14$. С другой стороны, галогениды алкилпиридиния обеспечивают количественное извлечение металла уже при $n \geq 12$. Следует отметить, что в литературе не удалось найти данных о различном влиянии катионов алкиламмония и алкилпиридиния на условия образования, состав и свойства трехкомпонентных комплексов металл – реагент – катионное ПАВ. С нашей точки зрения, дифференциальное влияние катионов алкиламмония и алкилпиридиния с одинаковой длиной углеводородного радикала на мицеллярно-экстракционное извлечение ионов металлов можно объяснить большей гидрофобностью именно галогенида алкилпиридиния. Таким образом, при использовании для мицеллярной экстракции в качестве аналитической формы трехкомпонентных комплексов металл – реагент – катионное ПАВ предпочтительными гидрофобизаторами представляются галогениды алкилпиридиния.

С учетом полученных данных, в работе разработаны условия атомно-абсорбционного определения алюминия в природных водах с пред-

варительным мицеллярно-экстракционным концентрированием в фазу Triton X-114.

Методика определения. Пробу воды объемом 50 мл подкисляли азотной кислотой до pH 1-2 и подвергали ультразвуковой обработке в течение 5 мин. В подготовленной воде растворяли 0,3 г препарата Triton X-114, 2,5 мг хромазуrola S и 1,8 мг хлорида цетилпиридиния. Устанавливали pH раствора 6,0. Нагревали раствор на водяной бане до температуры помутнения ($\approx 25^\circ\text{C}$) и выдерживали при этой температуре на протяжении 30 мин до полного расслоения фаз. После охлаждения водную фазу отделяли декантацией, а образовавшуюся мицеллярную фазу разбавляли 0,5 мл метанола, добавляли 9 мкл насыщенного раствора хлорида калия и проводили атомно-абсорбционное определение алюминия. Содержание металла в пробе находили по градуировочному графику.

Таблица 1

Результаты определения алюминия методом «введено-найденно» по предложенной методике ($P=0,95$, $n=4$)
Table 1. The results of aluminum determination by «added-measured» method ($P=0,95$, $n=4$)

| Введено, мг/л | Найдено, мг/л | S_r |
|---------------|---------------|-------|
| 0,25 | 0,24±0,03 | 0,086 |
| 0,50 | 0,48±0,04 | 0,046 |

Таблица 2

Результаты определения алюминия в природных водах по предложенной методике ($P=0,95$, $n=4$)
Table 2. The results of aluminum determination in natural waters by the proposed procedure ($P=0,95$, $n=4$)

| Объект | Введено, мг/л | Найдено, мг/л | S_r | Найдено согласно [15], мг/л | S_r |
|--------------------------------|---------------|---------------|-------|-----------------------------|-------|
| Озеро «Опечень» (г. Киев) | 0 | 0,31±0,03 | 0,059 | 0,33±0,04 | 0,072 |
| | 0,20 | 0,52±0,04 | 0,046 | 0,52±0,05 | 0,065 |
| | 0,50 | 0,81±0,05 | 0,039 | 0,82±0,06 | 0,050 |
| Озеро «Святошинское» (г. Киев) | 0 | 0,18±0,02 | 0,063 | 0,20±0,02 | 0,075 |
| | 0,20 | 0,39±0,03 | 0,050 | 0,40±0,04 | 0,068 |
| | 0,50 | 0,68±0,04 | 0,041 | 0,69±0,04 | 0,057 |
| р. Лыбидь (г. Киев) | 0 | 0,42±0,04 | 0,060 | 0,45±0,06 | 0,077 |
| | 0,20 | 0,64±0,05 | 0,048 | 0,67±0,06 | 0,055 |
| | 0,50 | 0,93±0,05 | 0,037 | 0,96±0,05 | 0,034 |

Методика была проверена методом «введено-найденно» и апробирована при определении содержания алюминия в природных водах (табл. 1, 2). Правильность полученных результатов контролировали, согласно [15], с использованием для концентрирования упаривания пробы. Полученные данные свидетельствуют об удовлетворительной правильности и воспроизводимости результатов определения алюминия в предложенных условиях. С учетом концентрирования, предел обнару-

жения (3σ -критерий) алюминия по разработанной методике составляет 40 мкг/л, предел количественного определения (10σ) – 130 мкг/л. Методика обеспечивает 33-кратное концентрирование ионов алюминия при использовании для анализа 50 мл воды.

ВЫВОДЫ

Таким образом, в работе изучена мицеллярная экстракция алюминия фазами неионного ПАВ Triton X-114 в присутствии хромазуrola S и катионных ПАВ. Показано, что полное извлечение алюминия в мицеллярную фазу наблюдается в интервале pH 5,0-7,0 в виде трехкомпонентного комплексного соединения металл – хромазуrol S – катионное ПАВ. Предложена методика атомно-абсорбционного определения алюминия в водах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием при температуре помутнения. Методика апробирована при определении содержания алюминия в природных водах. По основным химико-аналитическим характеристикам предложенная методика превосходит методики-аналоги с использованием классической жидкость-жидкостной экстракции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Харламова О.В., Анохин А.Н., Сынзыныс Б.И. // Гигиена и санитария. 2004. № 3. С.73-75; Kharlamova O.V., Anokhin A.N., Syinzynys B.I. // Gigiena i sanitariya. 2004. N 3. P.73-75. (in Russian)
2. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія навколишнього середовища. К.: Либідь. 1996. 304 с.;
3. Nabivanets' B.I., Sukhan V.V., Kalabina L.V. Analytical Chemistry of the Environment. K.: Libid'. 1996. 304 p. (in Russian)
3. Lichtfouse E., Schwarzbauer J., Robert D. Environmental Chemistry: Green Chemistry and Pollutants in Ecosystems. Springer-Verlag Berlin Haidelberg. 2005. 780 p.
4. Kulichenko S.A., Doroschuk V.O., Gonta N.A. // Chemical Papers. 2010. V. 64. N 1. P. 91-97.
5. Quina F.H., Hinze W.L. // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. V. 38. N 11. P. 4150-4168.
6. Hinze W.L., Pramauro E. // CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 1993. V. 24. N 2. P. 133-177.
7. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М.: Химия. 1982. 752 с.; Shenfeld N. Surfactants Based on Ethylene Oxide. M: Khimiya. 1982. 752 p. (in Russian).
8. Shemirani F., Shokoufi N. // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 577. N 2. P. 238-243.
9. Tang A., Ding G., Yan X. // Talanta. 2005. V. 67. N 5. P. 942-946.
10. Kulichenko S.A., Doroschuk V.O., Lelyushok S.O. // Talanta. 2003. V. 59. N 4. P. 767-773.
11. Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н. Поверхностно-активные вещества. М.: Наука. 1991. 251 с.;
12. Savvin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N. Surfactants. M.: Nauka. 1991. 251 p. (in Russian).
13. Корестелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука. 1964. 400 с.; Korestev P.P. Preparation of solutions for chemical analysis. M.: Nauka. 1964. 400 p. (in Russian)
14. Савранский Л.И., Наджафова О.Ю. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 9. С. 1613-1636; Savranskiy L.I., Nadzhafova O.Yu. // Zhurn. Analit. Khimii. 1992. V. 47. N 9. P. 1613-1636 (in Russian).
15. Doroschuk V.O., Kulichenko S.A., Lelyushok S.O. // J. Colloid Interf. Sci. 2005. V. 29. N 1. P. 251-255.
16. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. М.: Химия. 1984. 448. с.; Lurye Yu.Yu. Analytical chemistry of industrial waste waters. M: Khimiya. 1984. 448 p. (in Russian)

Кафедра аналитической химии

С.К. Шарифова

ЭПОКСИЭФИРЫ АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ

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

При действии КОН на моно- и дихлоргидриновые эфиры, соответственно, при мольном соотношении 1:1 и 2:1 синтезированы моноэпоксифир 2-ацетоксибензойной, моно- и диэпоксифиры 2-гидроксибензойной, 4-сульфо-2-гидроксибензойной, 4-амино-2-гидроксибензойной кислот. Установлены состав и строение синтезированных эпоксиэфиров и определены физико-химические константы.

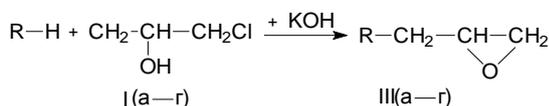
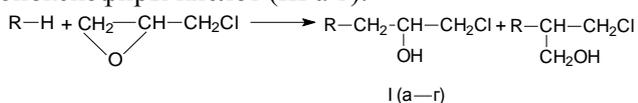
Ключевые слова: моно- и дихлоргидриновые эфиры 2-ацетоксибензойной, 2-гидроксибензойной, 4-сульфо-2-гидроксибензойной, 4-амино-2-гидроксибензойной кислот

Одним из важнейших продуктов нефтехимического синтеза являются эпоксидные соединения, которые находят большое практическое применение в народном хозяйстве в качестве стабилизаторов, инсектицидов, эмульгаторов, коагулянтов, пенопластов, в текстильной, целлюлозной, электронной и других отраслях промышленности [1, 2]. Эпоксифиры кислот могут быть использованы в качестве компонентов лакокрасочных, клеевых и других полимерных композиций.

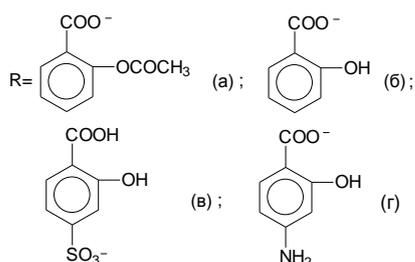
В продолжение исследований по синтезу эпоксиэфиров кислот [3-6], нами исследована реакция ЭХГ с рядом ароматических кислот.

Ранее нами были синтезированы моно- и дизамещенные хлоргидриновые эфиры некоторых ароматических кислот [7]. Аналогично синтезированы дизамещенные хлоргидриновые эфиры 4-сульфо-2-гидроксибензойной (IIв) и 4-амино-2-гидроксибензойной кислот (IIг) [8].

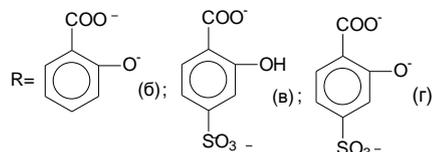
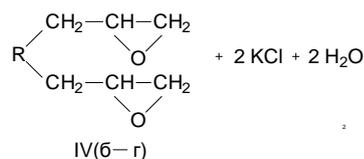
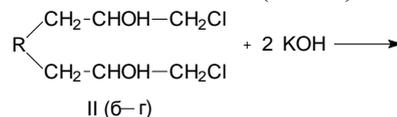
Действием КОН монохлоргидриновые эфиры переведены при мольном соотношении компонентов 1:1 в соответствующие моно- и эпоксиэфиры кислот (III а-г):



где



Аналогично при мольном соотношении КОН к дизамещенным хлоргидриновыми эфирами 2:1 получены диэпоксифиры 2-гидроксибензойной, 4-сульфо-2-гидроксибензойной и 4-амино-2-гидроксибензойной кислот (IV б-г):

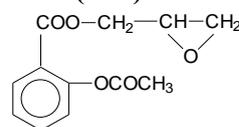


Состав и строение синтезированных соединений определялись на основе данных элементного анализа, ЯМР¹H и ИК спектров, а чистота эпоксиэфиров контролировалась с помощью ГЖХ анализа.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК-спектры записывались на спектрометрах Specord 8M и UR-20 (тонкий слой). Спектры ЯМР¹H регистрировались на приборе Bruker AV-300 (300 МГц) в растворе DMSO-d₆ (эталон TMS). Колоночную хроматографию проводили на хроматографе "CHROM-5" на силикагеле 70-230 меш 60 Å (Aldrich).

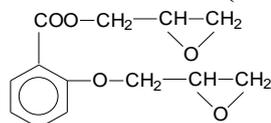
2-ацетокси-3,2-эпоксипропиловый эфир бензойной кислоты (IIIа)



К смеси 28 г (0,5 моль) порошкообразного КОН в среде 150 мл серного эфира при непрерывном перемешивании в течение 30 мин прибавляли по каплям 136 г (0,5 моль) синтезированного 3-хлор-2-гидроксипропил-2-ацетоксибензоата. Реакцию проводили в течение 4 ч при температуре 35°C. По окончании реакции щелочь промывали водой до нейтральной реакции. Органический слой отделяли и сушили безводными CaCl₂. Серный эфир отгоняли атмосферной перегонкой. Вакуумной перегонкой выделили соединение (IIIa) в виде маслянистой жидкости.

Аналогично синтезированы 2-гидрокси-3,2-эпоксипропиловый эфир бензойной кислоты (IIIб), 4-(3,2-эпоксипропилсульфо)-2-гидроксибензойная кислота (IIIв), 4-амино-2-гидрокси-3,2-эпоксипропиловый эфир бензойной кислоты (IIIг).

3,2-эпоксипропиловый эфир 2-(3,2-эпоксипропокси)бензойной кислоты (IVб):



К смеси 56 г (1 моль) порошкообразного КОН в среде 200 мл серного эфира при непрерывном перемешивании в течение 30 мин прибавляли по каплям 161.6 г (0.5 моль) ранее синтезированного 3-хлор-2-гидроксипропилового эфира 2-(3-хлор-2-гидроксипропокси)бензойной кислоты (IIб). Реакцию проводили в течение 6 ч при температуре 45°C. По окончании реакции щелочь промывали водой до нейтральной реакции, отделяли органический слой, сушили безводным CaCl₂.

Целевой продукт (IVб) получали двукратной перекристаллизацией из раствора серного эфира.

Аналогично синтезировали 3,2-эпоксипропиловый эфир 2-гидрокси-4-(3,2-эпоксипропилсульфо)-бензойной кислоты (IVв) и 3,2-эпоксипропиловый эфир-4-(3,2-эпоксипропиламино)-2-гидроксибензойной кислоты (IVг).

Выходы и физико-химические показатели моно и диэпоксифированных ароматических кислот (IIIa-г – IV б-г) представлены в табл. 1, ИК и ¹H ЯМР спектры в табл. 2.

Таблица 1

Выходы, физико-химические константы и данные элементного анализа соединений (IIIa-г, IVб-г)

Table 1. Yields, physical-chemical constants and elemental analysis data of compounds (IIIa-g, IVb-g)

| № соединения | Выход, % | T _{кип.} , °C (ρ, мм рт.ст.) | T _{пл.} , °C | d ₄ ²⁰ | n _D ²⁰ | MR _D | | Найдено, % | | | | Формула | Вычислено, % | | | |
|--------------|----------|---------------------------------------|-----------------------|------------------------------|------------------------------|-----------------|--------------|------------|------|------|-------|---|--------------|------|------|-------|
| | | | | | | Найдено, % | Вычислено, % | C | H | N | S | | C | H | N | S |
| IIIa | 47 | 176–179 (3) | – | 1,2640 | 1,4643 | 51,567 | 49,924 | 61,27 | 8,06 | – | – | C ₁₂ H ₁₂ O ₅ | 61,02 | 8,33 | – | – |
| IIIб | 42,5 | 163–166(3) | – | 1,1604 | 1,4236 | 42,635 | 41,659 | 62,03 | 5,02 | – | – | C ₁₀ H ₁₀ O ₄ | 61,86 | 5,15 | – | – |
| IIIв | 38,5 | 211–214 (3) | – | 1,6624 | 1,4806 | 46,212 | 45,370 | 43,67 | 3,98 | – | 11,39 | C ₁₀ H ₁₀ SO ₇ | 43,80 | 3,65 | – | 11,67 |
| IIIг | 31,3 | 166–169 (3) | – | 1,2507 | 1,4481 | 44,744 | 43,981 | 57,21 | 5,06 | 6,87 | – | C ₁₀ H ₁₁ NO ₄ | 57,42 | 5,26 | 6,70 | – |
| IVб | 21,0 | – | 52–55 | | | | | 62,23 | 5,47 | – | – | C ₁₃ H ₁₄ O ₅ | 62,35 | 5,60 | – | – |
| IVв | 17,5 | – | 72–75 | | | | | 47,42 | 4,37 | – | 9,53 | C ₁₃ H ₁₄ SO ₈ | 47,27 | 4,24 | – | 9,70 |
| IVг | 19,3 | – | 63–66 | | | | | 58,61 | 5,81 | 4,97 | – | C ₁₃ H ₁₅ NO ₅ | 58,87 | 5,66 | 5,28 | – |

Таблица 2

ЯМР¹H и ИК спектры соединений (III a-г и IVб-г)

Table 2. ¹H NMR and IR-spectra of compounds (III-d and IVb-d)

| № соединения | Соединение | ИК спектры, ν см ⁻¹ | ЯМР ¹ H спектры, δ, м.д. |
|--------------|------------|--|---|
| IIIa | | 1738, 1690 (C=O), 1608 (C=C), 1270, 1160 (C–O–C), 1250, 1045, 895 (C ₆ H ₄), 755 (1,2–C ₆ H ₄) | 2,11, с (3H, COCH ₃), 2,32 м (3H, эпокси), 4,06 д (2H, COOCH ₂), 6,8–7,2 м (4H, C ₆ H ₄) |
| IIIб | | 3120 (HO), 1695 (C=O), 1614 (C=C), 1275, 1210, 1150 (C–O–C, C–O–H), 1252, 1048, 887 (C ₆ H ₄), 770 (1,2–C ₆ H ₄) | 2,36 м (3H, эпокси), 4,03 д (2H, COOCH ₂), 6,9–7,6 м (4H, C ₆ H ₄), 10,2 с (1H, HO) |

| | | | |
|------|--|--|---|
| IIIв | | 3135 (HO), 1696 (C=O), 1675 (S=O), 1600 (C=C), 1254, 1220, 1080 (C-O-H, SO ₂), 1257, 1052, 890 ($\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$), 850 (1,2,4-C ₆ H ₃) | 2,40 м (3H, эпокси), 3,98 д (2H, SO ₃ CH ₂), 6,9–7,2 м (3H, C ₆ H ₃), 11,01 с (2H, HO) |
| IIIг | | 3440, 3342 (NH ₂), 3127 (HO), 1687 (C=O), 1616 (NH ₂), 1602 (C=C), 1260, 1220, 1143 (C-O-C, C-O-H), 1247, 1046, 885 ($\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$), 880, 847 (1,2,4-C ₆ H ₃) | 2,34 м (3H, эпокси), 3,75 с (2H, NH ₂), 4,00 д (2H, COOCH ₂), 6,70 м (3H, C ₆ H ₃), 9,6 с (1H, HO) |
| IVб | | 1687 (C=O-), 1606 (C=C), 1265 (ArO-C), 1249, 1040, 876 ($\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$), 763 (1,2-C ₆ H ₄) | 2,38 м (6H, эпокси), 3,70 д (2H, ArOCH ₂), 4,02 д (2H, COCH ₂), 7,2–6,8 м (4H, C ₆ H ₄) |
| IVв | | 3110, (HO), 1690 (C=O), 1670 (S=O), 1609 (C=C), 1270, 1214, 1148 (C-O-C, COH), 1248, 1039, 876 ($\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$), 1260, 1060 (SO ₂), 890, 838 (1,2,4-C ₆ H ₃) | 2,38 м (6H, эпокси), 3,96 д (2H, SO ₃ CH ₂), 4,07 д (2H, COCH ₂), 6,8–7,1 м (3H, C ₆ H ₃), 9,82 с (1H, HO) |
| IVг | | 3130 (HO), 3280 (NH), 1685 (C=O), 1612 (C=C), 1262, 1223, 1140 (C-O-C, C-O-H), 1236, 1034, 882 ($\overset{\text{C}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}}$), 870, 840 (1,2,4-C ₆ H ₃) | 2,40 м (6H, эпокси), 2,56 д (2H, CH ₂ N), 4,05 д (2H, COOCH ₂), 5,9 с.ш. (1H, NH), 6,9–7,2 м (3H, C ₆ H ₃), 10,3 с (1H, HO) |

ЛИТЕРАТУРА

1. Зейналов С.Б. Эфиры алициклического ряда. Баку: Элм. 1996. 222 с.;
Zeinalov S.B. Esters of alicyclic series. Baku: Elm. 1996. 222 p. (in Russian).
2. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. М.: Госхимиздат. 1962. 963 с.;
Paken A.M. Epoxy compounds and epoxy resins. M.: Goskhimizdat. 1962. 953 p. (in Russian).
3. Зейналов С.Б., Кязимова Т.Г., Шарифова С.К. Эпихлоргидрин. Баку: Элм. 2000. 186 с.;
Zeinalov S.B., Kyazimova T.G., Sharifova S.K. Epichlorhydrine. Baku: Elm. 2000. 186 p. (in Russian).
4. Зейналов С.Б., Будагова Р.Н., Шарифова С.К. // Лако-красочные материалы и их применение. 1990. № 1. С. 14–17;
Zeinalov S.B., Budagova R.N., Sharifova S.K. // Lakokrasochnye materialy i ikh primenenie. 1990. N 1. P. 14–17 (in Russian).
5. Зейналов С.Б., Будагова Р.Н., Шарифова С.К. // Процессы нефтехимии и нефтепереработки. 2007. Т. 30. № 3. С. 23–26;
Zeinalov S.B., Budagova R.N., Sharifova S.K. // Protsesty neftekhimii i neftepererabotki. 2007. V. 30. N 3. P. 23–26 (in Russian).
6. Шарифова С.К., Зейналов С.Б., Рушиназ И.Р. // Азерб. хим. журн. 2005. № 2. С. 178–180;
Sharifova S.K., Zeinalov S.B., Rushinaz I.R. // Azerb. Khim. Zhurn. 2005. N 2. P. 178–180 (in Russian).
7. Бабаханов Р.А., Зейналов С.Б., Шарифова С.К., Мехтiev М.С., Агаева Э.А. // Журн. орг. химии. 1993. Т. 29. Вып. 3. С. 559–564;
Babakhanov R.A., Zeinalov S.B., Sharifova S.K., Mekhtiev M.S., Agaeva E.A. // Zhurn. Org. Khimii. 1993. V. 29. N 3. P. 559–564 (in Russian).
8. Шарифова С.К., Зейналов С.Б., Гусейнов И.Ш. // Химич. проблемы. 2006. № 3. С. 544–546;
Sharifova S.K., Zeinalov S.B., Guseynov I.Sh. // Khimicheskie problemy. 2006. N 3. P. 544–546 (in Russian).

О.Е. Рувинский, Н.С. Абрамова

ЭЛЕКТРОКАТАЛИЗ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМАХ «КОБАЛЬТ (II), НИКЕЛЬ (II) – ЭРИОХРОМ ЧЕРНЫЙ Т»

(Кубанский государственный технологический университет)
e-mail: ruvinskiy@kubstu.ru

Методами полярографии на р.к.э. исследовано равновесие и кинетика комплексообразования в системах «никель (II), кобальт (II) – эриохром черный Т» в приэлектродном слое. Так же определен суммарный заряд реагирующих частиц в приэлектродном слое и найден состав комплексов. Рассчитаны значения константы устойчивости комплексов никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом черным Т у поверхности электродов несколькими методами. Методами адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде исследовано электрохимическое поведение систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром черный Т».

Ключевые слова: никель, кобальт, комплексообразование, равновесие, электровосстановление, катализ, эриохром черный Т

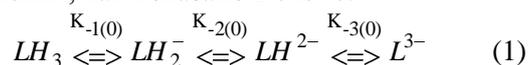
Комплексообразование никеля (II) и кобальта (II) с органическими соединениями все чаще применяется в вольтамперометрическом и полярографическом анализе [1–3], позволяя значительно повысить чувствительность, селективность и точность определений. Перспективным, с этой точки зрения, представляется комплексообразование никеля (II) и кобальта (II) с гетероциклическими азосоединениями [4,5], так как они способны не только адсорбироваться на электроде, но и образовывать устойчивый комплекс, пригодный для определения ионов металлов. Комплексообразование эриохрома черного Т (ЭЧТ) с ионами металлов неоднократно применялось в полярографическом и вольтамперометрическом анализе [6,7]. Однако, очень мало данных по комплексообразованию в системах «никель (II), кобальт (II) – ЭЧТ», кроме того механизм данного каталитического электродного процесса в указанных условиях подробно не изучался.

Целью нашей работы является изучение закономерностей взаимодействия никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом черным Т в приэлектродном слое для дальнейшего использования в разработке новых высокочувствительных методик определения следовых количеств веществ.

Вольтамперометрические и полярографические измерения проводили на полярографе ПУ–1. В качестве индикаторного электрода в полярографии использовали ртутный капаящий электрод (р.к.э.) с характеристиками: $m = 1,192 \text{ мг/с}$, $t_1 = 3,65 \text{ с}$ при $E = -1,0 \text{ В}$ и $m = 0,566 \text{ мг/с}$, $t_1 = 7,91 \text{ с}$ при $E = -1,0 \text{ В}$. Электродом сравнения служил каломельный электрод. В вольтамперометрических исследованиях индикаторным электродом служил

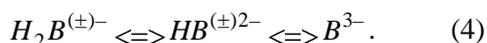
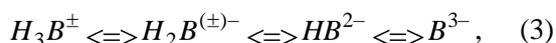
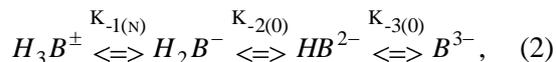
стеклоуглеродный электрод, а электродом сравнения – хлоридсеребряный. Регенерацию стеклоуглеродного электрода проводили механическим способом (паста ГОИ), затем поверхность электрода обрабатывали диметилкетон и этиловым спиртом. Все растворы готовили на бидистиллированной воде. В качестве фонового электролита использовали NaClO_4 «х.ч.». Для стабилизации pH исследуемых растворов использовали боратный буферный раствор фонового электролита. Исходный раствор эриохрома черного Т «ч.д.а.» готовили ежедневно. Растворы ионов металлов, полученные растворением навесок $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ «о.с.ч.» и $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ «о.с.ч.» в бидистиллированной воде, стандартизировали комплексонометрически (комплексон III). Снимали полярограммы после предварительной деаэрации исследуемых растворов струей очищенного азота в течение 20 мин.

Методом полярографии на р.к.э. на фоне боратного буферного раствора NaClO_4 ($0,05\text{--}1 \text{ моль/дм}^3$) было изучено равновесие комплексообразования ионов никеля (II) и кобальта (II) с эриохромом черным Т (ЭЧТ) в приэлектродном слое. Эриохром черный Т является слабой трехосновой кислотой (LH_3), которая диссоциирует по трем ступеням, как показано в схеме:



Если в объеме раствора преобладают при pH 6–7 протонированные ионные формы лиганда LH_2^- и LH^{2-} (1), то непосредственно у поверхности ртутного электрода в кислотно-основных равновесиях и равновесиях комплексообразования будут участвовать возможные продукты электрохи-

мического восстановления эриохрома черного Т. При этом в приэлектродном слое альтернативные реакции протонизации – депротонизации указанных продуктов могут быть представлены следующими схемами:



Нижние индексы у констант ионизации (диссоциации) функциональных групп в молекулах ЭЧТ и продуктов ее электровосстановления означают заряд частицы после ионизации и протонированный атом (O,N). Цвиттер-ионная форма в схемах (2–4) появляется вследствие того, что после электровосстановления NO₂-группы и азогруппы образуются соответствующие амины.

С учетом равновесий (2–4) на основе ранее предложенной теоретической кинетической модели [8–10], описывающей зависимость предельного тока каталитической предволны при катализе адсорбированным лигандом от концентрации ионов металла, были определены значения условной (суммарной) константы устойчивости соответствующих комплексов никеля (II) и кобальта (II) для различных значений pH испытываемых растворов.

Таблица 1

Зависимость логарифма условной константы устойчивости от pH

Table 1. The effect of pH on the logarithm of the apparent stability constant

| pH | Логарифм условной константы устойчивости в системах: | |
|-----|--|--------------|
| | Ni(II) – ЭЧТ | Co(II) – ЭЧТ |
| 6,2 | 2,48 | 2,89 |
| 6,6 | 2,68 | 3,04 |
| 6,9 | 2,77 | 3,34 |
| 7,1 | 2,85 | 3,50 |

Предполагая, что при pH 6-7 в приэлектродном слое преобладают формы H₂B⁻, HB²⁻ с зарядом z=-1 и z=-2 и при этом полностью протонированной (или цвиттер-ионной) и полностью диссоциированной формами можно пренебречь, теоретическая модель равновесия комплексообразования описывается уравнением:

$$\beta_{\text{усл}} = (\beta_1)_{\text{эфф}} \frac{K_{-2}K_{-3}}{[H^+]^2} \quad (5)$$

Анализ приведенных в табл. 1 данных показал, что как для ионов никеля (II), так и для ионов кобальта (II) величина условной константы устойчивости обратно пропорциональна квадрату

активности ионов водорода. Из справочных данных [11] известно, что K₃ = 3,16·10⁻¹² и K₂ = 3,98·10⁻⁷. Тогда с учетом экспериментально найденных значений (для pH 7) β_{усл}(Co(II)-ЭЧТ) = 2,75·10³ моль/дм³ и β_{усл}(Ni(II)-ЭЧТ) = 6,50·10² моль/дм³, по уравнению (5) получаем (β₁)_{эфф}(Co(II)-ЭЧТ) = 2,18·10⁷ моль/дм³ и (β₁)_{эфф}(Ni(II)-ЭЧТ) = 5,16·10⁶ моль/дм³.

В системах «никель (II) – ЭЧТ» и «кобальт (II) – ЭЧТ» на фоне NaClO₄ (0,05–1 моль/дм³) наклон линейной зависимости логарифма функции предельного каталитического тока (lg Z) от ψ₁-потенциала (внешняя плоскость Гельмгольца) соответствует эффективному суммарному заряду реагирующих частиц z=-1 и практически равен 17 В⁻¹, как показано на рис. 1 и 2. Проведенный нами анализ влияния ψ₁-потенциала на каталитический ток показал, что адсорбционная форма лиганда-катализатора имеет заряд z=-1.

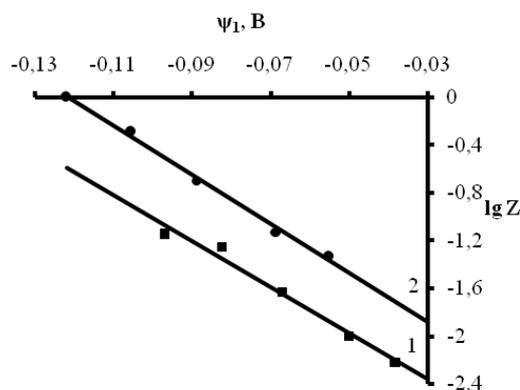


Рис. 1. График зависимости lg Z от ψ₁- потенциала для систем «никель (II) – ЭЧТ» C_{Ni(II)}=5·10⁻⁴ моль/дм³ (1) и «кобальт (II) – ЭЧТ» C_{Co(II)}=5·10⁻⁴ моль/дм³ (2), C_{ЭЧТ}= 4·10⁻⁶ моль/дм³
Fig. 1. The dependence of lg Z on ψ₁ – potential for «nickel (II) – EBT» system at C_{Ni(II)} = 5·10⁻⁴ mol/dm³ (1) and «cobalt (II) – EBT» at C_{Co(II)} = 5·10⁻⁴ mol/dm³ (2), C_{EBT} = 4·10⁻⁶ mol/dm³

Следующий метод нахождения значений констант устойчивости комплексов «никель (II) – ЭЧТ» и «кобальт (II) – ЭЧТ», основанный на анализе зависимости «предельный каталитический ток (i_e) – концентрация ЭЧТ (C_L) для двух разных концентраций ионов металлов (C₁(M) = 10⁻³ моль/дм³ и C₁(M) = 10⁻⁴ моль/дм³) при условии i_e = const, был предложен в работе [12]. Найденные этим методом логарифмы условных констант устойчивости (табл. 2) близки по значению с приведенными в табл. 1 и имеют сходную зависимость от pH. Незначительное влияние pH на устойчивость комплексов указывает на участие в комплексообразовании депротонированных форм лиганда. Оценка условной константы устойчивости для комплексов состава 1:2 данным методом показала ее непостоянство, выходящее за пределы погрешности мето-

да. Следовательно, образование комплексов такого состава в этих условиях можно исключить.

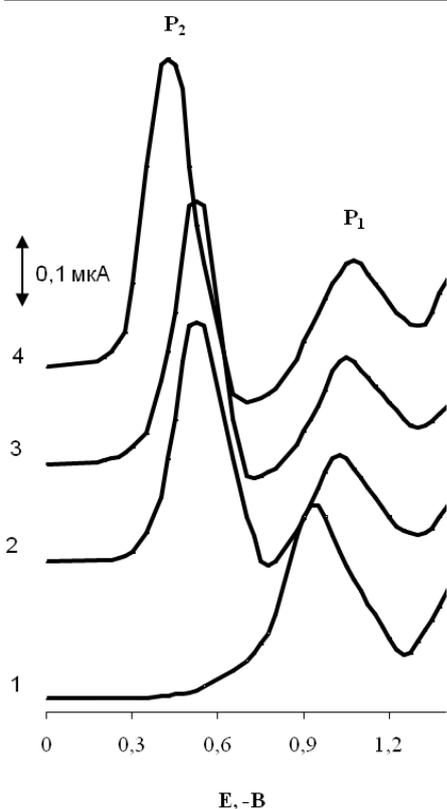


Рис. 2. Катодные инверсионные вольтамперограммы $1 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³ ЭЧТ на фоне 0,5 моль/дм³ NaClO₄ при pH 6,8 в отсутствие (1) и в присутствии ионов никеля(II): $1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (2); $2,5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (3); $5 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³ (4). $E_{\text{н}} = -1\text{В}$, $\nu = 0,5 \text{ В} \cdot \text{с}^{-1}$, $\tau = 120 \text{ с}$

Fig. 2. Cathode inverse voltammograms for $1 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³ of EBT on the background of 0.5 mol/dm³ NaClO₄ at pH 6.8 in the absence (1) and in the presence of nickel ion (II): $1 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ (2); $2.5 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ (3); $5 \cdot 10^{-6}$ mol/dm³ (4). $E_{\text{a}} = -1\text{V}$, $\nu = 0.5 \text{ V} \cdot \text{s}^{-1}$, $\tau = 120 \text{ sec}$

Таблица 2

Зависимость логарифма условной константы устойчивости от pH

Table 2. The effect of pH on the logarithm of the apparent stability constant

| pH | Логарифм условной константы устойчивости в системах: | |
|-----|--|--------------|
| | Ni(II) – ЭЧТ | Co(II) – ЭЧТ |
| 6,0 | 2,20 | 2,87 |
| 6,7 | 2,98 | 3,18 |

Сравнительную близость этих констант устойчивости можно объяснить образованием в соответствующих металлокомплексах хелатной («азот-кислород») структуры, как и в случае объемных комплексов металлов с ЭЧТ. Однако то, что $(\beta_1)_{\text{эфф}}$ для кобальта (II) на несколько процентов меньше устойчивости этого комплекса в объеме раствора, может свидетельствовать о влиянии

электрического поля электрода на равновесие приэлектродного комплексообразования.

Как показано в обзорах [4,5], в подобных системах «металл – азоорганический лиганд» возможно несколько альтернативных механизмов развития электрокаталитического процесса для условий адсорбционной инверсионной вольтамперометрии. Поэтому нами проведено поисковое исследование электрохимического поведения систем «никель (II), кобальт (II) – эриохром черный Т» в режиме адсорбционной катодной инверсионной вольтамперометрии на стеклоуглеродном электроде при условии $C_L \gg C_M$.

Эриохром черный Т в отсутствие ионов никеля (II) восстанавливается на стеклоуглеродном электроде с образованием одного катодного пика P₁, как показано на рисунке 2. Симметричная треугольная форма пика электровосстановления лиганда – эриохрома черного Т характерна для обратимых электродных процессов, осложненных адсорбцией на поверхности электрода, что подтверждается данными электрокапиллярных измерений [13].

При добавлении к раствору эриохрома черного Т ионов никеля (II), начиная с концентрации $C(\text{Ni(II)}) = 10^{-6}$ моль/дм³, на катодных инверсионных вольтамперограммах появляется новый пик P₂, как показано на рис. 2. Появление дополнительного пика P₂ при более положительных потенциалах, чем пик электровосстановления свободного лиганда P₁, обусловлено восстановлением центрального атома из адсорбированного комплекса с регенерацией лиганда-катализатора [4].

С увеличением концентрации ионов никеля (II) высота пика P₂ линейно увеличивается, а пик P₁ практически не меняется (табл. 3). Некоторые колебания высоты пика P₁ в системе «никель (II) – эриохром черный Т» возможно связаны с изменением значений фонового тока.

Таблица 3

Вольтамперометрия электрокаталитической системы «никель (II) – эриохром черный Т» на стеклоуглеродном электроде

Table 3. Voltammetry of the electrocatalytical system "nickel (II) – Eriochrome black T" on the glassy carbon electrode

| C(Ni(II)), моль/дм ³ | -E, В | Ток, мкА | n | s _r , % | |
|---------------------------------|----------------|----------|------|--------------------|------|
| $1,0 \cdot 10^{-6}$ | P ₂ | 0,50 | 0,31 | 3 | 5,13 |
| | P ₁ | 1,10 | 0,13 | | |
| $2,5 \cdot 10^{-6}$ | P ₂ | 0,50 | 0,35 | 3 | 5,18 |
| | P ₁ | 1,10 | 0,13 | | |
| $5,0 \cdot 10^{-6}$ | P ₂ | 0,50 | 0,42 | 3 | 8,62 |
| | P ₁ | 1,10 | 0,12 | | |

Исследование каталитических токов системы «никель (II) – эриохром черный Т» показало их пригодность для прямого определения ионов никеля (II). Близкие каталитические эффекты были отмечены и для ионов кобальта (II) в области потенциалов $E(P_2) = -0,38$ В и $E(P_1) = -1$ В.

Полученные нами данные о электрокатализе и комплексообразовании в системах «никель (II), кобальт (II) – ЭЧТ» позволяют сделать вывод о том, что каталитические токи этих систем могут успешно применяться для разработки новых высокочувствительных вольтамперометрических и полярографических методик определения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Прохорова Г.В., Гармаш А.В., Торшин И.Ю., Босак А.А., Фирсов Д.А. // Вест. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 1998. Т. 39. № 2. С. 104 – 106;
Prokhorova G.V., Garmash A.V., Torshin I.Yu., Bosak A.A., Firsov D.A. // Vest. Mosk. Univ. Ser.2. Khimiya. 1998. V. 39. N 2. P. 104 – 106 (in Russian).
2. Прохорова Г.В., Шпигун Л.К., Гармаш А.В., Иванов В.М. // Вест. Моск. ун-та. Сер.2. Химия. 2003. Т. 44. № 5. С. 313 – 317;
Prokhorova G.V., Shpigun L.K., Garmash A.V., Ivanov V.M. // Vest. Mosk. Univ. Ser.2. Khimiya. 2003. V. 44. N 5. P. 313 – 317 (in Russian).
3. Бабкин Г.Н., Димитровская Т.А., Гурьевская Т.С., Исакова А.Х. // Электрохимия. 1996. Т. 32. № 3. С. 339 – 343;
Babkin G.N., Dimitrovskaya T.A., Guriyevskaya T.S., Iskakova A.Kh. // Electrokhimiya. 1996. V. 32. N 3. P. 339 – 343 (in Russian).
4. Прохорова Г.В., Иванов В.М. // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. №4. С. 235 – 240;
Prokhorova G.V., Ivanov V.M. // Vest. Mosk. Univ. Ser. 2. Khimiya. 2001. V. 42. N 4. P. 235 – 240 (in Russian).
5. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука. 1982. 230 с.;
6. Дорофеева В.Ф., Рогатинская С.Л., Крешков А.П. // Журнал аналит. химии. 1979. Т. 34. № 5. С. 913 – 916;
Dorofeeva V.F., Rogatinskaya S.L., Kreshkov A.P. // Zhurn. Analit. Khimii. 1979. V. 34. N 5. P. 913 – 916 (in Russian).
7. Дубенская Л.О., Левицкая Г.Д. // Журнал аналитической химии. 1999. Т. 54. № 7. С. 742 – 744;
Dubenskaya L.O., Levitskaya G.D. // Zhurn. Analit. Khimii. 1999. V. 54. N 7. P. 742 – 744 (in Russian).
8. Рувинский О.Е., Абрамова Н.С. // Тез. докл. конф. с международным участием «Электроаналитика-2005»: Екатеринбург. 2005. С. 119;
Ruvinskiy O.E., Abramova N.S. // Reports of Conference with Int. Participation «Elektroanalitika-2005»: Ekaterinburg. 2005. P. 119 (in Russian).
9. Рувинский О.Е., Абрамова Н.С. // Материалы II-ой Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России». Краснодар. 2007. С. 94 – 95;
Ruvinskiy O.E., Abramova N.S. // Proceedings of II All-Russia Conf. with Int. Participation «Analitika Rossi». Краснодар. 2007. P. 94 – 95 (in Russian).
10. Рувинский О.Е., Абрамова Н.С. // Материалы III-ой Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России». Краснодар. Краснодар. 2009. С.417;
Ruvinskiy O.E., Abramova N.S. // Proceedings of III All-Russia Conf. with Int. Participation «Analitika Rossi». Краснодар. 2009. P.417 (in Russian).
11. Бишоп Э. Индикаторы. М.: Мир. 1976. Т. 1. 497 с.;
Bishop E. Indicators. M.: Mir. 1976. V. 1. 497 p. (in Russian).
12. Стрижов Н.К., Тюрина Л.В. // Тез. док. VIII Всесоюзное совещание по полярографии. Днепропетровск. 1984. Ч. II. С. 139 – 140;
Strizhov N.K., Tyurina L.V. // Reports of VIII All-Russia Meeting on polarography. Dnepropetrovsk. 1984. V. II. P. 139 – 140 (in Russian).
13. Рувинский О.Е., Абрамова Н.С., Сирко В.Н. // Журнал аналит. химии. 2003. Т. 58. № 7. С. 726 – 727;
Ruvinskiy O.E., Abramova N.S., Sirko V.N. // Zhurn. Analit. Khimii. 2003. V. 58. N 7. P. 726 – 727 (in Russian).

Кафедра стандартизации, сертификации и аналитического контроля

В.А. Исаева*, Г.И. Репкин*, Ж.Ф. Гессе**, В.А. Шарнин*

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ СЕРЕБРА (I) С ГЛИЦИНАТ-ИОНОМ И КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ РАВНОВЕСИЙ ЛИГАНДА В СМЕСЯХ ВОДЫ С ЭТАНОЛОМ И ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИДОМ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

**Ивановский институт ГПС МЧС России)

e-mail: zhenni.gesse@mail.ru

Проведен анализ экспериментальных данных об изменении устойчивости глицилатов серебра (I), изменении энтальпий реакций протонирования глицинат-иона и комплексообразования его с ионом Ag^+ в водных растворах диметилсульфоксида и этанола. Выявлено, что изменение ΔG° и ΔH° рассматриваемых реакций в водно-органических растворителях определяется пересольватацией глицинат-иона в этих средах. При этом величина ΔG° процесса образования моноглицината $Ag(I)$ определяется энтальпийной составляющей, а ее изменение в водных растворах этанола и диметилсульфоксида – энтропийной и энтальпийной составляющими соответственно.

Ключевые слова: серебро (I), глицинат-ион, смешанный растворитель, энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, потенциометрия, калориметрия

Растворитель способен оказывать значительное влияние на химическое равновесие, характеристики химических реакций. В некоторых случаях замена одного растворителя другим приводит к изменению структуры образующегося комплексного соединения [1]. Установление характера влияния растворителя на смещение химического равновесия реакций является одной из основных задач физической химии растворов и химии координационных соединений.

В литературе имеется достаточно большое количество работ, посвященных исследованию координационных соединений анионов аминокислот с ионами Ni^{2+} , Cu^{2+} и некоторых других d -металлов в воде и водных растворах органических растворителей (аcetона, диметилсульфоксида, изопропанола, этанола и др.) [2-4].

В настоящей работе обобщены и проанализированы термодинамические характеристики реакций протонирования глицинат-иона (Gly^-) и комплексообразования его с ионом серебра (I) в водных растворах диметилсульфоксида (ДМСО) и этанола.

Константы устойчивости глицинатных комплексов серебра (I) в воде, водных растворах диметилсульфоксида и этанола были определены нами ранее потенциометрическим методом [5]. Тепловые эффекты реакций протонирования глицинат-иона и комплексообразования его с ионом Ag^+ в смешанных растворителях были измерены нами на прецизионном ампульном калориметре с изотермической оболочкой. Методика проведения термодинамических исследований реакций протонирования

глицинат-иона и комплексообразования его с ионом серебра (I) описана ранее [6,7].

Анализ экспериментальных данных для процесса комплексообразования серебра (I) с глицинат-ионом показал, что добавление в водный раствор диметилсульфоксида или этанола приводит к повышению устойчивости как моно-, так и бис-глицинатных комплексов серебра (I). Ранее [8,9] было обнаружено, что введение в водный раствор добавок ацетона, изопропанола и диоксана также приводит к росту устойчивости глицилатов $Ag(I)$.

Согласно литературным данным [10,11], изменение устойчивости моно- и бис-глицинатных комплексов ионов d -металлов в воде происходит в ряду $Mn^{2+} < Fe^{2+} < Co^{2+} < Ni^{2+} < Cu^{2+} > Zn^{2+}$, что соответствует ряду Ирвинга-Вильямса [12]. Сопоставление констант устойчивости $[AgGly]$ и литературных данных о константах устойчивости моноглицинатных комплексов ионов d -металлов в воде и водных растворах этанола и диметилсульфоксида [5,13-15] показывает, что при любой концентрации органического соразтворителя устойчивость моноглицинатных комплексов растет в ряду $Ag^+ < Ni^{2+} < Cu^{2+}$.

Значения энтальпий реакций комплексообразования серебра (I) с глицинат-ионом в водно-этанольных растворителях приведены в табл. 1. Можно заметить, что в пределах заявленной погрешности вариация состава растворителя вода-этанол практически не влияет на величину изменения энтальпии реакций ступенчатого комплексообразования серебра (I) с глицинат-ионом. На-

против, увеличение содержания диметилсульфоксида в растворе приводит к увеличению экзотермичности на первой ступени координации серебра(I) с глицинат-ионом и уменьшению экзотермичности реакции образования бис-глицината, при этом соотношение энтальпий меняется на обратное (табл. 1).

Таблица 1

Энтальпии ступенчатого комплексообразования серебра (I) с глицинат-ионом в водных растворах этанола (I=0.1, NaClO₄) и диметилсульфоксида (I=0.3, NaClO₄) при 298K

Table 1. Enthalpies of step complexation of silver (I) with glycinate-ion in water solutions of ethanol (I=0.1, NaClO₄) and dimethyl sulfoxide (I=0.3, NaClO₄) at 298K

| Концентрация этанола, мол. д. | $-(\Delta H_1 \pm 2.0)$, кДж/моль | $-(\Delta H_2 \pm 2.0)$, кДж/моль |
|-------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 0.0 | 17.6 | 31.2 |
| 0.05 | 18.9 | 33.4 |
| 0.1 | 18.8 | 29.1 |
| 0.2 | 18.6 | 33.1 |
| 0.3 | 18.0 | 31.1 |
| Концентрация ДМСО, мол. д. | $-(\Delta H_1 \pm 2.0)$, кДж/моль | $-(\Delta H_2 \pm 2.0)$, кДж/моль |
| 0.0 | 18.1 | 32.9 |
| 0.05 | 18.8 | 38.7 |
| 0.1 | 20.6 | 35.3 |
| 0.2 | 28.0 | — |
| 0.3 | — | 20.6 |
| 0.4 | 33.5 | 13.7 |

Обращает на себя внимание тот факт, что в воде и водных растворах этанола имеет место аномальное соотношение энтальпий ступенчатого образования моно- и бис-глицинатного комплексов Ag⁺: экзотермичность присоединения второго лиганда почти вдвое превышает эффект от координации первого. Вместе с тем, аномальное соотношение величин ΔH_1 и ΔH_2 было обнаружено и в работах других авторов при исследовании комплексообразования серебра (I) с другими бидентатными азот-содержащими лигандами: аланинат-ионом в воде [4] и 2,2'-дипиридиллом в водных растворах ацетона [16].

Изменение энтальпии реакции и константы устойчивости моноглицината серебра (I) в водных растворах этанола и диметилсульфоксида позволили рассчитать значения ΔG° реакции комплексообразования и ее энтропийную составляющую. В обоих растворителях имеет место незначительное уменьшение энергии Гиббса переноса реакции комплексообразования серебра (I) с глицинат-ионом (табл. 2). Однако повышение устойчивости образующегося комплексного соединения [AgGly] при переходе от воды к водным раство-

рам этанола происходит, в основном, за счет энтропийной составляющей, вклад от изменения энтальпии реакции в величину $\Delta_r G^\circ$ мал и не превышает величину погрешности рассматриваемых величин.

Таблица 2

Термодинамические характеристики реакции комплексообразования Ag⁺ с глицинат-ионом по первой ступени в водных растворах этанола (I=0.1, NaClO₄) и диметилсульфоксида (I=0.3, NaClO₄) при 298K

Table 2. Thermodynamic parameters of complexation reaction of silver (I) with glycinate-ion on the first step in water solutions of ethanol (I=0.1, NaClO₄) and dimethyl sulfoxide (I=0.3, NaClO₄) at 298K

| Концентрация этанола, мол. д. | $\lg K \pm 0.05$ | $\Delta G_1 \pm 0.3$, кДж/моль | $\Delta H_1 \pm 2.0$, кДж/моль | $-\Delta S_1 \pm 2.0$, кДж/моль |
|-------------------------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| 0.0 | 3.35 | -19.1 | -17.6 | -1.5 |
| 0.05 | 3.63 | -20.7 | -18.9 | -1.8 |
| 0.1 | 3.88 | -22.1 | -18.8 | -3.3 |
| 0.2 | 4.10 | -23.4 | -18.6 | -4.8 |
| 0.3 | 4.25 | -24.2 | -18.0 | -6.2 |
| 0.4 | 4.47 | -25.5 | — | — |
| 0.5 | 4.63 | -26.4 | — | — |
| Концентрация ДМСО, мол. д. | $\lg K \pm 0.05$ | $\Delta G_1 \pm 0.3$, кДж/моль | $\Delta H_1 \pm 2.0$, кДж/моль | $-\Delta S_1 \pm 2.0$, кДж/моль |
| 0.0 | 3.36 | -19.2 | -18.1 | -1.1 |
| 0.05 | 3.55 | -20.3 | -18.8 | -1.5 |
| 0.1 | 3.80 | -21.7 | -20.6 | -1.1 |
| 0.2 | 4.07 | -23.2 | -28.0 | 4.8 |
| 0.3 | 4.17 | -23.8 | — | — |
| 0.4 | 4.33 | -24.7 | -33.5 | 8.8 |

Таблица 3

Термодинамические характеристики реакции протонирования глицинат-иона в водных растворах этанола (I=0.1, NaClO₄) и диметилсульфоксида (I=0.3, NaClO₄) при 298K

Table 3. Thermodynamic parameters of protonation reaction of glycinate-ion in water solutions of ethanol (I=0.1, NaClO₄) and dimethyl sulfoxide (I=0.3, NaClO₄) at 298K

| Концентрация этанола, мол. д. | $\Delta G_{\text{прот}} \pm 0.2$, кДж/моль | $\Delta H_{\text{прот}} \pm 1$, кДж/моль | $-\Delta S_{\text{прот}} \pm 1$, кДж/моль |
|-------------------------------|---|---|--|
| 0.0 | -54.5 | -43.3 | -11.2 |
| 0.05 | -53.4 | -46.1 | -7.3 |
| 0.1 | -52.8 | -47.1 | -5.7 |
| 0.2 | -52.0 | -44.3 | -7.7 |
| 0.3 | -51.4 | -41.3 | -10.1 |
| 0.4 | -51.6 | -40.9 | -10.7 |
| Концентрация ДМСО, мол. д. | $\Delta G_{\text{прот}} \pm 0.2$, кДж/моль | $\Delta H_{\text{прот}} \pm 1$, кДж/моль | $-\Delta S_{\text{прот}} \pm 1$, кДж/моль |
| 0.0 | -54.4 | -44.2 | -10.2 |
| 0.05 | -54.1 | -47.4 | -6.7 |
| 0.1 | -52.3 | -48.1 | -4.2 |
| 0.2 | -51.8 | -49.4 | -2.4 |
| 0.3 | -53.4 | -51.6 | -1.8 |

Напротив, в случае использования в качестве органического соразтворителя диметилсульфоксида, повышение устойчивости моноглицината серебра (I) определяется энтальпийным вкладом, что было обнаружено и для реакции образования моноглицината Ag^+ в водных растворах диоксиана [4].

Рассмотрим термодинамические характеристики протонирования глицинат-иона в водных растворах этанола и диметилсульфоксида. Термодинамические исследования показали высокую величину экзоэффекта реакции протонирования глицинат-иона в воде и водно-органических растворителях (табл. 3).

При этом добавки органического компонента оказывают различное влияние на изменение энтальпии реакции. Так, введение этанола в водные растворы приводит к экстремальному изменению величины энтальпии реакции протонирования глицинат-иона: минимум на зависимости ΔH_r от состава смешанного растворителя соответствует концентрации спирта 0.1 мол. д. Введение в водный раствор добавок диметилсульфоксида приводит к монотонному увеличению экзотермичности процесса протонирования глицинат-иона (табл. 3). Изменение энтальпийного и энтропийного вкладов в энергию Гиббса переноса реакции из воды в растворы вода-этанол и вода-диметилсульфоксид противоположно по знаку, но практически одинаково по абсолютной величине (табл. 3).

Вполне очевидно, что различия в характере изменения величин $\Delta_r G$, $\Delta_r H$, $-\Delta_r S$ реакций протонирования глицинат-иона и образования глицинатных комплексов серебра (I) при переходе от воды к водным растворам этанола и диметилсульфоксида связаны с изменением сольватного состояния иона серебра (I), протона и продуктов их взаимодействия с глицинат-ионом. Поэтому полученные результаты проанализируем с позиций сольватотермодинамического подхода, рассматривающего влияние растворителя на химическое равновесие реакций через термодинамические функции переноса (пересольватации) реагентов из воды в водно-органические растворители [17].

В рамках данного подхода изменение $\Delta_r H^\circ$ реакции образования моноглицинатного комплекса серебра (I) в водных растворах этанола и диметилсульфоксида можно представить в виде двух вкладов:

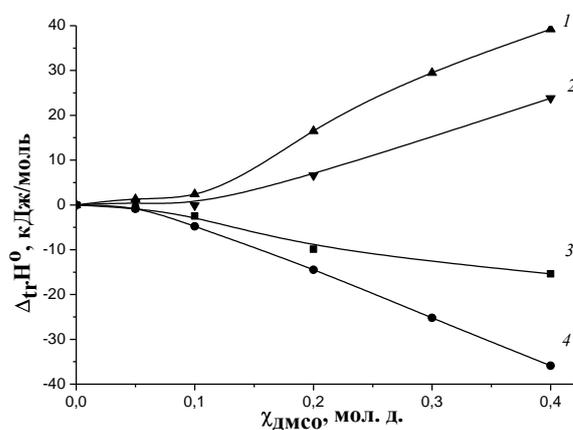
$$\Delta_r H^\circ = \underbrace{\Delta_r H^\circ([\text{AgGly}]) - \Delta_r H^\circ(\text{Ag}^+)}_I - \underbrace{\Delta_r H^\circ(\text{Gly}^-)}_{II} \quad (1)$$

где вклад I – это различия в изменениях энтальпий

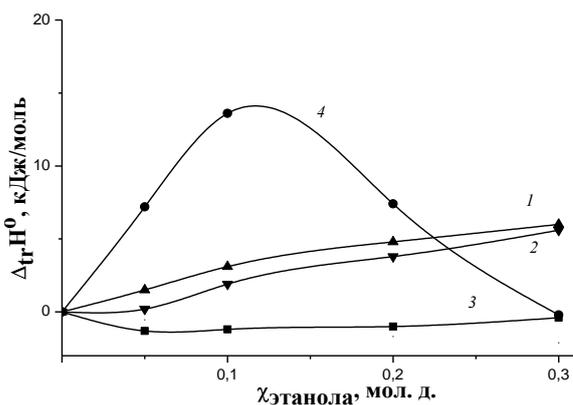
сольватации комплексной частицы и иона металла, а вклад II – сольватационный эффект лиганда.

По аналогии, изменение $\Delta_r H^\circ$ протонирования глицинат-иона при переходе от воды к водно-органическим растворителям можно представить также в виде двух сольватационных вкладов:

$$\Delta_r H^\circ_{\text{прот}} = \underbrace{\Delta_r H^\circ(\text{HGly}) - \Delta_r H^\circ(\text{H}^+)}_I - \underbrace{\Delta_r H^\circ(\text{Gly}^-)}_{II} \quad (2)$$



а



б

Рис. 1. Энтальпийные характеристики переноса реагентов и реакции комплексообразования серебра (I) с глицинат-ионом по первой ступени из воды в водные растворы диметилсульфоксида (а) и этанола (б): $\Delta_r H^\circ(\text{Gly}^-)$ (1), $\Delta_r H^\circ([\text{AgGly}]) - \Delta_r H^\circ(\text{Ag}^+)$ (2), $\Delta_r H^\circ_r$ (3), $\Delta_r H^\circ(\text{Ag}^+)$ (4)

Fig. 1. Enthalpy parameters of reagents transport and complexation reaction of silver (I) with glycinate-ion on the first step from water into water solutions of ethanol (б) and dimethyl sulfoxide (а): $\Delta_r H^\circ(\text{Gly}^-)$ (1), $\Delta_r H^\circ([\text{AgGly}]) - \Delta_r H^\circ(\text{Ag}^+)$ (2), $\Delta_r H^\circ_r$ (3), $\Delta_r H^\circ(\text{Ag}^+)$ (4)

На рис. 1 показано, что при образовании монолигандного комплекса серебра (I) с глицинат-ионом во всей исследуемой области составов растворителей вода-этанол, вода-диметилсульфоксид вклад от пересольватации лиганда несколько превышает различия в изменении сольватации комплексной частицы и иона металла, несмотря на очевидное различие в пересольватации иона Ag^+ в этих средах. При образовании моноглицината се-

ребра (I) в водных растворах этанола и диметилсульфоксида вклад от пересольватации лиганда противоположен по знаку изменению энтальпии реакции. Аналогичные соотношения сольватационных вкладов реагентов отмечены в работе [17] для реакций комплексообразования ионов других *d*-металлов с лигандами аминного и карбоксилатного типов в водно-органических растворителях.

В водных растворах этанола, в отличие от водных растворов диметилсульфоксида, имеет место незначительное изменение энтальпии процесса комплексообразования Ag^+ с глицинат-ионом по первой ступени в водных растворах этанола, что является результатом практически полной компенсации вкладов I и II в уравнении 1.

Сравнение энтальпий процесса комплексообразования серебра (I) с глицинат-ионом в водных растворах этанола и диметилсульфоксида с литературными данными об изменениях энтальпий реакций образования моноглицината никеля (II) в этих средах [13,14] показывает аналогию во влиянии смешанного растворителя на изменение энтальпийных характеристик переноса реагентов и реакции из воды в растворители вода-этанол, вода-диметилсульфоксид.

Анализ влияния состава смешанных растворителей на энтальпийные характеристики переноса реагентов и реакции протонирования глицинат-иона из воды в смешанные растворители (рис. 2) обнаруживает, что в растворителе вода-диметилсульфоксид энтальпии пересольватации реагентов изменяются более существенно, чем в растворителе вода-этанол.

Различия в сольватации протонированной формы глицинат-иона и протона ($\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}(\text{HGly}) - \Delta_{\text{tr}}H^{\circ}(\text{H}^+)$) и изменение сольватного состояния лиганда (Gly^-) дают противоположные вклады в изменение энтальпии реакции протонирования глицинат-иона в водно-органических растворителях. На рис. 2 показано, что при небольшом содержании органического соразтворителя имеет место дестабилизация протона, а при концентрациях диметилсульфоксида и этанола выше 0.1 и 0.25 мол. д., соответственно, наблюдается усиление сольватации иона H^+ в смешанном растворителе.

В водных растворах диметилсульфоксида вклад от изменения сольватного состояния глицинат-иона в изменение $\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}_{\text{r}}$ превышает величину вклада $\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}(\text{HGly}) - \Delta_{\text{tr}}H^{\circ}(\text{H}^+)$ во всей области составов смешанного растворителя, что объясняет постоянное увеличение экзотермичности реакции протонирования глицинат-иона. Надо отметить, что аналогичная закономерность во взаимосвязи термодинамических характеристик реакции и сольватации реагентов была отмечена выше для

реакции образования глицинатных комплексов серебра (I).

В водных растворах этанола при его концентрации до 0.25 мол. д. также преобладает сольватационный эффект глицинат-иона. Однако при дальнейшем увеличении содержания спирта преобладающими становятся различия в сольватации глицина и протона, что обуславливает экстремальный характер изменения энтальпии протонирования глицинат-иона в системе вода-этанол.

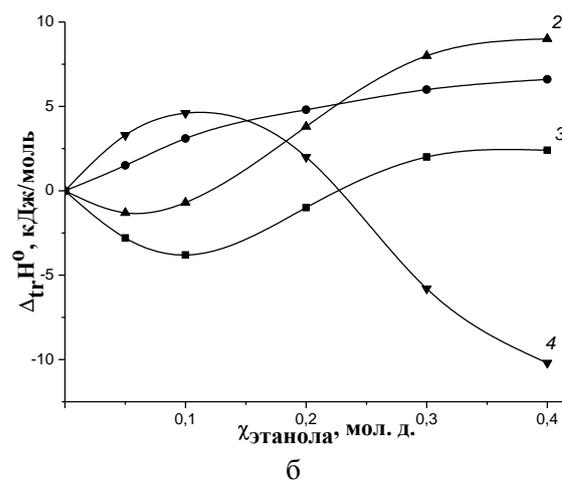
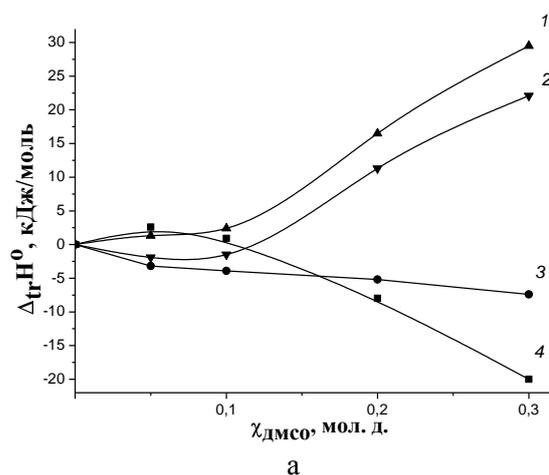


Рис. 2. Энтальпийные характеристики переноса реагентов и реакции протонирования глицинат-иона из воды в водные растворы диметилсульфоксида (а) и этанола (б): $\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}(\text{Gly}^-)$ (1), $\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}(\text{HGly}) - \Delta_{\text{tr}}H^{\circ}(\text{H}^+)$ (2), $\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}_{\text{r}}$ (3), $\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}(\text{H}^+)$ (4)
Fig. 2. Enthalpy parameters of reagents transport and protonation reaction of glycinate-ion from water into water solutions of ethanol (б) and dimethyl sulfoxide (а): $\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}(\text{Gly}^-)$ (1), $\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}(\text{HGly}) - \Delta_{\text{tr}}H^{\circ}(\text{H}^+)$ (2), $\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}_{\text{r}}$ (3), $\Delta_{\text{tr}}H^{\circ}(\text{H}^+)$ (4)

Разложение величины $\Delta_{\text{tr}}G^{\circ}$ реакции образования $[\text{AgGly}]$ на сольватационные вклады реагентов (аналогично уравнению 1) показывает, что причина повышения устойчивости моноглицината серебра (I) в водных растворах диметилсульфоксида, этанола в том, что вклад в энергию Гиббса переноса реакции от десольватации глицинат-иона преобладает над эффектом усиления сольва-

тации центрального иона на фоне незначительно изменения сольватного состояния комплексной частицы [AgGly] (рис. 3).

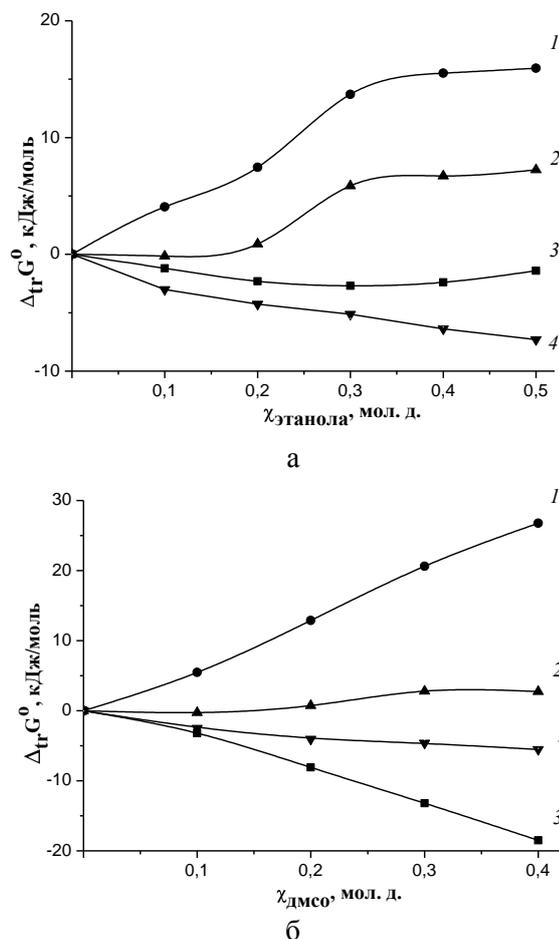


Рис. 3. Влияние составов растворителей вода-этанол (а), вода-диметилсульфоксид (б) на $\Delta_r G^0$ (Gly⁻) (1), $\Delta_r G^0$ ([AgGly]) (2), $\Delta_r G^0$ (Ag⁺) (3), $\Delta_r G^0$ (4)

Fig. 3. The influence of solvent compositions of water-ethanol (a), water- dimethyl sulfoxide (б) on $\Delta_r G^0$ (Gly⁻) (1), $\Delta_r G^0$ ([AgGly]) (2), $\Delta_r G^0$ (Ag⁺) (3), $\Delta_r G^0$ (4)

Для реакции образования моноглицинатного комплекса серебра (I) в водных растворах этанола и диметилсульфоксида качественное соотношение сольватационных вкладов участников остается одинаково. Можно отметить, что по сравнению с водными растворами диметилсульфоксида в водно-этанольных растворителях, изменение сольватного состояния Ag⁺ в меньшей, а изменение сольватного состояния комплексной частицы в большей степени противодействует упрочнению комплекса.

Таким образом, в настоящей работе выявлено различное влияние органических соразтворителей на изменение термодинамических характеристик переноса реакций протонирования глицинат-иона и комплексообразования его с ионом Ag⁺. Однако показано, что для реакций образова-

ния глицинатных комплексов серебра (I) и кислотнo-основных равновесий лиганда в смешанных растворителях пересольватация лиганда играет определяющую роль в изменении термодинамических характеристик реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фялков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия. 1973. 376 с.;
Fialkov Yu.Ya., Zhitomirskiy A.N., Tarasenko Yu.A. Physical chemistry of non-aqueous solutions. L.: Khimiya. 1973. 376 p. (in Russian).
2. Цурко Е.Н., Бондарев Н.В., Шихова Т.М., Хребко Е.В. // Коорд. химия. 2005. Т. 31. № 4. С. 311-318;
Tsurko E.N., Bondarev N.V., Shikhova T.M., Khrebko E.V. // Koord. Khimiya. 2005. V. 31. N 4. P. 311-318 (in Russian).
3. Fan J., Shen X., Wang J. // Electroanalysis. 2001. V. 13. N 13. P. 1115-1118.
4. Ishiguro S., Pithprecha T., Ohtaki H. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1986. V. 59. N 5. P. 1487-1491.
5. Исаева В.А., Наумов В.В., Гессе Ж.Ф., Шарнин В.А. // Коорд. химия. 2008. Т. 34. № 8. С. 631-635;
Isaeva V.A., Naumov V.V., Gesse Zh.F., Sharnin V.A. // Koord. Khimiya. 2008. V. 34. N 8. P. 631-635 (in Russian).
6. Гессе Ж.Ф., Исаева В.А., Репкин Г.И., Шарнин В.А. // ЖФХ. 2012. Т. 86. № 1. С. 59-64;
Geshe Zh.F., Isaeva V.A., Repkin G.I., Sharnin V.A. // Zhurn. Fiz. Khimii. 2012. V. 86. N 1. P. 59-64 (in Russian).
7. Gesse Zh.F., Repkin G. I., Isaeva V.A., Sharnin V.A. // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. V. 110. P. 1457-1462.
8. Исаева В.А., Гессе Ж.Ф., Наумов В.В., Шарнин В.А. // Журн. неорг. химии. 2007. Т. 52. № 7. С. 1243-1246;
Isaeva V.A., Gesse Zh.F., Naumov V.V., Sharnin V.A. // Zhurn. Neorg. Khimii. 2007. V. 52. N 7. P. 1243-1246 (in Russian).
9. Ohtaki H., Zama M., Koyama H., Ishiguro S. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1980. V. 53. N 10. P. 2865-2867.
10. Kiss T., Sóvágó I., Gergely A. // Pure Appl. Chem. 1991. V. 63. N 4. P. 597-638.
11. Casale A., De Robertis A., De Stefano C., Gianguzza A., Patanè G., Rigano C., Sammartano S. // Thermochemica acta. 1995. V. 255. P. 109-141.
12. Кукушкин Ю.Н. Химия координационных соединений: учебн. пособие для студентов хим. и хим.-техн. спец. вузов. М.: Высшая школа. 1985. 455 с.;
Kukushkin Yu.N. Chemistry of coordination compounds: tutorial for students of chem. and chem.-technol.specialities of high school. M.: Vysshaya shkola. 1985. 455 p. (in Russian).
13. Исаева В.А., Леденков С.Ф., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Коорд. химия. 1995. Т. 21. № 5. С. 396-399;
Isaeva V.A., Ledenkov S.F., Sharnin V.A., Shormanov V.A. // Koord. Khimiya. 1995. V. 21. N 5. P. 396-399 (in Russian).
14. Исаева В.А., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Коорд. химия. 1999. Т. 25. № 12. С. 912-914;
Isaeva V.A., Sharnin V.A., Shormanov V.A. // Koord. Khimiya. 1999. V. 25. N 12. P. 912-914 (in Russian).
15. Фадеев Ю.Ю., Шарнин В.А., Шорманов В.А. // Журн. неорг. химии. 1997. Т. 42. № 7. С. 1220-1223;
Fadееv Yu.Yu., Sharnin V.A., Shormanov V.A. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1997. V. 42. N 7. P. 1220-1223 (in Russian).
16. Марков В.Н. Комплексообразование никеля(II) и серебра(I) с аминами в водных растворах ацетона. Дис. ... к.х.н. Иваново. ИГХТУ. 1990. 220 с.;

Markov V.N. Nickel (II) and silver (I) complex formation with amines in aqueous solutions of acetone. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1990. 220 p. (in Russian).

17. Шарнин В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 44-53;

Sharnin V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 44-53 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра общей химической технологии

УДК 541.64

М.И. Абдуллин, А.Б. Глазырин, А.А. Басыров, О.С. Куковинец, Г.И. Хамидуллина

ЭПОКСИДИРОВАНИЕ СИНДИОТАКТИЧЕСКОГО 1,2-ПОЛИБУТАДИЕНА НАДКИСЛОТАМИ

(Башкирский государственный университет)
e-mail: profAMI@yandex.ru

Изучено эпоксидирование синдиотактического 1,2-ПБ действием трифторнадуксусной и мета-хлорнадбензойной кислот. Установлено, что при эпоксидировании надкислотами оксирановые группировки формируются с участием двойных >C=C< связей в основной и боковой цепи макромолекул полидиена. Выявлены условия проведения реакции, обеспечивающие получение на основе 1,2-ПБ эпоксидированных полимеров со степенью функционализации до 35%.

Ключевые слова: модификация, 1,2-полибутадиен, эпоксидирование, надкислоты, мета-хлорнадбензойная кислота, трифторнадуксусная кислота, степень функционализации

Высокий комплекс физико-механических свойств в сочетании с хорошими диэлектрическими и технологическими свойствами полимеров, содержащих эпоксидные группы, обеспечили им применение во многих областях техники [1-4]. Наряду с традиционными методами полимеризации и поликонденсации соответствующих мономеров, эпоксидсодержащие полимеры могут быть получены путем химической модификации готового полимера за счет введения в состав макромолекул оксирановых групп по реакционноспособным связям. С этой точки зрения, перспективным для модификации является синдиотактический 1,2-полибутадиен, содержащий в макроцепях ненасыщенные >C=C< связи.

Для синтеза эпоксидированных полимеров достаточно часто используют реакцию Прилежаева [5-9], основанную на взаимодействии ненасыщенных связей полимера с надкислотами, полученными *in situ* реакцией карбоновой кислоты и гидропероксида. Данный метод используется, в частности, при промышленном получении низкомолекулярных эпоксидированных полибутадиенов [10-11]. Недостатками данного подхода являются большая продолжительность процесса эпоксидирования, обусловленная протеканием реак-

ции в гетерофазной системе, а также низкая степень функционализации полидиена [12]. Поэтому разработка эффективных методов эпоксидирования полимеров с использованием реакционноспособных надкислот является актуальной задачей.

Целью настоящей работы стало изучение эпоксидирования синдиотактического 1,2-ПБ по ненасыщенным >C=C< связям макромолекул полидиена действием мета-хлорнадбензойной и трифторнадуксусной кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали синдиотактический 1,2-ПБ со среднечисловой $M_n=1,5 \cdot 10^5$, степенью полидисперсности 1,8 и содержанием в макроцепях полибутадиена звеньев 1,2-полимеризации 84% (остальное – звенья 1,4-полимеризации).

Трифторуксусная кислота (ТФУК) (марки ч.д.а), мета-хлор-надбензойная кислота (МХНБК) (Aldrich, марки ч.д.а), гидрофосфат натрия (марки ч.д.а) использовались без дополнительной очистки. Пероксид водорода концентрации 92% получили согласно [13].

Спектры ЯМР синтезированных полимерных продуктов регистрировали на спектрометре "Bruker AM-300" с рабочей частотой 300 (^1H) и

75,46 МГц (^{13}C). При анализе модифицированных полимеров применяли метод двумерной гетероядерной корреляционной спектроскопии COSY-(C, H); использовали 5%-ные растворы полимеров в CDCl_3 , внутренний стандарт – тетраметилсилан. ИК спектры были получены на спектрометре “Specord 75-JR”.

Трифторнадуксуную кислоту (ТФНУК) получали непосредственно перед синтезом взаимодействием 92%-ного пероксида водорода и ТФУК в хлористом метиле при мольном соотношении $[\text{ТФУК}] / [\text{H}_2\text{O}_2] = 0,9$ [14].

Синтез эпоксицированных полимеров действием ТФНУК осуществляли следующим образом: к смеси 0,5%-ного раствора синдиотактического 1,2-ПБ и гидрофосфата натрия в хлористом метиле при интенсивном перемешивании (1500 об/мин) в течение 20 мин прикапывали расчетное количество раствора ТФНУК. Реакционную массу перемешивали при 0°C в течение 2-4 ч. После окончания реакции органический слой отделяли и промывали 10%-ным водным раствором карбоната натрия до нейтрального pH. Полимер из органической фазы высаживали этанолом и высушивали под вакуумом при 40°C .

При модификации синдиотактического 1,2-ПБ с помощью МХНБК к раствору полимера в толуоле при перемешивании в течение 10-15 мин добавляли расчетное количество надкислоты. Реакционную массу перемешивали при 50°C в течение 3-6 ч. После окончания синтеза реакционную массу фильтровали. Полимер высаживали этанолом и высушивали под вакуумом при 40°C .

Содержание эпоксидных групп в модифицированном полимере определяли титрованием согласно [15]. Степень функционализации 1,2-ПБ (α , мол.%) рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{(V_1 - V_0) \cdot N \cdot 70}{10 \cdot w} \times 100\% \quad (I)$$

где V_0 и V_1 – объем раствора HCl (мл), израсходованного на титрование холостого и анализируемого образцов соответственно; w – навеска полимера (г); N – мольная концентрация раствора HCl (моль/л); показатель 70 – молекулярная масса эпоксицированных полибутадиеновых звеньев.

Содержание гидроксильных групп в модифицированном полимере определяли титрованием согласно [16]. Степень гидроксирования 1,2-полидиена (α_r , %) рассчитывали по формуле:

$$\alpha_r = \frac{0,0085 \cdot (V_1 - V_2)}{w} \times 100\% \quad (II)$$

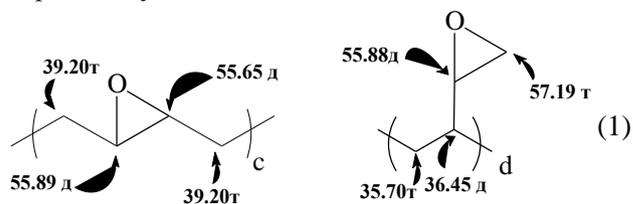
где: V_1 и V_2 – объемы раствора 0,5 н NaOH (мл), израсходованного на титрование холостого и анализируемого образцов соответственно; w – навес-

ка образца (г); 0,0085 – количество OH -групп, соответствующее 1 мл 0,5 н раствора KOH , г.

Содержание эпоксидных групп в 1,2- и 1,4-звеньях модифицированного полидиена определяли ЯМР-спектроскопией по интегральной интенсивности характеристических сигналов протонов (2,9 м.д. – эпоксицированные 1,4-звенья; 2,5 м.д. – эпоксицированные 1,2-звенья) [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

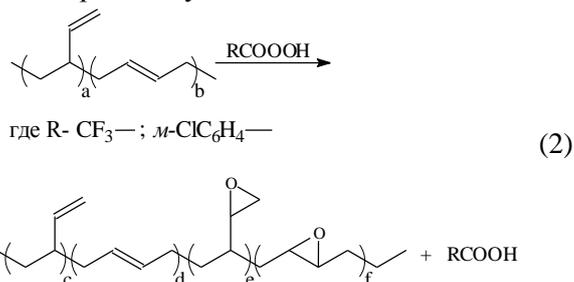
Образование эпоксидных группировок при модификации синдиотактического 1,2-ПБ с использованием ТФНУК и МХНБК подтверждается наличием в углеродных ЯМР-спектрах модифицированного 1,2-ПБ дублетных сигналов при 55,89 и 55,65 м.д., соответствующих атомам углерода в эпоксицированных 1,4-звеньях полимеризации, а также дублетных сигналов при 55,89 м.д. и триплетных при 57,19 м.д., соответствующих атомам углерода в эпоксицированных 1,2-звеньях макромолекул:



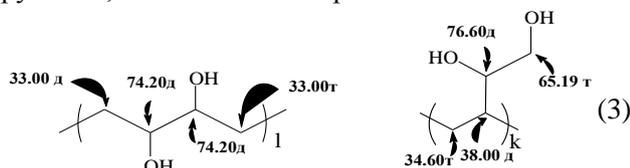
Одновременно в спектрах ЯМР ^{13}C наблюдалось снижение интенсивности сигналов при 129,2-131,7 м.д., соответствующих звеньям 1,4-полимеризации бутадиена, и сигналов в области 113,7-115,2 м.д. и 142,6-144,1 м.д., соответствующих звеньям 1,2-полимеризации мономера.

В спектрах ЯМР ^1H эпоксицированного синдиотактического 1,2-ПБ появляется группа неразрешенных сигналов для протонов эпоксигрупп в типичном интервале 2,7-2,9 м.д., которые в спектрах COSY-(C, H) имеют кросс-пики взаимодействия с сигналами при 55,6-57,2 м.д. в спектрах ЯМР ^{13}C , соответствующих атомам углерода эпоксидных групп в основной цепи и боковых звеньях макромолекул.

Таким образом, эпоксицирование синдиотактического 1,2-ПБ действием МХНБК и ТФНУК протекает по $>\text{C}=\text{C}<$ связям как в 1,2-, так и в 1,4-звеньях макромолекул:



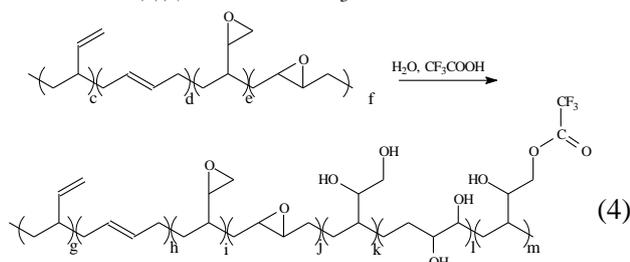
В спектрах ЯМР ^{13}C полимеров, модифицированных ТФНУК, наряду с сигналами эпоксигрупп присутствуют также сигналы, соответствующие диольным группам: дублетные сигналы при 74,20 м.д. атомов углерода в составе диольных групп в 1,4-звеньях; дублетные при 76,60 м.д. и триплетные при 65,19 м.д. – сигналы, соответствующие атомам углерода в составе диольных групп в 1,2-звеньях полимера:



В спектрах ЯМР ^1H также имеются сигналы, соответствующие диольным группам в составе макроцепей: синглетный сигнал при 5,62-5,67 м.д. диольной группы в боковой цепи; группа сигналов 5,54 и 5,58 м.д., соответствующих диольной группировке в основной цепи полимера. Дополнительным доказательством образования в макромолекулах спиртовых групп служат данные ИК-спектроскопии, согласно которым в спектрах модифицированного с использованием ТФНУК полидиена имеется широкая полоса валентных колебаний с максимумом при 3400 см^{-1} , соответствующая ОН-группе. Степень гидроксирования модифицированного полидиена по данным титриметрического анализа не превышает 6-7%.

В составе макромолекул, модифицированного с применением ТФНУК синдиотактического 1,2-ПБ, присутствует также незначительное количество сложноэфирных групп. Это подтверждается наличием в спектрах ЯМР ^{13}C неразрешенных сигналов слабой интенсивности при 109,2-117,4 и 156,6-158,9 м.д., соответствующих атомам углерода трифторметильной и карбонильной групп.

Наличие в составе макромолекул модифицированного ТФНУК полимера спиртовых и сложноэфирных групп указывает на протекание при эпексидировании 1,2-ПБ побочных реакций, связанных: а) с частичным гидролизом образовавшихся эпоксидных групп, вследствие наличия влаги в кислоте (ТФНУК получали *in situ* действием 92% H_2O_2 на CF_3COOH); б) с раскрытием эпокисей под действием CF_3COOH :



По-видимому, образующаяся в процессе реакции трифторуксусная кислота, характеризующаяся высоким показателем кислотности (pK_a 0,23), выполняет при гидролизе эпоксидных групп роль кислотного катализатора. После израсходования воды ТФУК выступает в качестве нуклеофильного агента, что приводит к раскрытию эпокисей с образованием гидроксильных и эфирных групп (схема 4). Отсутствие сигналов указанных групп в спектрах ЯМР полимеров, модифицированных действием МХНБК, свидетельствует, что раскрытия эпоксидных групп в ходе реакции не происходит. Последнее следует связывать как с отсутствием влаги в реакционной системе (для синтеза используется МХНБК марки «ч.д.а.»), так и с тем, что *мета*-хлорбензойная кислота, по сравнению с ТФУК, обладает существенно менее выраженными нуклеофильными свойствами.

Возможность протекания при эпексидировании 1,2-ПБ реакций, связанных с раскрытием эпоксидных групп, подтверждается характером кривых накопления оксиановых групп при модификации 1,2-полидиена с использованием ТФНУК. Так степень функционализации полимера достигает некоторого максимального значения α_m , а затем наблюдается ее некоторое уменьшение, обусловленное гидролизом и распадом оксиановых групп (рисунок). Для исключения развития побочных реакций при модификации полидиена ТФНУК синтез следует завершать после достижения степени функционализации, соответствующей значению α_m .

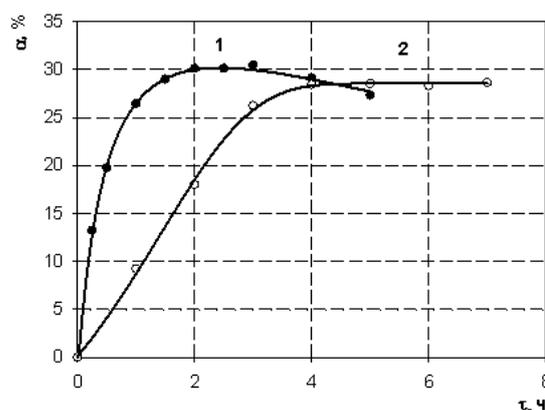


Рис. Изменение степени функционализации синдиотактического 1,2-ПБ при эпексидировании надкислотами ($[\text{НК}] / [\text{ПБ}] = 0,5$): 1 – ТФНУК ($[\text{Na}_2\text{HPO}_4] / [\text{ТФНУК}] = 2$; 0°C); 2 – МХНБК (50°C)

Fig. The change in functionalization degree of syndiotactic 1,2-PB at epoxidation of $\text{НК}/\text{ПБ}=0.5$ with peracids: 1 – trifluoroperacetic acid ($[\text{Na}_2\text{HPO}_4] / [\text{trifluoroperacetic acid}] = 2$; 0°C), 2 – meta-chloroperbenzoic acid (50°C , $[\text{peracidic}] / [\text{C}=\text{C}] 0.5$)

При увеличении мольного отношения $[\text{НК}]/[\text{ПБ}]$ ($[\text{ПБ}]$ и $[\text{НК}]$ – мольные концентрации

двойных связей 1,2-ПБ и надкислоты в реакционной смеси соответственно) максимальная степень функционализации полидиена α_m увеличивается, а продолжительность реакции до достижения максимальной степени эпексидирования τ_m уменьшается (таблица). Так, при эпексидировании 1,2-ПБ ТФНУК изменение мольного отношения [НК]/[ПБ] от 0,1 до 0,75 приводит к увеличению значения α_m от 6,3 до 34,6%, а величина τ_m уменьшается от 3,7 до 1,8 ч.

Увеличение мольного отношения [НК]/[ПБ] выше 0,75 при использовании для модификации 1,2-ПБ МХНБК практически не оказывает влияния на степень эпексидирования полидиена и период τ_m , тогда как при использовании ТФНУК наблюдается сшивание макромолекул полидиена (таблица).

Следует отметить, что значения α_m , достигаемые при эпексидировании синдиотактического 1,2-ПБ с использованием МХНБК и ТФНУК, при одинаковом мольном соотношении реагентов оказываются близкими. Вместе с тем, значения τ_m , полученные при использовании ТФНУК, заметно меньше (в 1,3-1,7 раза в зависимости от мольного соотношения реагентов), чем в случае эпексидирования полидиена с применением МХНБК (таблица).

Таблица
Влияние мольного соотношения [НК] / [ПБ] на максимальную степень эпексидирования полимера α_m и параметр τ_m (МХНБК, 50°C; ТФНУК, 0°C)

Table. The influence of the molar ratio of [peracidic] / [C=C] on the maximum degree of polymer epoxidation, α_m , and on the τ_m parameter (meta-chloroperbenzoic acid, 50°C, trifluoroperacetic acid, 0°C)

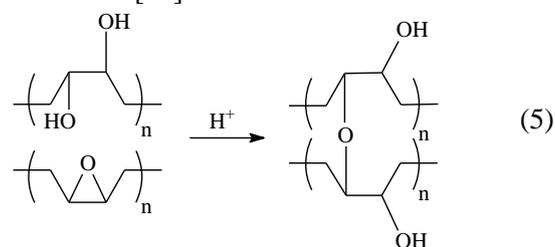
| № | [НК]/[ПБ] | МХНБК | | Содержание эпексидных групп, % | | ТФНУК | | Содержание эпексидных групп, % | |
|---|-----------|----------------|--------------|--------------------------------|---------|----------------|--------------|--------------------------------|---------|
| | | α_m , % | τ_m , ч | в | | α_m , % | τ_m , ч | в | |
| | | | | 1,2-зв. | 1,4-зв. | | | 1,2-зв. | 1,4-зв. |
| 1 | 0,1 | 4,3 | 5,7 | 0 | 4,2 | 6,3 | 3,7 | 2,2 | 4,1 |
| 2 | 0,25 | 18,2 | 4,5 | 7,9 | 10,3 | 18,5 | 3,2 | 9,1 | 9,4 |
| 3 | 0,3 | 24,2 | 4,1 | 8,2 | 16,0 | 24,6 | 2,4 | 12,1 | 12,5 |
| 4 | 0,5 | 28,7 | 3,8 | 12,7 | 16,0 | 30,2 | 2,0 | 14,4 | 15,8 |
| 5 | 0,75 | 32,1 | 3,3 | 16,1 | 16,0 | 34,6 | 1,8 | 18,6 | 16,0 |
| 6 | 1 | 32,7 | 3,3 | 16,7 | 16,0 | -** | -** | -** | -** |

Примечания: * сокращение «1,2-зв. и 1,4-зв.» - 1,2-звенья и 1,4-звенья соответственно; ** - гелеобразование реакционной массы

Note: * 1,2-зв and 1,4-зв mean 1,2 units and 1,4 units, respectively; ** -gel formation of reaction mass

Полученные экспериментальные результаты позволяют заключить, что ТФНУК в отношении модификации синдиотактического 1,2-ПБ проявляет более высокую эпексидирующую активность – ее использование позволяет получить

модифицированные 1,2-ПБ с высокой степенью функционализации (до 35%) при существенно более низкой температуре и меньшей продолжительности реакции, чем при модификации полимера с использованием МХНБК (таблица). Вместе с тем, эпексидирование 1,2-ПБ действием ТФНУК сопровождается протеканием нежелательных побочных реакций. Кроме того, модификация полидиена действием ТФНУК требует соблюдения ряда условий: проведения реакции при пониженных температурах (менее 5°C), при мольном отношении [НК] / [ПБ] $\leq 0,75$, в присутствии основания (например, гидрофосфата натрия для нейтрализации образующейся трифтороуксусной кислоты). Нарушение указанных условий приводит к образованию нерастворимого полимерного продукта вследствие сшивания макроцепей. Реакция протекает в результате взаимодействия гидроксильных групп, образующихся в макромолекулах при раскрытии эпокисей [18]:



По-видимому, повышение температуры и концентрации в реакционной смеси ТФУК, способной катализировать взаимодействие между гидроксильными группами макромолекул, увеличивает вероятность сшивания макроцепей.

Экспериментальные результаты свидетельствуют, что МХНБК и ТФНУК проявляют более высокую активность как эпексидирующие агенты при воздействии на синдиотактические 1,2-ПБ по сравнению с такими эпексидирующими агентами, как карбоновые надкислоты. Использование МХНБК и ТФНУК позволяет получать полимерные продукты с содержанием эпексидных групп до 33-35%, что в ~2 раза больше, чем при модификации 1,2-ПБ карбоновыми надкислотами ($\alpha \leq 16\%$) [10,19].

Вместе с тем, МХНБК и ТФНУК в отличие от карбоновых надкислот не обладают избирательностью в отношении модификации $>C=C<$ связей в 1,2- и 1,4-звеньях макромолекул: в реакции участвуют двойные связи как в боковых звеньях, так и в основной цепи, тогда как при действии карбоновых надкислот – только в звеньях 1,4-полимеризации [12,20].

Таким образом, мета-хлорнадбензойная и трифторнадуксусная кислоты являются более эффективными, но менее селективными эпексиди-

рующими агентами в отношении модификации 1,2-ПБ, по сравнению с карбоновыми надкислотами. Более высокую активность в реакции эпокси-дирования синдиотактического 1,2-ПБ проявляет ТФНУК, однако её применение может сопровождаться частичным распадом образующихся окси-рановых групп и требует соблюдения специаль-ных условий проведения реакции. Более удобным эпоксилирующим агентом является МХНБК, использование которой позволяет получать моди-фицированные 1,2-ПБ с высокой степенью функ-ционализации и характеризуется практически от-сутствием побочных реакций, имеющих место при модификации 1,2-ПБ с использованием ТФНУК.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Czech A.M., Creamer C.E.** US Pat. 6515094. 2003.
2. **Arai Yoshihiro** US Pat. 4594388. 1986.
3. **Yasuno H., Yoshinaga T., Nakano T.** US Pat. 4250007. 1981.
4. **Siegmeier R., Grund A., Prescher G., Brandt Udo.** US Pat. 4851556. 1989.
5. **Yasuno H., Yoshinaga T., Nakano T.** US Pat. 4250007. 1981.
6. **Siegmeier R., Grund A., Prescher G., Brandt Udo.** US Pat. 4851556. 1989.
7. **Толстикова Г.А.** Реакции гидроперекисного окисления. М.: Наука. 1976. 200 с.;
Tolstikova G.A. Reactions of hydroperoxide oxidation. M.: Nauka. 1976. 200 p. (in Russian).
8. **Прилежаева Е.Н.** Реакция Прилежаева. Электрофильное окисление. М.: Наука. 1974. 332 с.;
Prilezhaeva E.N. Prilezhaev's reaction. Electrophilic oxidation. M.: Nauka. 1974. 332 p. (in Russian).
9. **Дрюк В.Г., Карцев В.Г., Войцеховская М.А.** Оксираны - синтез и биологическая активность. М.: Наука. 1999. 268 с.;
Dryuk V.G., Kartsev V.G., Voitysekhovskaya M.A. Oxiranes - synthesis and biological activity. M.: Nauka. 1999. 268 p. (in Russian).
10. **Maenz K., Schutz H., Sardermand D.** // Eur. Polym. J. 1993. V. 29. P. 855.
11. **Roy S., Namboodri S.S., Maiti. B.R., Gupta B.R.** // Polym. Eng. Sci. 1993. V. 33. P. 92.
12. **Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Куковинетс О.С., Муслухов Р.Р., Басыров А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 5. С. 71-79;
Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Kukovinets O.S., Muslukhov R.R., Basyrov A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. T. 55. V. 5. P. 71-79 (in Russian).
13. **Губен И.** Методы органической химии. М.: ГХИ. 1934. Т. 3, Вып.3. 432 с.;
Guben I. Methods of organic chemistry. M.: GKHI. 1934. T. 3. V. 3. 432 p. (in Russian).
14. **Хейнс А.** Методы окисления органических соединений. М.: Мир. 1988. 400 с.;
Haines A. Methods for the oxidation of organic compounds. M.: Mir. 1988. 400 p. (in Russian).
15. **Jay R.R.** // Anal. Chem. 1964. V. 36. N 3. P. 667.
16. **Кастерина Т.Н., Калинина Л.С.** Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. М.: Госхимиздат. 1963. 284 с.;
Kasterina T.N., Kalinina L.S. Chemical methods for the research of synthetic resins and plastic masses. M.: Goskhimizdat. 1963. 284 p. (in Russian).
17. **Aguiar M., Menezes S.C., Akcelrud L.** // Macromol. Chem. Phys. 1994. V. 195. P. 3937 – 3948.
18. **Gelling I.R.** // J. Nat. Rubber Res. 1991. 6(3). P. 184-205.
19. **Emmons W. D., Pagano A.S.** // J. Org. Chem. Soc. 1955. V. 77. P. 89.
20. **Abdullin M.I., Basyrov A.A., Kukovinets O.S., Glazyrin A.B., Khamidullina G.I.** // Polymer Science. Ser. B. 2013. V. 55. N 5–6. P. 349–354.

Инженерный факультет

Е.Г. Хомутова, О.И. Останина

КИНЕТИЧЕСКИЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ТЕСТ-МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВЫХ КОЛИЧЕСТВ ОСМИЯ(Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова)
e-mail: khomutova@mail.ru

Предложен тест-метод определения осмия, основанный на проведении каталитической индикаторной реакции окисления броматом калия мышьяка (III) и нейтрального красного на твердом носителе. Выбраны оптимальные условия определения. Определение возможно в широком диапазоне $2 - 2 \cdot 10^5$ мкг/мл осмия. Предел обнаружения составляет $5 \cdot 10^6$ мкг/мл, погрешность не превышает $s_r = 0,25$. Тест-метод селективен к большинству цветных металлов, не мешают более, чем 100-кратные избытки других платиновых металлов. Правильность подтверждена методом введено - найдено и результатами определения осмия в Государственном стандартном образце.

Ключевые слова: тест-метод, каталитическая реакция, определение осмия

Каталитические методы анализа представляют большой интерес для определения малых концентраций осмия, где он является катализатором, так как они характеризуются высокой чувствительностью. Для определения осмия каталитическими кинетическими методами предложено более 60 индикаторных реакций, обладающих различными аналитическими возможностями и характеристиками [1-3]. Некоторые тест-методы, основанные на каталитических реакциях, приведены в [4], однако примеры, относящиеся к платиновым металлам, среди них отсутствуют. Известны тест-методы определения платиновых металлов, основанные на проведении некаталитических цветных реакций на твердых носителях [5,6]. Например, тест-метод оценки содержания осмия в растворах основан на пропорциональной зависимости концентрации осмия (IV), (VI) от длины окрашенной зоны индикаторной бумаги, импрегнированной 3-метил-2,6-димеркапто-1,4-тиопирином, образующим в твердой фазе малорастворимые продукты с ионами осмия в интервале концентраций 4 – 400 мкг/проба [5].

Описаны тест-методы для определения рутения, иридия и палладия, основанные на проведении каталитических реакций на твердых носителях, в основном бумажных, с пределами обнаружения $2 \cdot 10^{-5}$ (Ru), $8 \cdot 10^{-5}$ (Ir), $1 \cdot 10^{-3}$ (Pd) мкг/мл [6,7]. Для определения осмия предложен каталитический тест-метод с диапазоном определяемых концентраций 0,02 – 4 мкг/мл осмия [9] по ранее описанным каталитическим реакциям окисления *o*-толидина, бензидина и диаминобензидина периодатом калия [1,2].

Снижение предела обнаружения для определения осмия тест-методом остается актуальной задачей.

В настоящей работе предложен тест-метод определения осмия с низким пределом обнаружения на основе индикаторной реакции окисления броматом калия мышьяка (III) и нейтрального красного на твердом носителе, где осмий является катализатором.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты, растворы и аппаратура. Исходные $1 \cdot 10^{-3}$ М растворы осмия готовили по точной навеске из тетраоксида OsO_4 растворением в 0,3 М NaOH. Рабочие растворы с концентрацией $1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-5}$ М осмия получали последовательным разбавлением исходного раствора 0,1 М уксусной кислотой. Использовали растворы $1 \cdot 10^{-1}$ М KBrO_3 , «ч.д.а.», $5 \cdot 10^{-3}$ М Na_2HAsO_3 в 0,4 М H_2SO_4 , $1,7 \cdot 10^{-5}$ М нейтрального красного, «ч.д.а.». Растворы KBrO_3 , Na_2HAsO_3 и нейтрального красного готовили по точным навескам, растворением их в воде (KBrO_3 , и нейтральный красный) и в 1М NaOH с последующей нейтрализацией 2М H_2SO_4 (Na_2HAsO_3).

Измерения проводили методом фиксированного времени, т.е. после 30 сек выдержки с момента нанесения последнего реагента на тест-полоску.

При визуальных определениях интенсивность окраски оценивали в баллах по шкале, построенной по набору образцов сравнения, представляющих собой носитель с нанесенным раствором нейтрального красного. Окраска образцов сравнения соответствует окраске носителя (через 30 сек после начала реакции), на который нанесены реагенты индикаторной реакции и раствор с известной концентрацией осмия.

Для измерения отражения использовали рефлектометр «Экотест-2040», который дает значения зонального коэффициента отражения R :

$$R = \frac{U - U_{\text{темн}}}{U_{\text{ст}} - U_{\text{темн}}},$$

где U – напряжение на светодиоде от исследуемого носителя, $U_{\text{темн}}$ – темновое напряжение, $U_{\text{ст}}$ – напряжение, полученное от носителя с постоянной заданной окраской. Светодиод выбирали по полосе поглощения нейтрального красного $\lambda=522$ нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наибольший практический интерес представляют реакции, обладающие низким пределом обнаружения и хорошей селективностью. Для определения осмия – это окислительно-восстановительные реакции с участием в качестве окислителя галогенатов и в качестве восстановителя – арсенита натрия [1,2]. Однако, эти реакции не сопровождаются изменением окраски реакционной смеси и имеют индукционный период, что исключает их использование для тест-методов.

Тест-методы предъявляют определенные требования к возможным индикаторным реакциям: скорость реакции должна находиться в пределах, удобных для аналитических целей, т.е. изменения можно фиксировать за несколько минут; концентрация индикаторного вещества должна измеряться быстрым и простым способом, например, по отражению в видимой области спектра; индукционный период нежелателен; изменения окраски должны быть заметными на глаз или прибору.

Для того, чтобы сохранить преимущества известных каталитических методов при переходе к тест-определениям, остановили выбор на индикаторной реакции окисления броматом калия мышьяка (III) и нейтрального красного в среде серной кислоты, которая обладает низким пределом обнаружения и хорошей селективностью. За скоростью реакции можно следить по изменению окраски реакционной смеси. Ранее эта индикаторная реакция применена нами для определения осмия в проточной системе [10] и имеет низкий предел обнаружения: $6 \cdot 10^{-7}$ мкг/мл и диапазон определяемых концентраций: $(0,2 - 2,0) \cdot 10^{-4}$ мкг/мл.

Выбор оптимальных условий определения. Исследовали проведение реакции на носителе по следующим параметрам: порядок нанесения растворов, концентрации, объемы растворов реагентов и пробы, порядок и способ сушки.

Для выбора оптимальных условий проведения индикаторной реакции был проведен полный факторный эксперимент с функцией отклика в виде наиболее высокого зонального коэффициента отражения реакционной зоны фильтровальной бумаги через фиксированный промежуток времени от начала реакции.

В качестве носителя выбрали фильтровальную бумагу марки «синяя лента», как более распространенный и доступный для тест-методов [2,6-8,11].

В оптимальных условиях уменьшение интенсивности окраски красителя измеряли как визуально, так и рефлектометром. Изменения зонального коэффициента отражения проводили в сравнении с фоновым образцом, имеющим постоянную интенсивность окраски и полученный нанесением на тест-полоску 0,1 мл $1 \cdot 10^{-5}$ М раствора нейтрально красного в $1 \cdot 10^{-3}$ М H_2SO_4 . В этом случае изменения окраски были наиболее контрастными.

В результате исследования установлен следующий оптимальный порядок нанесения растворов на тест-полоску: 1) нейтральный красный; 2) серная кислота; 3) проба, содержащая осмий; 4) арсенит натрия; 5) бромат калия. Оптимальные концентрации растворов составили: $5 \cdot 10^{-5}$ М нейтрального красного; $1 \cdot 10^{-3}$ М серной кислоты; 0,05 М арсенита натрия; 0,1 М бромата калия при объеме наносимого дозатором раствора 0,1 мл.

Перед нанесением последнего компонента тест-полоску сушили, что улучшало повторяемость. После добавления последнего компонента (момент старта) интенсивность первоначально ярко-розовой окраски тест-полоски постепенно уменьшалась, и через 30 секунд от момента старта интенсивность измеряли.

Градуировочные характеристики. Для визуальных определений осмия шкала охватывает широкий диапазон концентраций $2 - 2 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл (табл. 1). Градуировочная характеристика линейна в координатах: баллы интенсивности окраски – десятичный логарифм концентрации осмия. Уравнение градуировочной зависимости: $y = -\lg C(\text{Os}) + 5,70$, ($R^2 = 0,999$)

Таблица 1

Шкала определения концентрации осмия визуальным способом

Table 1. Osmium determination scale with a visual method

| Баллы интенсивности окраски | Концентрация осмия (мкг/мл) |
|-----------------------------|-----------------------------|
| 1 | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| 2 | $2 \cdot 10^{-4}$ |
| 3 | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| 4 | $2 \cdot 10^{-2}$ |
| 5 | $2 \cdot 10^{-1}$ |
| 6 | $2 \cdot 10^0$ |

При выполнении измерений рефлектометром градуировочная характеристика, построенная в координатах зональный коэффициент отражения – десятичный логарифм концентрации осмия, ли-

нейна в диапазоне концентраций: $5 \cdot 10^{-2} - 2 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл, $y = -12,3 \lg C(\text{Os}) + 59,4$, ($R^2 = 0,998$).

Предел обнаружения составляет $8 \cdot 10^{-6}$ мкг/мл осмия. Во всем широком диапазоне определяемых содержаний погрешность не превышает $S_r = 0,25$. Тест-метод селективен по отношению к большинству цветных металлов, не мешают более, чем 100-кратные избытки рутения, родия, иридия и 500-кратные платины и палладия (табл. 2).

Таблица 2

Влияние сопутствующих элементов на определение $6 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл осмия

Table 2. Accompanying elements influence on the $6 \cdot 10^{-4}$ µg/ml osmium determination

| Сопутствующий элемент | Допустимый избыток |
|-----------------------|--------------------|
| Ru(IV) | 150 |
| Ir (IV) | 300 |
| Rh(III) | 400 |
| Pt(II) | 500 |
| Fe(III) | 100 |
| Cu(II) | $1 \cdot 10^4$ |
| Ni(II) | $1 \cdot 10^3$ |

Правильность результатов подтверждена методом введено - найдено на модельных растворах, содержащих платиновые и цветные металлы, обычно сопутствующие осмию в промышленных объектах, в допустимых избытках (табл.3) и анализом Государственного стандартного образца ГСО 1701-86 КМ-1 «Медный концентрат», в котором аттестовано: 0,02 г/т Os, а также аттестовано содержание других элементов: Au, Ag, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Cu, Ni [12]. Подготовку образца ГСО проводили, как описано ранее [13]. Найдено 0,026 ± 0,008 г/т осмия с $S_r=0,22$ при $m = 1\text{г}$, $n = 5$, $P = 0,95$.

Таблица 3

Результаты определения осмия в модельных растворах, содержащих платиновые и цветные металлы в допустимых избытках ($n = 5$, $P = 0,95$)

Table 3. Osmium determination results in model solutions, which contain platinum and non-ferrous metals in permissible excesses ($n = 5$, $P = 0,95$)

| Введено осмия, мкг/мл | Найдено осмия, мкг/мл | | | |
|-----------------------|-------------------------------|-------|--------------------------------|-------|
| | Визуальная регистрация | S_r | По зональному коэфф. отражения | S_r |
| $4,0 \cdot 10^{-1}$ | $(4,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$ | 0,13 | $(4,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-1}$ | 0,11 |
| $2,0 \cdot 10^{-2}$ | $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ | 0,19 | $(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ | 0,16 |
| $4,0 \cdot 10^{-3}$ | $(3,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ | 0,21 | $(3,9 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ | 0,19 |
| $2,5 \cdot 10^{-4}$ | $(2,7 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ | 0,22 | $(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$ | 0,25 |
| $2,0 \cdot 10^{-5}$ | $(2,1 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ | 0,17 | $(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}$ | 0,20 |

Предлагаемый тест-метод пригоден для обнаружения и предварительной оценки содержания осмия в технологических растворах с малым остаточным содержанием осмия, например,

«сбросных». При этом не требуется концентрирования аналита.

Методика определения осмия. Для изготовления тест-полос использовали фильтровальную бумагу марки «Синяя лента», предварительно обработанную 1 М HCl, промытую дистиллированной водой и высушенную. Наносили растворы реагентов в объеме 0,1 мл дозатором (с точностью ±0,01 мл) в следующей последовательности: нейтральный красный; серная кислота; проба; арсенит натрия; после сушки последним наносили бромат калия. В этот момент включали секундомер и через 30 сек регистрировали аналитический сигнал. В случае **визуальной регистрации сигнала** сравнивали интенсивность окраски со шкалой, построенной по образцам сравнения, и по градуировочному графику определяли концентрацию осмия. В случае **регистрации по зональному коэффициенту отражения** по истечении 30 сек помещали тест-полосу в кювету рефлектометра и проводили измерения по сравнению с фоновой тест-полосой. По градуировочной зависимости определяли концентрацию осмия.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Тихонова Л.П.** В кн. Аналитическая химия металлов платиновой группы. Под ред. Ю.А.Золотова. М.: Издательство УРСС. 2003. С. 289-305;
Tikhonova L.P. Catalytic kinetic methods. The book of Analytical chemistry of platinum group metals. Ed. J.A. Zolotov. M.: Editorial URSS. 2003. P. 289-305 (in Russian).
2. **Хомутова Е.Г.** // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2013. № 2. С. 3-12;
Khomutova E.G. // Zavodsk. Laboratoriya. Diagnostika Materialov. 2013. N 2. P. 3-12 (in Russian).
3. **Хомутова Е.Г., Останина О.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 50-53;
Khomutova E.G., Ostanina O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 11. P. 50-53 (in Russian).
4. **Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г.** Химические тест-методы. М.: Издательство УРСС. 2002. 304 p;
Zolotov Yu.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. Chemical Test Methods. M.: Editorial URSS. 2002. 304 p. (in Russian).
5. **Чмиленко Ф. А., Худякова С. Н.** // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 9. С. 928 (in Russian);
Chmilenko F.A., Khudyakova S.N. // Zhurn. Analit. Khimii. 2010. V. 65. N 9. C. 928-923 (in Russian).
6. **Савин С.Б., Гурьева Р.Ф., Михайлова А.В.** // Журн. аналит. химии. 2000. Т. 55. № 3. С. 280;
Savin S.B., Gur'eva R.F., Mikhailylova A.V. // Zhurn. Analit. Khimii. 2000. V. 55. N 3. C. 280-285 (in Russian).
7. **Тихонова Л.П., Псарева Т.С., Сварковская И.П., Закутевский О.И., Шапошникова Т.А., Гоба В.Е., Кобулей О.П., Лысенко А.А.** // Химия, физика и технология поверхности. 2011. Т. 2. № 3. С. 300;
Tikhonova L.P., Psaryova T.S., Svarkovskaya I.P., Zakutevskiy O.I., Shaposhnikova T.A., Goba V.E., Kobuleiy O.P., Lysenko A.A. // Khimiya, Fizika i Tekhnologiya Poverkhnosti. 2011. V. 2. N 3. P. 300-307 (in Russian).

8. Тихонова Л.Н., Прохоренко Е.В., Росоха С.В., Бакай Э.А. // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 2. С. 171; Tikhonova L.N., Prokhorenko E.V., Rosokha S.V., Bakay E. A. // Zhurn. Analit. Khimii. 1999. V. 54. N 2. P. 171-173 (in Russian).
9. Амелин В.Г. // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 8. С. 869; Amelin V.G. // Zhurn. Analit. Khimii. 2005. V. 60. N 8. P. 869 (in Russian).
10. Хомутова Е.Г., Останина О.И. // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 5. С. 538; Khomutova E.G., Ostanina O.I. // Zhurn. Analit. Khimii. 2011. T. 66. N 5. P. 538. (in Russian).
11. Хомутова Е.Г., Рысев А.П., Федорина Л.И. // Материалы всерос. симпозиума «Тест-методы химического анализа». 28-30 ноября 2001. Москва. С. 26; Khomutova E.G., Rysev A.P., Fedorina L.I. // Proceedings of the All-Russia Symp. Test methods for chemical analysis. M. 2001. P. 26. (in Russian).
12. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов, допущенные к выпуску в обращение в СССР: описания утвержденных образцов. М.: Изд-во стандартов. 1987. Вып. 26; Standard samples of composition and properties of substances and materials accepted in USSR. M.: Izd. Standartov. 1987. N 26. (in Russian).
13. Романовская Л.Е., Хомутова Е.Г., Рысев А.П., Житенко Л.П. // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 1994. Т. 60. № 8. С. 1; Romanovskaya L.E., Khomutova E.G., Rysev A.P., Zhytenko L.P. // Zavodsk. Laboratoriya. Diagnostika Materialov. 1994. T. 60. N 8. P. 1 (in Russian).

Кафедра стандартизации и менеджмента качества

УДК 543.2 : 542.61 : 611.185.1

М.Г. Мандзюк, А.О. Куницкая, С.А. Куличенко

ИЗВЛЕЧЕНИЕ СУЛЬФОАЗОКРАСИТЕЛЕЙ В МИЦЕЛЛЯРНЫЕ ФАЗЫ ЦЕТИЛПИРИДИНИЙ ХЛОРИДА

(Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко)
e-mail:shcherbina@univ.kiev.ua

Найдены оптимальные условия получения модифицированных электролитом и салициловой кислотой жидких катионных мицеллярных фаз. Показана целесообразность применения таких фаз для извлечения и определения анионных форм пищевых сульфазокрасителей. Разработанная спектрофотометрическая методика определения красителей апельсинового желтого S и понсо 4R с предварительным извлечением в катионную мицеллярную фазу успешно апробирована при анализе пищевых продуктов.

Ключевые слова: мицеллярная экстракция, цетилпиридиний хлорид, концентрирование, пищевые красители

Сульфазокрасители – одни из наиболее часто используемых реагентов в пищевой промышленности для придания цвета продуктам питания [1, 2]. Устойчивость к изменениям условий хранения и технологической обработке обуславливает их широкое применение для восстановления и улучшения окраски продуктов. Большинство сульфазокрасителей относятся к канцерогенам и аллергенам и их содержание в пищевых продуктах нормируется [3]. Поэтому мониторинг содержания этих красителей в продуктах питания является актуальной задачей практического анализа.

Для извлечения и отделения сульфазокрасителей от сложной матрицы, как правило, используют экстракцию органическими растворителями или сорбцию [4,5]. Однако низкая избирательность сорбционного концентрирования ограничивает применение этого метода. Использование органических растворителей для извлечения растворимых ионных форм сульфазокрасителей также малоэффективно [4]. Повышение степени экстракции красителей в органическую фазу достигается связыванием с катионными поверхностно-активными веществами (КПАВ) в высоко гид-

рофобные электронейтральные ассоциаты [6,7]. Недостатками классической экстракции являются токсичность используемых растворителей и невысокие коэффициенты концентрирования [8]. Альтернативой извлечению ионных форм красителей органическими растворителями выступает мицеллярная экстракция фазами ионных ПАВ [9]. Метод позволяет извлекать заряженные субстраты разной гидрофобности, обеспечивает лучшие показатели абсолютного и относительного концентрирования и хорошо сочетается с физико-химическими методами определения.

Фазообразование в растворах ионных ПАВ наблюдается при их охлаждении ниже температуры Крафта; мицеллярная составляющая растворимости исчезает и в системе формируется твердый осадок [10]. Стимулировать фазовые переходы в растворах ионных ПАВ можно введением электролитов [11] и органических модификаторов [12]. Варьированием температуры, природы и концентрации добавок регулируют агрегатное состояние мицеллярных фаз ионных ПАВ. Так в [13] показано, что введение электролитов в растворы анионного додецилсульфата натрия вызывает образование в системе обильных твердых осадков, которые, к сожалению, не обеспечивают высокие параметры извлечения микрокомпонентов. Вместе с этим, при совместном присутствии электролита и органических кислот в системе наблюдается образование жидких компактных фаз. В сопоставимых условиях показано, что степень извлечения субстратов в жидкие мицеллярные фазы выше, чем в твердые [14].

Среди органических кислот, испытанных для регулирования условий фазообразования, эффективной модифицирующей добавкой показала себя салициловая кислота (H_2Sal) [13]. Модифицированные электролитом и салициловой кислотой фазы на основе анионного ПАВ успешно использованы для концентрирования белков и микроколичеств лекарственных веществ [15]. Однако сведения о фазообразовании в растворах катионных ПАВ в присутствии электролитов и салициловой кислоты в литературе практически отсутствуют. Поэтому целью работы было изучить фазообразование в растворах катионного ПАВ при совместном присутствии электролита и салициловой кислоты и оценить возможность применения формирующихся мицеллярных фаз для извлечения сульфазокрасителей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения катионных мицеллярных фаз в работе использовали цетилпиридиний хлорид ("Merck", содержание основного вещества >

99%), а также салициловую кислоту, $NaNO_3$, $NaCl$ и Na_2SO_4 квалификации "ч.д.а". Красители тропеолин 0, тропеолин 000, метиловый оранжевый, метаниловый желтый, конго красный были квалификации "ч.д.а". Пищевые красители апельсиновый желтый S, понсо 4R и кармуазин содержали $\geq 99,1\%$ основного вещества. Все рабочие растворы готовили растворением точных навесок препаратов в дистиллированной воде.

Кислотность растворов контролировали с помощью рН-метра "рН-340" со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07. Спектры поглощения растворов измеряли на спектрофотометрах СФ-46 и КФК-3.

Методика мицеллярно-экстракционного концентрирования. Водные растворы цетилпиридиний хлорида (ЦПХ), содержащие все необходимые компоненты, помещали в калиброванные мерные цилиндры объемом 10 мл, закрепляли в штативе и помещали в водяную баню. Температуру растворов контролировали с помощью термометров, погруженных в цилиндры и, непосредственно, в водяную баню. Растворы постепенно нагревали до гомогенизации системы, затем охлаждали до комнатной температуры и при появлении характерной опалесценции измеряли температуру фазообразования ($t_{ф0}$). После полного фазового разделения фиксировали объем ($V_{МФ}$), агрегатное состояние фазы ЦПХ и отделяли водный слой декантацией.

Мицеллярно-экстракционное извлечение сульфазокрасителей проводили при рН 2, что обеспечивало преимущественное существование одной из форм реагента (цвиттер-ион или анион). Межфазовое распределение сульфазокрасителей контролировали спектрофотометрическим методом, измеряя светопоглощение растворов до и после расслоения фаз, а также мицеллярной фазы после ее разбавления. Предварительно было установлено, что высокие концентрации ЦПХ на положение максимума поглощения растворов пищевых красителей не влияют и λ_{max} мицеллярных растворов коррелирует с λ_{max} водных растворов реагентов [16].

Гидрофобность сульфазокрасителей передавали через молекулярную массу. Разветвленность реагентов описывали индексом молекулярного связывания первого порядка ($^1\chi$). При расчете величины $^1\chi$ каждому атому молекулы (кроме атомов водорода) присваивается число δ , которое соответствует количеству атомов, с которыми он связан; рассчитывается по формуле:

$$^1\chi = \sum (\delta_i \cdot \delta_j)^{0,5},$$

где i, j – непосредственно связанные между собой атомы [17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Введение электролитов в растворы ЦПХ повышает температуру фазообразования. При этом в системе формируются обильные кристаллические осадки. Добавки салициловой кислоты снижают температуру фазообразования и способствуют образованию в растворах ЦПХ твердых фаз. Формирование жидких катионных фаз происходит при совместном введении в систему электролита и салициловой кислоты. С ростом концентрации электролита температура фазообразования в системе ЦПХ- H_2Sal увеличивается (рис. 1а). При этом параметры фазообразования существенно зависят от природы электролита. Так, введение 1 моль/л $NaNO_3$ повышает значения $t_{ф0}$ с 9 до $80^\circ C$. Аналогичные добавки $NaCl$ и Na_2SO_4 увеличивают температуру фазообразования до 45 и $26^\circ C$ соответственно. Объем формирующихся мицеллярных фаз с ростом содержания электролита уменьшается (рис. 1б). Резкие изломы на зависимостях объема формирующейся фазы от содержания электролита на рис. 1б связаны с перестройкой твердой кристаллической фазы в жидкую компактную. Наиболее технологически удобными представляются фазы, где в качестве электролита использовали $NaNO_3$. Образование жидких мицеллярных фаз в системе ЦПХ- H_2Sal - $NaNO_3$ наблюдается в узком диапазоне концентраций электролита: $0,05 < C_{NaNO_3} < 0,1$ моль/л. При выходе за пределы оптимального концентрационного интервала в системе формируются твердые осадки.

Установлено разнонаправленное влияние концентрации ПАВ и модификатора на параметры фазообразования в трехкомпонентной системе ЦПХ- H_2Sal - $NaNO_3$. Так, с ростом содержания ЦПХ температура фазообразования уменьшается, а объем фаз – увеличивается. И наоборот, с повышением концентрации салициловой кислоты значение $t_{ф0}$ увеличивается, а объем фаз уменьшается. Наиболее удобными для концентрирования и извлечения микрокомпонентов представляются фазы с соотношением концентраций $C_{ЦПХ}:C_{H_2Sal} \approx 1:1$ при содержании электролита $0,05 < C_{NaNO_3} < 0,1$ моль/л.

На извлечение сульфазокрасителей в мицеллярную фазу влияет заряд, гидрофобность и разветвленность молекул субстрата. По сравнению с цвиттер-ионными, анионные формы изученных красителей извлекаются в катионную мицеллярную фазу более эффективно вследствие электростатических взаимодействий субстрата с фазой-коллектором (табл. 1). Так, степень извлечения цвиттер-иона тропеолина 0 составляет $\sim 80\%$. С другой стороны, анион, имеющий схожее

строение с апельсиновым желтым S, переходит в катионную фазу ЦПХ количественно. Такие высокие показатели извлечения органических анионов в экстракционные системы других типов не достигаются [18]. Так, органические растворители ионные формы реагентов вообще не извлекают [19]. С другой стороны, мицеллярно-экстракционные системы на основе неионных и анионных ПАВ также характеризуются невысокими параметрами экстракции этих субстратов [20].

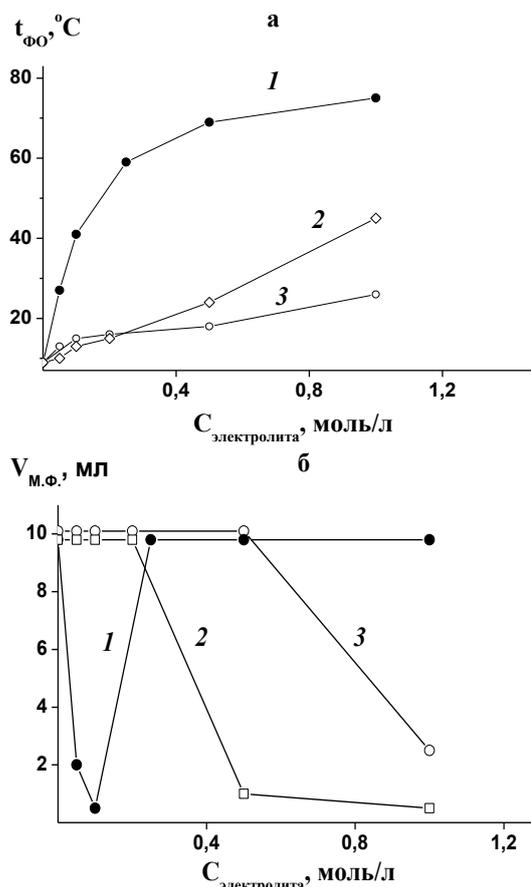


Рис. 1. Зависимость температуры фазообразования (а) и объема фазы (б) в системе ЦПХ- H_2Sal от концентрации электролита: 1- $NaNO_3$, 2- $NaCl$, 3- Na_2SO_4 . $C_{H_2Sal}=0,01$ моль/л, $C_{ЦПХ}=0,01$ моль/л, $V_0=10$ мл

Fig. 1. The dependence of the phase formation temperature (a) and the phase volume (б) in the CPC- H_2Sal system on the electrolyte concentration 1- $NaNO_3$, 2- $NaCl$, 3- Na_2SO_4 . $C_{H_2Sal}=0.01$ mol/l, $C_{CPC}=0.01$ mol/l, $V_0=10$ ml

Гидрофобность и разветвленность сульфазокрасителей по-разному влияют на параметры их извлечения в катионную мицеллярную фазу. Так, с ростом разветвленности молекулы реагента степень извлечения снижается, а с увеличением гидрофобности, наоборот, повышается. При этом, по сравнению с апельсиновым желтым S, который количественно извлекается в фазу ЦПХ, более гидрофобный кармуазин извлекается только

на 94%. Снижение степени извлечения последнего объясняется негативным влиянием разветвленности молекулы на параметры экстракции. Аналогичное разнонаправленное влияние гидрофобности и строения субстрата на параметры извлечения в катионную мицеллярную фазу наблюдалось также и для ряда лекарственных веществ [21].

Таблица 1

Степень извлечения сульфозокрасителей в катионную мицеллярную фазу
Table 1. The extraction degree of sulfo-azo dyes into cationic micellar phase

| Реагент | Форма реагента | Mг | χ | R, % |
|-----------------------|----------------|-----|--------|------|
| Тропеолин 0 | Цвиттер-ион | 316 | 7,9 | 80 |
| Метилловый оранжевый | | 327 | 8,4 | 80 |
| Тропеолин 000 | | 350 | 9,6 | 80 |
| Метаниловый желтый | | 375 | 10,4 | 87 |
| Конго красный | | 697 | 18,1 | 91 |
| Апельсиновый желтый S | Анион | 452 | 7,6 | >99 |
| Кармуазин | | 502 | 10,9 | 94 |
| Понсо 4 | | 604 | 11,0 | >99 |

Примечание: $C_{ЦПХ}=0,01$ моль/л, $C_{H_2Sal}=0,01$ моль/л, $C(NaNO_3)=0,1$ моль/л, pH 2

Note: $CCPC=0.01$ mol/l, $CH_2Sal=0.01$ mol/l, $C(NaNO_3)=0.1$ mol/l, pH 2

На основе полученных данных была предложена методика извлечения пищевых красителей апельсинового желтого S и понсо 4R в катионную мицеллярную фазу. Выбор красителей был обусловлен их повсеместным применением в производстве продуктов питания и, с другой стороны, полнотой извлечения в фазу ЦПХ.

Методика извлечения пищевых красителей. В калиброванные мерные цилиндры емкостью 10 мл вносили 1 мл 0,1 моль/л раствора ЦПХ, 2,5 мл 0,04 моль/л раствора салициловой кислоты, аликвотные части анализируемого раствора, 0,4 мл 2,5 моль/л раствора $NaNO_3$ и проводили мицеллярную экстракцию. Полученные мицеллярные фазы объемом ~0,5 мл разбавляли водой до 2,5 мл и измеряли светопоглощение растворов в кювете с $l=0,5$ см при $\lambda=490$ и $\lambda=520$ нм для апельсинового желтого S и понсо 4R соответственно. Раствор сравнения – дистиллированная вода.

Построение градуировочного графика проводили аналогично добавлением 0; 0,13; 0,25; 0,50; 1,0 и 2,0 мл раствора соответствующего красителя с концентрацией $4 \cdot 10^{-4}$ моль/л. Уравнение градуировочной зависимости для апельсинового желтого S:

$$A = (0,0003 \pm 0,0001) + (0,011 \pm 0,0005) \cdot C, \text{ мг/л; } r^2 = 0,999.$$

Для понсо 4R:

$$A = (-0,0004 \pm 0,0005) + (0,013 \pm 0,0007) \cdot C, \text{ мг/л; } r^2 = 0,998.$$

Методика была проверена при анализе модельных растворов с известным содержанием пищевых красителей и в условиях эксперимента относительное стандартное отклонение определения апельсинового желтого S и понсо 4R не превышало 0,024 (табл. 2).

Таблица 2

Результаты определения красителей апельсинового желтого S и понсо 4R с предварительным мицеллярно-экстракционным извлечением. $n=4$, $P=0,95$
Table 2. The results of determination of orange yellow S and ponceau 4R after micellar extraction. $n=4$, $P=0.95$

| Краситель | Введено, мг/л | Найдено, мг/л | Sr |
|-----------------------|---------------|----------------|-------|
| Апельсиновый желтый S | 2,3 | $2,3 \pm 0,1$ | 0,024 |
| | 13,6 | $13,5 \pm 0,1$ | 0,004 |
| Понсо 4R | 3,0 | $3,0 \pm 0,1$ | 0,018 |
| | 18,1 | $18,0 \pm 0,1$ | 0,003 |

Разработанная методика была апробирована при анализе желе ТМ «Услада lux» и безалкогольного напитка «Морс» ТМ «Росинка». Идентичность красителей в пищевых продуктах и при приготовлении градуировочных графиков была подтверждена измерением спектров поглощения самих красителей и мицеллярных экстрактов проанализированных продуктов (рис. 2). Примечательно, что матричные компоненты желе и напитка слабо влияют на характер спектра и положение максимумов. Правильность выбора стандарта при анализе продуктов была подтверждена также техническими условиями на их производство.

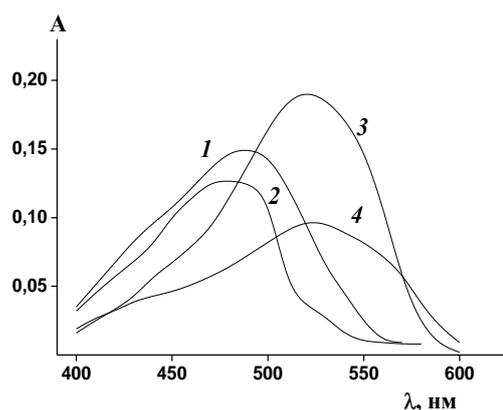


Рис. 2. Спектры поглощения апельсинового желтого S (1), понсо 4R (3), мицеллярных экстрактов желе «апельсин» (2) и напитка «Морс» (4) в растворе ЦПХ: $C_{ЦПХ}=0,01$ моль/л, $C_{H_2Sal}=0,01$ моль/л, $C_{красителя}=4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $C_{NaNO_3}=0,1$ моль/л (для 2, 4)

Fig. 2. Dependence of the absorbance of orange yellow S (1), ponceau 4R (2), micellar extracts of «orange» jelly and drink «Fruit drink» in the CPC solution. $C_{CPC}=0.01$ mol/l, $C_{H_2Sal}=0.01$ mol/l, $C_{dye}=4 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $C_{NaNO_3}=0.1$ mol/l (for 2, 4)

Подготовка пробы. Навеску смеси для приготовления желе массой 0,09 г растворяли в 1,0 мл воды. Напиток «Морс» предварительно дегазировали. К 1,0 мл подготовленной пробы добавляли необходимые компоненты мицеллярно-экстракционной системы и выполняли определение по приведенной выше схеме.

В табл. 3 приведены результаты определения красителей апельсинового желтого S и понсо 4R в пищевых продуктах по методу добавок. В условиях эксперимента относительное стандартное отклонение находилось в пределах 0,002 - 0,01. Хорошая сходимости результатов анализа при непосредственном определении красителей по градуировочному графику и по методу добавок свидетельствует об избирательности методики и практическом отсутствии влияния матричных компонентов на результаты анализа.

Таблица 3

Результаты определения содержания сульфазокрасителей в пищевых продуктах с предварительным извлечением в фазу ЦПХ. n=4, P=0,95

Table 3. The results of determination of sulfo-azo dyes in foods after extraction into CPC phase. n=4, P=0.95

| Объект | Краситель | Введено, мг/кг | Найдено, мг/кг | Sr |
|-----------------|-----------------------|----------------|----------------|-------|
| Желе «апельсин» | Апельсиновый желтый S | 0 | 8,5 ± 0,2 | 0,010 |
| | | 3,6 | 12,1 ± 0,1 | 0,003 |
| | | 13,6 | 22,0 ± 0,1 | 0,002 |
| Напиток «Морс» | Понсо 4R | 0 | 13,3 ± 0,2 | 0,008 |
| | | 4,8 | 18,0 ± 0,2 | 0,004 |
| | | 18,1 | 31,2 ± 0,2 | 0,003 |

Примечательно, что содержание исследуемых сульфазокрасителей в проанализированных продуктах находится в пределах нормы. Так, согласно [22], допустимое содержание красителя апельсинового желтого S в смеси для приготовления желе составляет менее 200 мг/кг, а красителя понсо 4R в напитках менее 50 мг/кг.

ВЫВОДЫ

Изучено фазообразование в растворах катионного ПАВ цетилпиридиний хлорида при совместном присутствии электролитов и салициловой кислоты. Найдены оптимальные условия получения технологически удобных жидких мицеллярных фаз на основе ЦПХ. Исследовано извлечение ряда сульфазокрасителей в катионные фазы. Установлены основные факторы, влияющие на параметры экстракции сульфазокрасителей в мицеллярную фазу. Разработана спектрофотометрическая методика определения пищевых красителей апельсинового желтого S и понсо 4R с пред-

варительным мицеллярно-экстракционным извлечением в катионную фазу. Методика апробирована при анализе желе ТМ «Услада lux» и безалкогольного напитка «Морс» ТМ «Росинка».

ЛИТЕРАТУРА

1. **Смирнов Е.В.** Пищевые красители. Справочник. Спб.: Профессия. 2009. 352 с.; **Smirnov E.V.** Food dyes. Handbook. Spb.: Professiya. 2009. 352 p. (in Russian).
2. **Болотов В.М. Нечаев А.П., Сарафанова Л.А.** Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение. Спб.: ГИОРД. 2008. 237 с.; **Bolotov V.M. Nechaev A.P., Sarafanova L.A.** Food dyes: classification, properties, analysis, application. Spb.: GIORD. 2008. 237 p. (in Russian).
3. **Попович Н.А., Катаева С.Е., Мельниченко Т.Н.** // Современные проблемы токсикологии. 2002. № 2. С.30-34; **Popovich N.A., Kataeva S.E., Melnichenko T.N.** // Sovremennyye problemy toksikologii. 2002. N 2. P. 30-34 (in Russian).
4. Аналитическая химия синтетических красителей. / Под ред. К. Венкатарамана. Л.: Химия. 1979. 574 с.; **The analytical chemistry of synthetic dyes.** / Ed. K. Venkataraman. L.: Khimiya. 1977. 574 p. (in Russian).
5. **Baggiani C., Anfossi L, Baravalle P** // J. Sep. Sci. 2009. V. 32. № 19. P. 3292–3300.
6. **Коренман Я.И., Суханов П.Т., Губин А.С.** // Аналитика и контроль. 2004. Т. 8. № 4. С. 355-360; **Korenman Ya.I., Sukhanov P.T., Gubin A.S.** // Analitika i Kontrol. 2004. T. 8. N 4. P. 355-360 (in Russian).
7. **Muthuraman G., Palanivelu K.** // Dyes and Pigments. 2005. V. 64. N 3. P. 251-257.
8. Основы аналитической химии. / Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа. 2004. 360 с.; **Bases of analytical chemistry.** / Ed. Yu.A. Zolotov. M.: Vysshaya shkola. 2004. 360 p. (in Russian).
9. **Kulichenko S.A., Starova V.S.** // Chem. Papers. 2010. V. 64. N 1. P. 98-105.
10. **Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.** Поверхностно-активные вещества. М.: Наука. 1991. 250 с.; **Savvin S.B., Chernova R.K., Shtykov S.N.** Surface-active substances. M.:Nauka. 1991. 250 p. (in Russian).
11. **Nascentes C.C., Arruda M.A.Z.** // Talanta. 2003. V. 61. N 6. P. 759-768.
12. **Varade D., Bahadur P.** // Journal of Surfactants and Detergents. 2004. V. 7. N 3. P. 257-261.
13. **Куличенко С.А. Старова В.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 74-78; **Kulichenko S.A., Starova V.S.** // Izv.Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 11. P. 74-78 (in Russian).
14. **Куличенко С.А., Старова В.С., Щербина М.Г., Дорошук В.А.** // Укр. хим. журн. 2009. Т. 75. № 5-6. С. 39-44; **Kulichenko S.A., Starova V.S., Shcherbina M.G., Doroshchuk V.A.** // Ukr. Khim. Zhurn. 2009. V. 75. N 5-6. P. 39-44 (in Russian).
15. **Старова В. С., Куличенко С. А.** // Журн. аналит. хим. 2010. Т. 65. № 12. С. 1244-1249; **Starova V.S., Kulichenko S.A.** // Zhurn. Analit. Khimii. 2010. V. 65. N 12. P.1244-1249 (in Russian).
16. Committee on Food Chemicals Codex. National Academy Press. 2003. 1032 p.
17. **Sabljić A.** // Environ. Sci. Technol. 1987. V. 21. N 4. P.358-366.

18. **Сальникова Е.В., Мурсалимова М.Л., Стряпков А.В.** Методы концентрирования и разделения микроэлементов. Учебное пособие. Оренбург: ГОУ ОГУ. 2005. 157 с.
Salnikova E.V., Mursalimova M.L., Strypkov A.V. Methods of concentrating and separating microelements. Tutorial. Orenburg: GOU OGU. 2005. 157 p. (in Russian).
19. **Улахович Н.А.** // Соросовский образовательный журнал. 1999. № 6. С. 36-46;
Ulakhovich N.A. // Sorosovskiy obrazovatelnyiy zhurnal. 1999. N 6. С. 36-46. (in Russian).
20. **Щербина М.Г., Базилюк Я.В., Куличенко С.А.** // Укр. хим. журн. 2012. Т. 78. № 5. С. 59-64;
Shcherbina M.G., Bazilyuk Ja.V., Kulichenko S.A. // Ukr. Khim. Zhurn. 2012. T. 78. N 5. С. 59-64 (in Russian).
21. **Мандзюк М.Г.** Мицеллярная экстракция биологически активных органических и неорганических веществ фазами на основе цетилпиридиний хлорида. Дис. ... к.х.н. Киев. Киевск. национ. ун-т им. Тараса Шевченка. 2013. 181 с.;
Mandzyuk M.G. Micellar-extraction of biologically active organic and inorganic substances by phases based on cetylpyridinium chloride. Dissertation for candidate degree on chemical science. Kiev. Taras Shevchenko National University of Kyiv. 2013. 181 p. (in Russian).
22. **Серов Ю.А.** Опасные пищевые Е-добавки. Информационно-справочное пособие. М.: Наука. 2006. 42 с.;
Serov Yu.A. Dengerous food E-additions. Handbook. M.: Nauka. 2006. 42 p. (in Russian).

Кафедра аналитической химии

УДК 621.795.2(043.2)

М.Г. Донцов, А.В. Балмасов

ЛОКАЛЬНЫЕ ТОКИ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ПОЛИРОВАНИИ МЕДИ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: maxdon79@yandex.ru

Исследовано электрохимическое поведение меди в растворах фосфорной кислоты, содержащих нитрат аммония. Показано, что при растворении меди из-за разности концентраций у различных участков поверхности может протекать локальный ток. Его направление и величина зависят от содержания воды в растворе и от скорости массобменных процессов у поверхности.

Ключевые слова: локальный ток, химическое полирование, медь, фосфорная кислота, диффузионная ЭДС

Изучению механизма химического полирования металлов посвящено достаточно большое число работ [1-9]. Многие исследователи утверждают, что механизмы сглаживания поверхности (химическое шлифование) и глянцеваания имеют различную природу. Сглаживание поверхности связывают с наличием у поверхности металла вязкого диффузионного слоя. Вследствие этого, из-за меньшей толщины вязкого слоя у выступов они подвергаются первоочередному растворению. Глянцевание объясняют попеременным уменьшением и утолщением поверхностных оксидных слоев.

Авторами [10,11] показано, что при химическом растворении металлов между химически однородными или неоднородными поверхностями из-за различия электрохимических потенциалов возможно протекание локальных токов. Однако в этих работах не рассматривается влияние диффузионных ограничений на величину и направление ЭДС, возникающей между геометрически неоднородными поверхностями.

Так как химическое полирование протекает с диффузионными ограничениями, то вследствие разности концентраций электролита у различных участков поверхности (микро- и макровыступов и впадин), ускоряющее или тормозящее действие на скорость окислительно-восстановительных процессов может оказывать протекание локальных токов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Измерения потенциалов медного электрода проводили в двухэлектродной ячейке из полиэтилена на экспериментальной установке, состоящей из потенциостата ПИ-50-1, двигателя, обеспечивающего вращение дискового электрода, и электронного счетчика числа оборотов. В качестве рабочего электрода использовали медный дисковый электрод. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. Измеренные значения электродных потенциалов медных электродов пересчитывали относительно стандартного водородного электрода.

С целью изучения влияния локальных токов на сглаживание поверхности проводилось моделирование процессов растворения меди в фосфорнокислых растворах химического полирования, содержащих фосфорную кислоту и азотнокислый аммоний. Для этой цели использовалась ячейка, в которую помещали два дисковых электрода, выполненных из меди марки М1 (рис. 1). Оба электрода запрессованы во фторопластовую оболочку, причем один из них запрессован заподлицо, а второй – заглублен на 2 мм. Площадь каждого электрода 0,126 см². Расположение электродов в ячейке: заглубленный электрод – горизонтально; электрод, запрессованный заподлицо – вертикально, с рабочей поверхностью, обращенной вниз (он же являлся вращающимся дисковым электродом), либо горизонтально – параллельно

заглубленному электроду на расстоянии между центрами электродов 15 мм. Измерение разности потенциалов и токов короткого замыкания проводили с помощью комбинированного цифрового прибора Ц301-1. При измерении разности потенциалов и токов короткого замыкания погрешность составляла $\pm 0,5$ мВ и $\pm 0,1$ мА/см² соответственно. При определении разности потенциалов, возникающей между медными электродами, к минусовой клемме прибора подключали заглубленный электрод, а к плюсовой клемме – электрод запрессованный заподлицо. Данная модель позволяет искусственно увеличить толщину вязкого диффузионного слоя, используя заглубленный электрод, или уменьшить его посредством вращения электрода, запрессованного заподлицо. Такой подход дает возможность судить о влиянии толщины диффузионного слоя на потенциалы различных участков поверхности, а также на протекание локальных токов между ними.

Исследования проводили в растворах фосфорной кислоты марки «х.ч.» различной концентрации, содержащих постоянную концентрацию аммония азотнокислого – 2,5 моль/л. Необходимая концентрация растворов достигалась путем разбавления фосфорной кислоты дистиллированной водой.

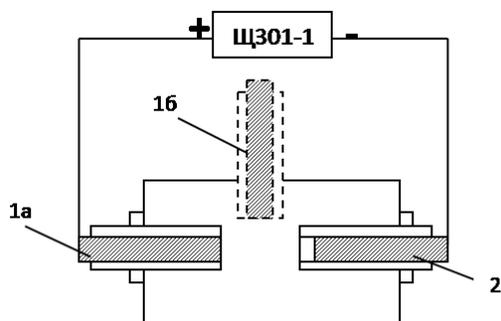


Рис. 1. Ячейка для моделирования процесса химического полирования: 1а и 1б – электрод, запрессованный заподлицо, расположенный в ячейке горизонтально (1а) и вертикально (1б); 2 – заглубленный электрод

Fig. 1. Cell for the simulating the chemical polishing: 1a and 1b - electrode, pressed flush, located in the cell horizontally (1a) and vertically (1b), 2 - buried electrode

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При химическом растворении меди в фосфорнокислом растворе, содержащем нитрат аммония, скорость ее растворения и стационарный потенциал заметно зависят от гидродинамических условий (рис. 2). Такого рода зависимости коррозионного потенциала и скорости растворения характерны для процессов коррозии, осложненных диффузией продуктов растворения от поверхности электрода в объем раствора. Однако при со-

держании воды в растворе 12 и 25% увеличение частоты вращения медного дискового электрода приводит к росту скорости растворения, а в растворах, содержащих 50% воды – к снижению. Причиной этого явления является изменение природы лимитирующей стадии сопряженного процесса.

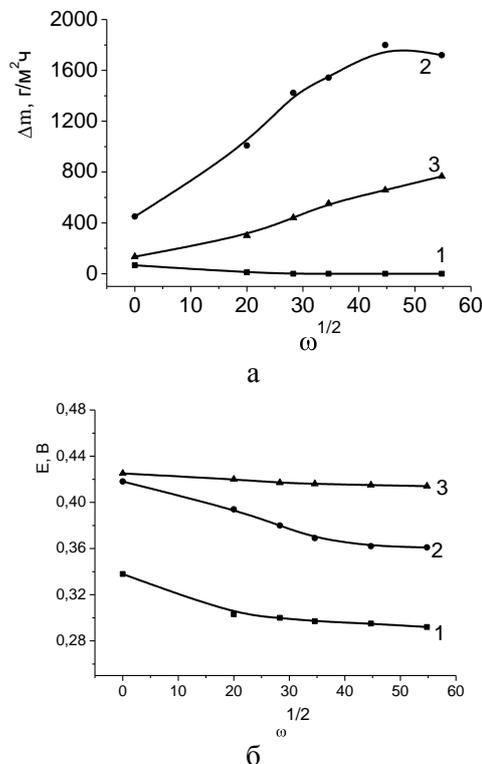


Рис. 2. Зависимость убыли массы (а) и потенциала дискового медного электрода (б) от частоты вращения (ω) в растворах, содержащих фосфорную кислоту, 2,5М NH_4NO_3 и различное количество воды, %: 1 - 50; 2 - 25; 3 - 12. $T=298$ К

Fig. 2. The dependence of weight loss (a) and the potential of the copper electrode disk (б) on the rotational frequency (ω) in the solutions containing phosphoric acid, 2.5 M NH_4NO_3 and different amounts of water, % 1 - 50 2 - 25 3 - 12. $T = 298$ K

В растворах с содержанием воды 50% лимитирующей стадией коррозионного процесса являются катодные реакции, способствующие образованию азотистой кислоты. В кислых разбавленных растворах скорость восстановления нитрат-ионов, в основном, определяется скоростью образования и разрушения азотистой кислоты [10,12,13]. Следовательно, чем выше скорость отвода HNO_2 от поверхности электрода, тем ниже скорость катодных реакций. Поэтому при уменьшении диффузионных ограничений потенциал коррозии смещается в сторону более отрицательных значений.

В более концентрированных по кислоте растворах, содержащих 25 и 12% воды, следует учитывать влияние воды на анодное растворение меди в фосфорной кислоте. Авторами [14,15] по-

казано, что при низком содержании воды могут возникать диффузионные ограничения, связанные с замедленным подводом молекул воды, необходимых для сольватации продуктов анодного растворения, к поверхности металла. Таким образом, формирование приэлектродного слоя раствора, насыщенного продуктами растворения меди, препятствует подводу к поверхности металла не только молекул воды, но и нитрат-ионов. Эти эффекты обуславливают торможение как анодных, так и катодных реакций сопряженного процесса. Поэтому при повышении частоты вращения медного дискового электрода ускорение массообменных процессов у поверхности приводит к росту скорости растворения.

Поскольку растворение меди происходит с диффузионными ограничениями, то из-за различий концентраций, как продуктов коррозии, так и исходных компонентов раствора, на неоднородных участках поверхности – углублениях и выступах – могут отличаться потенциалы. В зависимости от величины и направления ЭДС между ними процесс растворения выступов может ускоряться или замедляться благодаря протеканию локального тока.

Для определения возможности возникновения ЭДС диффузии использовали двухэлектродную ячейку (рис. 1). При растворении меди происходит интенсивное газовыделение и поверхность электродов периодически экранируется крупными пузырьками газа, что приводит к достаточно большому разбросу значений ЭДС и токов короткого замыкания. Поэтому измерения проводили в интервале времени от 0 до 5 мин с регистрацией значений каждые 20 сек. В табл. 1 представлены максимальные и минимальные значения потенциалов (E) медного электрода, запрессованного заподлицо, относительно потенциала заглубленного электрода и токи короткого замыкания между ними.

В растворе с содержанием воды 50% потенциал медного электрода, запрессованного заподлицо, отрицательнее потенциала заглубленного электрода (табл.1). В случае короткого замыкания, благодаря возникновению ЭДС диффузии, между ними начинает протекать электрический ток. При этом заглубленный электрод является анодом, а запрессованный заподлицо – катодом. Из этого следует, что в растворах с высоким содержанием воды (50%) на поверхности с более интенсивными массообменными процессами за счет протекания локального тока скорость растворения будет повышаться, а на заглубленном электроде будут ускоряться процессы восстановления.

Таблица 1

Потенциалы (E) медного электрода, запрессованного заподлицо, относительно заглубленного электрода и токов короткого замыкания между ними (горизонтальное расположение электродов в ячейке (рис. 1)) в растворах с различным соотношением фосфорной кислоты и воды и постоянной концентрацией NH_4NO_3 - 2,5 моль/л. T=298 К

Table 1. Potentials (E) of the copper electrode pressed flush relatively to the buried electrode and the short circuit currents between them (horizontal arrangement of the electrodes in the cell (Fig. 1)) in solutions with different ratio of phosphoric acid and water, and a constant concentration of NH_4NO_3 – 2.5 mol / liter. T = 298 K

| Содержание воды, % | E, мВ | Плотность тока короткого замыкания, mA/cm^2 |
|--------------------|-------------|---|
| 50 | -1,0 ÷ -4,0 | 0,10 ÷ 0,41 |
| 25 | +2,8 ÷ +3,8 | 0,25 ÷ 0,35 |
| 12 | +3,2 ÷ +5,9 | 0,24 ÷ 0,40 |

Таблица 2

Потенциалы (E) медного электрода, запрессованного заподлицо, относительно заглубленного электрода и токов короткого замыкания между ними (вертикальное расположение электрода (1б) запрессованного заподлицо в ячейке (рис. 1)) в растворах с различным соотношением фосфорной кислоты и воды и постоянной концентрацией NH_4NO_3 - 2,5 моль/л. T=298 К

Table 2. Potentials (E) of the copper electrode pressed flush relatively to the buried electrode and the short circuit currents between them (the vertical position of the electrode (1б) pressed flush in the cell (Fig. 1)) in solutions with different ratio of phosphoric acid and water, and a constant concentration of NH_4NO_3 - 2.5 mol / l. T = 298 K

| Содержание воды, % | E, мВ | Плотность тока короткого замыкания (локальный ток), mA/cm^2 |
|--------------------|--------------|---|
| 50 | +1,8 ÷ +14,0 | 0,12 ÷ 0,71 |
| 25 | +1,8 ÷ +5,8 | 0,10 ÷ 0,45 |
| 12 | -1,2 ÷ -8,4 | 0,00 ÷ 0,19 |

При снижении содержания воды до 25 и 12% в растворе происходит изменение полярности электродов. Потенциал электрода, запрессованного заподлицо, становится положительнее потенциала заглубленного электрода. Вследствие этого, при коротком замыкании за счет ЭДС диффузии и протекания локального тока, на заглубленном электроде будут ускоряться процессы окисления, а на электроде с более интенсивными массообменными процессами – процессы восстановления.

Таким образом, если рассматривать реальную систему, то при данных условиях, в фосфорнокислом растворе при содержании воды 50% протекание локального тока может способствовать ускорению растворения выступов, и, следо-

вательно, сглаживанию поверхности. При содержании воды 25 и 12% может повышаться скорость растворения заглоблений, и происходить растравливание.

Однако, при расположении медного электрода, запрессованного заподлицо в ячейке вертикально, рабочей поверхностью вниз, происходит изменение полярности электродов (табл. 2).

В этом случае, в растворе с содержанием воды 50% при коротком замыкании заглобленный электрод является анодом, а запрессованный заподлицо – катодом. При содержании воды 12% потенциал электрода, запрессованного заподлицо, становится отрицательнее потенциала заглобленного электрода. Такое явление, вероятно, связано с массообменными процессами. По-видимому, наибольшая толщина диффузионного слоя и концентрация продуктов растворения имеет место у электрода, запрессованного заподлицо, расположенного в ячейке вертикально, а наименьшая толщина слоя у этого же электрода, но расположенного в ячейке горизонтально.

С целью изучения влияния разности толщин диффузионных слоев на величину и направление ЭДС диффузии и токов короткого замыкания, использовали вращающийся дисковый электрод (ВДЭ). В качестве ВДЭ выступал медный электрод, запрессованный заподлицо (в ячейке располагался вертикально, рабочей поверхностью вниз (рис. 1)).

Из рис. 3 следует, что повышение частоты вращения дискового электрода приводит к росту разности потенциалов между заглобленным электродом и электродом, запрессованным заподлицо. Наибольшее изменение ЭДС и токов короткого замыкания при изменении частоты вращения дискового электрода наблюдается в растворе с содержанием воды 25%. Следовательно, при данных условиях, повышение разности концентраций продуктов растворения у двух электродов может способствовать увеличению скорости растворения участков поверхности с более интенсивными массообменными процессами.

На основании измерений ЭДС и токов короткого замыкания были рассчитаны сопротивления двухэлектродной ячейки (рис. 1) с различным содержанием воды по формуле: $R = E/j \cdot l$, где R – сопротивление двухэлектродной ячейки, Ом·см; E – разность потенциалов между электродом, запрессованным заподлицо, и заглобленным электродом, В; j – плотность тока, А/см²; l – расстояния между центрами электродов, см. Сопротивление прибора при измерениях токов короткого замыкания не учитывалось. Из рис. 3 видно, что токи короткого замыкания и разность потенциалов

линейно изменяются при повышении частоты вращения дискового электрода, запрессованного заподлицо. Без вращения или при низких частотах вращения дискового электрода диапазон изменений во времени разности потенциалов и токов короткого замыкания весьма велик (табл.1). Поэтому в табл. 3 приведены рассчитанные удельные сопротивления для диапазона частот вращения электрода от 400 до 3000 об/мин. В этом случае диапазон колебаний токов короткого замыкания и разности потенциалов был незначительный.

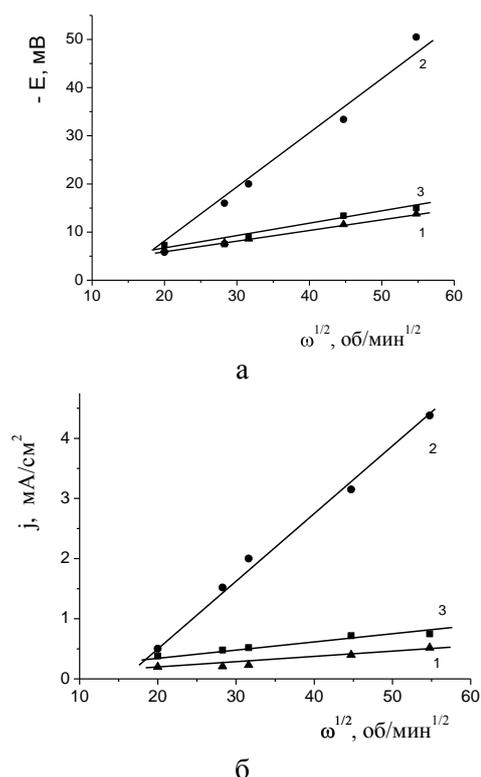


Рис. 3. Зависимость потенциалов (E) медного электрода, запрессованного заподлицо (вертикальное расположение (рис.1)), относительно заглобленного электрода (а) и токов короткого замыкания между ними (б) от частоты вращения (ω) электрода, запрессованного заподлицо, в растворах с различным соотношением фосфорной кислоты и воды и постоянной концентрацией NH_4NO_3 - 2,5 моль/л. Содержание воды, %: 1 - 12; 2 - 25; 3 - 50. $T = 298 \text{ K}$

Fig. 3. The dependence of potentials (E) of the copper electrode, pressed flush (vertical layout (Fig. 1)), with respect to the buried electrode (a) and short circuit currents between them (б) on the rotational frequency (ω) of the electrode, pressed flush in solutions with different ratio of phosphoric acid and water, and a constant concentration of NH_4NO_3 - 2.5 mol / l. Water content, % 1 - 12; 2 - 25; 3 - 50. $T = 298 \text{ K}$

Значения удельных сопротивлений системы двухэлектродной ячейки (табл. 3) удовлетворительно согласуются с данными по удельной электропроводности раствора, приведенными в работе [1]. Из этого следует, что сопротивление локальному току, в основном, определяется удельным сопротивлением раствора.

Таблица 3

Удельное сопротивление двухэлектродной ячейки (рис. 1) R для растворов с различным соотношением фосфорной кислоты и воды и постоянной концентрации $\text{NH}_4\text{NO}_3 - 2,5$ моль/л

Table 3. The resistivity of a two-electrode cell (Fig. 1) R for the solutions with different ratio of phosphoric acid and water, and a constant concentration of $\text{NH}_4\text{NO}_3 - 2.5$ mol/l

| R, Ом·см | Содержание воды в растворе, % | | |
|----------|-------------------------------|-----|------|
| | 50 | 25 | 12 |
| | 12±2 | 8±2 | 21±3 |

Таким образом, скорость массообменных процессов и толщина вязкого приэлектродного слоя, формирующегося у поверхности электродов при химическом растворении меди, оказывает большое влияние на потенциалы отдельных участков поверхности и величины локальных токов. В фосфорнокислых растворах, содержащих 2,5 моль/л нитрата аммония, при низком содержании воды (12 или 25%), в зависимости от интенсивности массообменных процессов, благодаря протеканию локальных токов может иметь место повышение скорости растворения либо выступов, либо заглоблений. При содержании воды 50% процесс окисления меди протекает преимущественно на участках поверхности, вблизи которых выше концентрация азотистой кислоты, что обеспечивает преимущественное растворение микровыступов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **ЩигOLEV П.В.** Электролитическое и химическое полирование металлов. М.: Академия наук СССР. 1959. 189 с.; **Shchigolev P.V.** The electrolytic and chemical polishing of metals. M.: Academiya Nauk USSR. 1959. 183 p. (in Russian).
2. **Липкин Я.Н., Бершадская Т.М.** Химическое полирование металлов. М.: Машиностроение. 1988. 112 с.; **Lipkin Ya.N., Bershadskaaya T.M.** Metal chemical polishing. M.: Mashinostroenie. 1988. 112 p. (in Russian).
3. **Гриликес С.Я.** Электрохимическое и химическое полирование: Теория и практика. Влияние на свойства металлов. 2-е изд., перераб. и доп. Л.: Машиностроение. 1987. 232 с.; **Grilikhes S.Ya.** Electrochemical and chemical polishing: Theory and Practice. Influence on the properties of metals.. L.: Mashinostroenie. 1987. 232 p. (in Russian).
4. **Вдовенко И.Д., Вакуленко Л.И., Козловская Н.А., Шеденко Л.И.** // ЖПХ. 1983. Т. 56. Вып. 1. С. 189-193; **Vdovenko I.D., Vakulenko L.I., Kozlovskaya N.A., Shedenko L.I.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1983. V. 56. N 1. P. 189-193 (in Russian).
5. **Вакуленко Л.И., Козловская Н.А., Шеденко Л.И., Вдовенко И.Д.** // Укр. хим. журн. 1981. Т. 47. № 11. С. 1212-1213; **Vakulenko L.I., Kozlovskaya N.A., Shedenko L.I., Vdovenko I.D.** // Ukr. Khim. Zhurn. 1981. V. 47. N 11. P. 1212-1213 (in Russian).
6. **Балмасов А.В., Донцов М.Г., Семенова Н.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 1. С. 96-98; **Balmasov A.V., Dontsov M.G., Semenova N.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 1. P. 96-98 (in Russian).
7. **Балмасов А.В., Донцов М.Г., Семенова Н.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 12. С. 54-58; **Balmasov A.V., Dontsov M.G., Semenova N.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 12. P. 54-58 (in Russian).
8. **Догадкина Е.В., Донцов М.Г., Парфенюк В.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 65-68; **Dogadkina E.V., Dontsov M.G., Parfenyuk V.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 3. P. 65-68 (in Russian).
9. **Догадкина Е.В., Донцов М.Г., Парфенюк В.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 4. С. 72-75; **Dogadkina E.V., Dontsov M.G., Parfenyuk V.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 4. P. 72-75 (in Russian).
10. **Феттер К.** Электрохимическая кинетика. М.: Химия. 1967. 856 с.; **Fetter K.** Electrochemical Kinetics. M.: Khimiya. 1967. 856 p. (in Russian).
11. **Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А.** Электрохимия. 2е изд., испр. и перераб. М.: Химия. КолосС. 2006. 672 с.; **Damaskin B.B., Petriy O.A., Tsirlina G.A.** Electrochem. M.: Khimiya. KolosS. 2006. 672 p. (in Russian).
12. **Миролюбов Е.П.** // ЖПХ. 1962. Т. 35. С. 132-138; **Mirolyubov E.P.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1962. V. 35. P. 132-138 (in Russian).
13. **Алексеева Н.И., Зытнер Я.Д., Никольский В.А.** // ЖПХ. 1970. № 11. С. 2463-2467; **Alekseeva N.I., Zytner Ya.D., Nikol'skiy V.A.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 1970. N 11. P. 2463-2467 (in Russian).
14. **Vidal R., West A.C.** // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. N 8. P. 2682-2689.
15. **Vidal R., West A.C.** // J. Electrochem. Soc. 1995. V. 142. N 8. P. 2689-2694.

Кафедра технологии электрохимических производств,
кафедра электротехники

С.В. Федосов*, М.О. Баканов**, А.В. Волков***, А.И. Сокольский*, Ю.А. Щепочкина*

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ДИНАМИКИ ПРОЦЕССА ПОРООБРАЗОВАНИЯ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ ПЕНОСТЕКЛЬНОЙ ШИХТЫ

(*Ивановский государственный политехнический университет,

**Ивановский институт ГПС МЧС России,

***Ивановский государственный университет)

e-mail: mask-13@mail.ru

Рассмотрены процессы формирования пористой структуры в пеностекле, предложена математическая модель, описывающая механизм формирования пор в расплаве пеностекляной шихты при термической обработке, описывающая динамику процесса порообразования, учитывающая рост радиуса и объема пор.

Ключевые слова: пеностекло, шихта, пористость

Рациональный режим термической обработки является одним из важнейших этапов в технологии производства пеностекла, т.к. в зависимости от выбранного режима можно получить пеностекло с широким диапазоном свойств [1].

Для научно-обоснованного исследования свойств и структуры пеностекла на различных стадиях его получения необходимо достаточно полно знать механизм формирования исходной системы, из которой в результате постепенного накопления газообразных продуктов при увеличении температуры формируется оптимальная пористая структура пеностекла [2]. При разработке температурной кривой вспенивания необходимо учитывать взаимосвязь между физическим состоянием пеностекляной шихты на каждом технологическом этапе и динамикой изменения ее теплофизических свойств. Исходя из этого, считаем целесообразным более детально изучить физические процессы, обуславливающие, при дальнейшей термической обработке пеностекляной шихты, формирование оптимальной пористой структуры пеностекла.

Перед описанием модели необходимо рассмотреть особенности формирования пористой структуры в пеностекле. В процессе пенообразования пеностекла вся масса представляет пластическую систему с чрезвычайно высокой вязкостью, в которой равномерно распределен газообразователь, выделяющий газ и создающий устойчивую равномерную пену стекла. Механизм образования пены в производстве пеностекла до известной степени аналогичен механизму образования пены в высоковязких жидкостях [6, 8].

Под пеной обычно подразумевают дисперсную систему различной устойчивости с развитой поверхностью раздела жидкость - газ, обра-

зующейся при пропускании газа через жидкость при ее кипячении или встряхивании. Пена до застывания является неустойчивой системой, стремящейся уменьшить до минимума поверхность раздела, т.е. поверхность пленок пены [3,4]. При образовании пены основное значение имеют определенная вязкость и поверхностное напряжение на границе жидкость – газ. Вязкость должна противодействовать разрыву пленки, а низкое поверхностное натяжение – способствовать уменьшению ее толщины.

Для жидкостей, способных вспениваться, различают два вида вязкости:

- внутренняя вязкость или внутренне трение;
- поверхностная вязкость, которая тормозит движение вещества на поверхности раздела жидкость – газ.

В процессе пенообразования проявляются роль поверхностной вязкости и поверхностное сопротивление сдвигу. Молекулы на поверхности раздела так тесно прижаты друг к другу с боков, что поверхность, образованная ими, может быть названа жесткой [6].

Устойчивость порам и всей системе в целом придают отдельные твердые частицы. Необходимым условием для образования устойчивой пены являются также определенный градиент концентрации в поверхностном слое и положительная или отрицательная адсорбция на границе раздела жидкость – газ [7].

Устойчивость пены, в которой содержатся твердые частицы, зависит от концентрации газообразователя, сродства между газообразователем, аморфно-твердой фазой и ее дисперсностью. Оптимальная дисперсность газообразователя в наиболее устойчивых пенах находится между коллоидной дисперсностью и дисперсностью грубых суспензий [6,8].

При термической обработке пеностекольной шихты в интервале температур, близких к началу размягчения стекла, сначала расплавляются поверхностные слои крупинки. Внутренние слои этих крупинки остаются еще аморфно-твердыми. При дальнейшем подъеме температур, когда начинает проявляться действие газообразователя в результате диссоциации или сгорания, вся система увеличивается в объеме – вспенивается.

Основными факторами, обеспечивающими устойчивость пены до полного застывания пеностекла, являются [5]:

- вязкость стекла;
- поверхностное натяжение;
- парциальное давление, развиваемое газообразователем.

Вначале сформулируем некоторую физическую модель процесса формирования пористой структуры в возможных ее стадиях или фазах.

В результате исследований закономерностей процессов, протекающих при термической обработке пеностекольной шихты, в качестве модели, описывающей механизм формирования пор в расплаве пеностекольной шихты, нами предлагаются следующие положения:

1. Смесь пеностекольной шихты и газообразователя до нагрева в печи можно представить как структуру, в которой порами являются промежутки, незаполненные измельченным стеклом (рис. 1). Внутренняя поверхность каждого такого пространства покрыта газообразователем. Пористость данной структуры можно менять различными технологическими операциями, например, виброуплотнением. Однако в этом случае пористость низкотемпературного материала будет «игольчатоподобной» вследствие таковой формы самих осколков стекла.

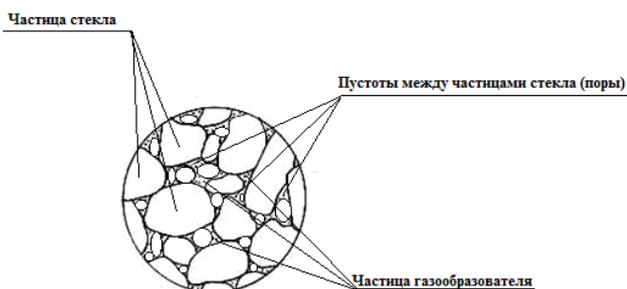


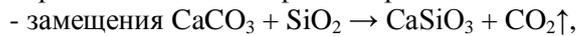
Рис. 1. Модель материала до термической обработки
Fig. 1. Model of the material before heat treatment

2. Находясь в печи, по мере плавления шихты эти промежутки (поры) сужаются, затем становятся меньше и более сферичными.

3. При повышении температуры газообразователь начинает разлагаться (выделение углекис-

лого газа). Причем все испарения осуществляются с поверхности поры. Разложение карбоната кальция происходит по следующему механизму:

образование газовой фазы по реакциям:



которая идет от 600°C;



которая начинается при температурах 795...900°C [2,3].

4. Под влиянием давления газа на стенки пор, последние расширяются, создавая пористую структуру в материале.

5. Заканчивается этот процесс на том этапе (по времени), когда размеры пор создадут нужную по теплофизическим характеристикам (например, по теплопроводности полученного материала) структуру или когда произойдет полное разложение мела. Поэтому технические условия выдержки материала в печи должны учитывать изложенные выше моменты.

Изучим эти положения, разбив время процесса на этапы.

Рассмотрим вопрос о времени, необходимом для процесса размягчения пеностекольной шихты и газообразователя до температуры, при которой начинается разложение газообразователя.

Время нагрева измельченного стекла до температуры порядка 950°C [4, 18, 19] обозначим τ_1 .

Здесь важными теплофизическими параметрами будут коэффициенты теплопроводности стекла и воздуха, который заполняет промежутки между частицами стекла, и имеет более низкую теплопроводность, чем у стекла. Поэтому теплопроводность, в целом, такой смеси будет ниже, чем у стекла. В зависимости от технических условий формирования пеностекольной шихты в форме эти соотношения могут меняться, и значительно. Если на этом этапе условия заполнения формы шихтой не менялись (постоянна дисперсность стекла, заполненность его в форме и т.п.), то можно считать исходную низкотемпературную пористую структуру постоянной и характеризуемой неким средним (по температуре) коэффициентом температуропроводности. Коэффициент температуропроводности a определяет скорость распределения и выравнивание температур по всему объему материала, его размерность: $[a] = \text{m}^2/\text{с}$. Поскольку тепло охватывает форму со всех сторон, то время, необходимое для выравнивания температуры по объему, можно оценить из соображений размерности:

$$\tau \approx \frac{R^2}{a}, \quad (1)$$

где R – характерный масштаб длины в объеме формы.

Он равен половине ребра кубической формы размерами: $5 \times 5 \times 5$ см, т.е. 2,5 см. Следует отметить, что количество работ, посвященных моделированию и нахождению различных зависимостей теплофизических характеристик пористых структур достаточно много [9,10,11,20], однако, результаты моделирования отличаются на десятки процентов от истинных результатов измерений. Моделирование и исследование их теплофизических характеристик должны учитывать главную особенность этой структуры, подмеченной еще Мандельбротом [12], - их фрактальность, что не входило в задачи настоящей работы. Мы лишь можем констатировать, что время процесса разогревания в объеме формы может определяться формулой (1).

Численное значение коэффициента температуропроводности чистого стекла a в области температур, близких к исследуемым ($T \approx 900-1000^\circ\text{C}$), приводимое в различных источниках [10,11,13,14], составляет $4 \cdot 10^{-7} \div 5 \cdot 10^{-7} \text{ м}^2/\text{с}$. Однако с учетом того, что в шихте измельченное стекло, величина температуропроводности падает примерно на 30% и составляет $a \approx 2,5 \cdot 10^{-7} \div 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ (м}^2/\text{с)}$.

В этом случае расчетное время первого этапа процесса τ по формуле (1) составляет 30 – 40 мин [4].

Безусловно, этот параметр будет варьироваться в зависимости от условий формирования шихты в форме, но для этого необходимо провести более детальные исследования. Главное, что время, подобранное нами в качестве оценки времени первого этапа процесса, вполне оправдано и соответствует формуле (1).

Некоторые теплофизические характеристики стекла в диапазоне температур $900 \leq T \leq 1000^\circ\text{C}$: $\rho \approx 2,5 \cdot 10^3 \text{ (кг/м}^3)$ – плотность расплава стекла, $10^3 \leq \eta \leq 10^7 \text{ (Па}\cdot\text{с)}$ – динамическая вязкость расплавленного стекла, $a \approx 2,5 \cdot 10^{-7} \div 3,5 \cdot 10^{-7} \text{ (м}^2/\text{с)}$ – коэффициент температуропроводности стекла, поверхностное натяжение $\sigma \approx 0,22 \text{ (Н/м)}$ [13,15].

На первом этапе мы получили достаточно однородный расплав стекла и достигли температуры, необходимой для запуска в действие механизма активного выделения углекислого газа мелом (газообразователем), осевшим на стенки пор, которые к этому времени приобрели более сферические формы очень малых размеров [16].

Формально, необходимо изучить процесс формирования единичного пузырька в расплаве шихты. Остальные поры (в среднем по объему) будут развиваться аналогично. Время этого этапа τ_2 определяется временем формирования поры до определенного размера R .

В дальнейшем, источники газовой выделения с поверхностей сфер для простоты будем называть «источниками».

Будем считать, что смесь шихты с газообразователем однородна по составу, пусть также в расплаве пеностекольной шихты эти источники распределены равномерно по объему и имеют одинаковую и постоянную интенсивность j , под которой будем понимать скорость производства массы газа в единицу времени:

$$j = \frac{dm}{dt}, \quad (2)$$

Таким образом, суммарное время первых двух процессов имеет простой вид:

$$t = \tau_1 + \tau_2, \quad (3)$$

Рассмотрим вторую стадию более подробно. Ее рассмотрение представляет собой построение модели роста единичной поры в пространстве пеностекольной шихты.

Существуют различные модели, описывающие тепловые процессы, происходящие внутри шихты. Одной из таких является модель нагрева шихты Китайгородского И.И. [2], а также модернизированная модель Городова Р.В. [13,15], учитывающая степень черноты нагревающейся пеностекольной шихты. Однако, обе эти модели не учитывают такой параметр, как пористость конечного материала и зависимость размера образованных пузырьков от времени нагрева. Нами предложена модель, позволяющая учесть этот параметр.

На рис. 2 изображена пора с поверхностным (на поверхности поры) источником углекислого газа. Окружающее пространство – пеностекольная шихта. Другие поры тоже растут, но они находятся далеко друг от друга и будем считать, что не взаимодействуют между собой.

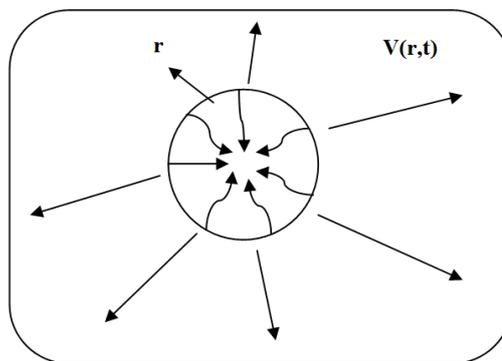


Рис. 2. Единичная пора с радиальным полем скоростей течения расплава вокруг него (стрелками с поверхности пузырька показаны направления выброса газа)

Fig. 2. Single pore with a radial velocity field of melt flow around it (the direction of gas emission from bubble surface is shown with the arrows)

Введем функцию роста радиуса поры со временем – $R(t)$. Наша задача состоит в том, чтобы попытаться найти этот закон.

Введем параметр источника – его интенсивность j , в соответствии с формулой (2). Расплавление пеностеклольной шихты будем характеризовать плотностью ρ и коэффициентом динамической вязкости μ (или коэффициентом кинематической вязкости $\nu = \mu/\rho$).

Запишем уравнения движения вязкой несжимаемой жидкости (Навье-Стокса) и уравнение неразрывности в сферических координатах [16], принимая во внимание, что скорость движения жидкости v вокруг пузырька имеет только радиальную составляющую, и вследствие сферической симметрии зависит только от r – расстояния от центра пузырька и t – времени процесса $v = v(r, t)$, получим:

$$\frac{\partial v}{\partial t} + v \frac{\partial v}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial v}{\partial r} \right), \quad (4)$$

Уравнение неразрывности:

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 v) = 0, \quad (5)$$

Уравнение (5) интегрируется:

$$r^2 v = F(t), \quad (6)$$

где $F(t)$ – произвольная функция времени.

Подставив (6) в (4) вместо $\frac{\partial v}{\partial t}$, имеем:

$$\frac{F'}{r^2} + v \frac{\partial v}{\partial r} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial p}{\partial r} + \nu \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial v}{\partial r} \right) \quad (7)$$

Интегрируем уравнение (7) по r от ∞ до поверхности пузырька с радиусом $R(t)$:

$$\int_{\infty}^R \frac{F'}{r^2} dr + \int_{\infty}^R v \frac{\partial v}{\partial r} dr = -\frac{1}{\rho} \int_{\infty}^R \frac{\partial p}{\partial r} dr + \nu \int_{\infty}^R \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial v}{\partial r} \right) dr \quad (8)$$

Граничные условия.

Обозначим на поверхности поры скорость движения его границы – $V(R)$, давление на поверхности – $P(t)$, на бесконечности: давление равно атмосферному – P_0 , скорость движения расплава шихты равна 0.

Интегрируя первые три слагаемых уравнения (8) с учетом граничных условий, получим:

$$-\frac{F'}{R} + \frac{V^2}{2} = -\frac{1}{\rho} (P - P_0) + \nu \int_{\infty}^R \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial v}{\partial r} \right) dr \quad (9)$$

Последний интеграл в (9) берем по частям:

$$\int_{\infty}^R \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial v}{\partial r} \right) dr = \frac{dV(R)}{dR} + 2 \int_{\infty}^R \frac{1}{r} dv \quad (10)$$

В уравнении (10) интеграл берем также по частям:

$$\int_{\infty}^R \frac{1}{r} dv = \frac{1}{R} V(R) + \int_{\infty}^R \frac{v}{r^2} dr \quad (11)$$

Подставив в (11) уравнение (6) вместо v , получим:

$$\int_{\infty}^R \frac{1}{r} dv = \frac{1}{R} V(R) + F(t) \int_{\infty}^R \frac{1}{r^4} dr = \frac{V(R)}{R} - \frac{F(t)}{R^3} \quad (12)$$

С учетом (12), уравнение (10) приводится к виду:

$$\int_{\infty}^R \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial v}{\partial r} \right) dr = \frac{dV(R)}{dR} + \frac{V(R)}{R} - \frac{F(t)}{R^3}, \quad (13)$$

Следовательно (9) будет проинтегрировано:

$$-\frac{F'}{R} + \frac{V^2}{2} = -\frac{1}{\rho} (P - P_0) + \nu \left[\frac{dV}{dR} + \frac{V}{R} - \frac{F}{R^3} \right] \quad (14)$$

Уравнение (6) на поверхности пузырька имеет вид:

$$R^2(t)V(t) = F(t) \quad (15)$$

Принимая во внимание, что $V = \frac{dR}{dt}$, уравнение (14) для функции $R(t)$ преобразуется к виду:

$$-\frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 - R \frac{d^2 R}{dt^2} = \frac{1}{\rho} (P_0 - P) + \nu \left[\frac{1}{\left(\frac{dR}{dt} \right)^2} + \frac{4}{3R} \left(\frac{dR}{dt} \right) \right] \quad (16)$$

Уравнение (16) следует дополнить зависимостью $P(t)$ – давлением на поверхности сферической поры. Кроме положительного давления со стороны газа на поверхность также действует отрицательное Лапласово давление. С учетом этого, искомое давление на границе сферы:

$$P(t) = P_r(t) - \frac{\sigma}{R}, \quad (19)$$

где $P_r(t)$ – давление газовой фазы, σ/R – Лапласово давление (σ – коэффициент поверхностного натяжения расплава пеностеклольной шихты).

Используя модель идеального газа [17], можно найти зависимость давления газа в поре как функцию времени процесса. С учетом того, что давление смеси газов – оставшегося в поре воздуха и действия источника углекислоты равно сумме их парциальных давлений, получим:

$$P_r(t)V(R) = \frac{m_0}{M_1} \tilde{R}T + \frac{m(t)}{M_2} \tilde{R}T, \quad (18)$$

где $V(R) = \frac{4}{3} \pi R^3$ – объем поры, M_1 – молярная масса газа, находящего до начала работы источника (обычно воздух), M_2 – молярная масса источника газа (углекислоты), $\tilde{R} = 8,31 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ – газовая постоянная, T – температура среды, $m(t)$ – масса газа в поре вследствие работы источника (она является функцией времени), m_0 – первоначальная масса газа (воздух, не вышедший на поверхность расплава).

Если считать, что до окончания процесса работы источника, его интенсивность j постоянна, тогда из формулы (2), получим, что $m(t) = jt$.

Уравнение (18), с учетом наших высказанных выше предположений, примет вид:

$$P_r(t) = \frac{m_0}{\frac{4}{3}\pi R^3 M_1} \tilde{R}T + \frac{m(t)}{\frac{4}{3}\pi R^3 M_2} \tilde{R}T = \frac{\beta' + \alpha't}{R^3}, \quad (19)$$

где введены обозначения:

$$\alpha' = \frac{j\tilde{R}T}{\frac{4}{3}\pi M_1} \quad \beta' = \frac{m_0\tilde{R}T}{\frac{4}{3}\pi M_1}$$

Их физический смысл понятен: поскольку коэффициент $[\alpha'] = Дж/с$ содержит интенсивность источника, его молярную массу и температуру среды, он может быть назван активностью источника, а в коэффициент $[\beta'] = Дж$ включена начальная масса газа, в основном воздуха, - это можно назвать коэффициентом начальных условий процесса роста поры.

С учетом (19) уравнение (17) будет иметь вид:

$$P \ll \frac{\beta' + \alpha't}{R^3} - \frac{\sigma}{R}, \quad (20)$$

Подставив (20) в уравнение (16), получим:

$$-\frac{3}{2} \left(\frac{dR}{dt} \right)^2 - R t \frac{d^2 R}{dt^2} = \frac{1}{\rho} \left(P_0 + \frac{\sigma}{R} \right) - \frac{1}{\rho} \cdot \frac{\beta' + \alpha't}{R^3} + \text{v} \left[\frac{1}{\left(\frac{dR}{dt} \right)} \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{4}{3R} \left(\frac{dR}{dt} \right) \right] \quad (21)$$

Таким образом, модель второй стадии процесса представляет собой нелинейное обыкновенное дифференциальное уравнение для $R(t)$ роста радиуса поры со временем.

Уравнение (21) не подходит ни под один стандартный тип обыкновенных дифференциальных уравнений. С целью установления значимости слагаемых в уравнении процесса были использованы стандартные методы инспекционного анализа. Ясна важность слагаемого $\frac{\beta' + \alpha't}{R^3}$, т.к., в

противном случае, процесс роста поры не происходил. Лапласово давление, по сравнению с атмосферным, мало (на 2-3 порядка), поэтому этим слагаемым можно пренебречь. Кроме того, можно показать, что левая часть уравнения, по сравнению с вязкостным слагаемым правой части, на несколько (9-11) порядков меньше.

Допустим также, что масса воздуха в поре незначительна, по сравнению с массой газа, поставляемого источником. Поскольку вязкость на разных этапах процесса (при медленном нагревании смеси стекла и мела) оказывает разный вклад, мы учтем ее в общем уравнении. С учетом вышесказанного, уравнение (21) будет иметь вид:

$$\left(P_0 - \frac{\alpha't}{R^3} \right) + \mu \left[\frac{1}{\frac{dR}{dt}} \cdot \frac{d^2 R}{dt^2} + \frac{2}{3R} \cdot \frac{dR}{dt} \right] = 0 \quad (22)$$

Переходя к более простым записям операций производных в уравнении (22), получим:

$$R'' + \frac{2(R')^2}{3R} = R' \left(c \cdot \frac{t}{R^3} - b \right), \quad (23)$$

где введены обозначения параметров процесса:

$$c = \frac{\alpha}{\mu}, \quad b = \frac{P_0}{\mu}$$

Для формулировки задачи Коши добавляем начальные условия:

$$t=0: R(0)=R_0=10^{-1}, \quad R'(0)=0 \quad (24)$$

Полученную математическая модель необходимо исследовать при различных значениях допустимых (в условиях эксперимента) параметров c и b .

Однако, если рассмотреть стадию процесса при температурах $T \approx 900-1000^\circ\text{C}$, при которых включаются источники, и при которых вязкость расплава существенно падает, то оценка времени процесса имеет вид:

$$t \approx \frac{P_0}{\alpha'} R^3 \quad (25)$$

Из предложенной математической модели формирования пористой структуры в расплаве стекла и мела можно сделать следующие выводы:

1. Время, необходимое для формирования нужной пористости в расплаве, определяется суммарным временем процессов: временем доведения шихты до определенной температуры, которая запускает механизм газообразования в источниках и временем формирования пор необходимых размеров, при регулировании времени термической обработки пеностеклянной шихты появляется возможность не только формировать необходимую пористость пеностекла, а еще и задавать необходимые теплофизические свойства, например теплопроводность.

2. Управлять процессом роста пузырька поры возможно при изменении вязкости расплава пеностеклянной шихты, используя для этого, например, добавки в пеностеклянную шихту Na_2CO_3 или NaCl .

3. Понижение поверхностного натяжения расплава стекла не влияет на процесс роста поры, т.к. мы установили, что Лапласово давление на 2 порядка уступает давлению атмосферы.

4. Более эффективнее можно управлять процессом роста поры, изменяя давление в печи.

5. На начальной стадии роста поры, когда температура еще не так велика, вязкость играет существенную роль и должна учитываться при описании модели.

6. На стадии температур интенсивного включения источника, когда вязкость расплава падает на порядки, оценка взаимосвязи времени процесса с размером поры определяется формулой (25).

7. На время процесса оказывает влияние функция источника газа, которую мы назвали активностью источника $\alpha' = j\tilde{R}T / \frac{4}{3}\pi M_1$. Теоретически установлен порядок изменения этого параметра: $10^{-7} \leq \alpha' \leq 10^{-6}$ (Дж/с). Увеличение активности источника ведет к пропорциональному уменьшению времени формирования пузырька необходимых размеров.

8. К недостаткам данной модели следует отнести отсутствие в описании взаимодействия пор между собой. Но с технологической точки зрения как раз важно довести расплав до момента, когда пузырьки только начнут влиять друг на друга, так как взаимодействие пузырьков привело бы к появлению другой структуры.

9. Данная модель не рассматривает динамику роста пузырьков в приповерхностном слое материала. Но мы исходим из того, что число поверхностных центров испарения значительно меньше этого числа в объеме.

10. Оптимальный режим выдерживания в печи должен определяться временем стадий двух процессов: нагревание шихты до температур, при которых начинают работать источники, и собственно ростом поры до нужных размеров, создавая необходимое состояние пористости материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шилл Ф. Пеностекло. М.: Стройиздат. 1965. 308 с.;
Shill F. Foam glass. M.: Stroiyizdat. 1965. 308 p. (in Russian).
2. Китайгородский И.И., Кешишян Т.Н. Пеностекло. М.: Промстройизда. 1953. 78 с.;
Kitaiygorodskiy I.I., Keshishyan T.N. Foam glass. M.: Promstroiyizdat. 1953. 78 p. (in Russian).
3. Демидович Б.К. Минск: Наука и техника. 1975. 248 с.;
Demidovich B.K. Minsk: Science and technology. 1975. 248 p. (in Russian).
4. Китайгородский И.И. Технология стекла. М.: Гос. изд-во лит-ры по строительству, архитектуре и строительным материалам. 1961. 621 с.;
Kitaiygorodskiy I.I. Technology of glass. M.: Gos. Izd. Litru po stroitelstvu, arkhitekture i stroitelnyim materialam. 1961. 621 p. (in Russian).
5. Кутателадзе С.С., Накоряков В.Е. Тепломассообмен и волны в газожидкостных системах. Новосибирск: Наука. 1984;
Kutateladze S.S., Nakoryakov V.E. Heat and mass exchange and waves in gas-liquid systems. Novosibirsk: Nauka. 1984 (in Russian).
6. Нигматулин Р.И. Динамика многофазных сред. М.: Наука. 1987. Т. 1, 2.
7. Накоряков В.Е., Покусаев Б.Г., Шрейбер И.Р. Волновая динамика газо- и парожидкостных сред. М.: Энергоатомиздат. 1990.
Nakoryakov V. E., Pokusaev B.G., Shreyber I.R. Wave dynamics of gas - and vapor-liquid media. M.: Energoatomizdat. 1990 (in Russian).
8. Селиванов Н.В. Теплообмен высоковязких жидкостей в емкостях. Астрахань: Изд-во АГТУ. 2001. 231 с.;
Selivanov N.V. Heat exchange of high-viscosity liquids in containers. Astrakhan: Publishing house of the ASTU. 2001. 231 p. (in Russian).
9. Кокоев М.Н. // Строительные материалы. 2004. № 9. С. 42- 43;
Kokoev M.N. // Stroitelnye materialy. 2004. N 9. P. 42 -43 (in Russian).
10. Краев О.А. // Теплоэнергетика. 1956. № 4. С. 15-18;
Kraev O.A. // Teploenergetika. 1956. N 4. P. 15-18 (in Russian).
11. Краев О.А. // Теплоэнергетика. 1958. № 4. С. 81-82;
Kraev O.A. // Teploenergetika. 1958. N 4. C. 81-82 (in Russian).
12. Мандельброт Б. Фрактальная геометрия природы. М.: Институт компьютерных исследований. 2002. 656 с.;
Mandelbrot B. Fractal geometry of nature. M.: Institute of computer science. 2002. 656 p. (in Russian).
13. Городов Р.В. // Изв. Томского политехнического ун-та. 2009. Т. 314. № 4. С. 33-37;
Gorodov R.V. // Izv. Tomskogo Politekhnicheskogo Un-ta. 2009. T. 314. N 4. P. 33-37 (in Russian).
14. Осипов В.А. Экспериментальное исследование процессов теплообмена. М.: Энергия. 1979. 320 с.;
Osipov V.A. Experimental study of heat exchange processes. M.: Energiya. 1979. 320 p. (in Russian).
15. Городов Р.В., Кузьмин А.В. // Современные техника и технологии: Труды XIV Междунар. научно-практ. конф. молодых ученых. г. Томск. 2008. Т. 3. С. 356-359;
Gorodov R.V., Kuzmin A.V. // Modern equipment and technologies: Proceedings of the XIV Intern. Scientific-practical. Proc. Young scientists. Tomsk. 2008. V. 3. P. 356-359 (in Russian).
16. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М.: Наука. 1978. 736 с.;
Loiytsyansky L.G. Mechanics of liquid and gas. M.: Nauka. 1978. 736 p. (in Russian).
17. Коган М.Н. Динамика разжиженного газа. М.: Наука. 1967. 440 с.;
Kogan M.N. Dynamics of liquefied gas. M.: Nauka. 1967. 440 p. (in Russian).
18. Щепочкина Ю.А. // Строительство и реконструкция. Орел: Гос. ун-тет. 2012. № 3 (41). С. 73-77;
Щепочкина Yu.A. // Stroitelstvo i rekonstruktsiya. Orel: State University. 2012. N 3 (41). P. 73-77 (in Russian).
19. Федосов С.В. // Строительство и реконструкция. Орел: Гос. ун-тет. УНПК. 2012. № 6 (44). С. 109-113.
Fedosov S. // Stroitelstvo i rekonstruktsiya. Orel: State University. 2012. N 6 (44). P. 109-113 (in Russian).
20. Ковтунов Д.А. // Тезисы докладов III Всероссийской конференции «Актуальные проблемы прикладной математики и механики». Абрау-Дюрсо. 4-10 сентября 2006 г. Екатеринбург: Изд-во УрО РАН. 2006. С. 58-59.
Kovtunov D.A. // Abstracts of the III All-Russia conference «Actual problems of applied mathematics and mechanics». Abrau-Durso. 4-10 September 2006. Ekaterinburg: Uro RAS. 2006. P. 58-59 (in Russian).

Кафедра строительного материаловедения, специальных технологий и технологических комплексов

О.В. Бабкина, А.В. Алексеенко, А.Л. Немойкина

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОФИЛАМЕНТНОЙ НИТИ И СОПОЛИМЕРА ГЛИКОЛЕВОЙ И МОЛОЧНОЙ КИСЛОТ (PGLA94/6) ЭКСТРУЗИОННЫМ СПОСОБОМ(Национальный исследовательский Томский государственный университет)
e-mail: ckr@mail.tsu.ru*Представлена методика получения сополимера гликолевой и молочной кислот (PGLA с соотношением гликолид/лактид 94/6 масс.%) путем полимеризации его в многозонном экструдере с одновременным получением монофиламентной нити.***Ключевые слова:** биополимер, нить, полигликолидлактид, экструзионная технология

Свойства биополимеров на основе гликолевой и молочной кислот, их температурные характеристики сравнительно близки к полипропилену и поликапроамиду, соответственно процессы получения полилактидных материалов (PLA), а также применяемое оборудование для их переработки в изделия, близки к полипропиленовым [1]. В частности, для волокон обычный технологический процесс включает операции загрузки готового полимера через бункер экструдера в шнековый пресс экструдера, где он расплавляется и перемешивается, а затем формуется стренг, осуществляется термическое вытягивание, термическая обработка (терморелаксация), и последующие текстильные операции, зависящие от ассортимента нитей. В то же время экструдер возможно использовать не только для получения волокон из готового биополимера, но и использовать его в качестве реактора полимеризации, в котором процессы полимеризации происходят в малых объемах [2]. Использование экструзионных технологий для полимеризации и последующего получения монофиламентной нити из сополимеров гликолевой и молочной кислот влечет за собой тщательный подбор многозонного, желательного двухшнекового экструдера, пригодного для получения высокомолекулярного полимера, а также подбор режимов получения полимера. Это обусловлено сложностью синтеза и формования нитей из сополимеров, содержащих, преимущественно, гликолидные цепи, в отличие от полимера на основе молочной кислоты.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использованы гликолид и DL-лактид, полученные из гликолевой и DL-молочной кислоты, соответственно, по методикам [3,4]. В синтезированном гликолиде содержание примесей гликолевой кислоты не превышало $1 \cdot 10^{-3}$ %масс., воды—0,1 %масс. Содержание —COOH групп в мономере составило $4 \cdot 10^{-8}$ г-экв/л. Темпера-

тура плавления гликолида $84,3^\circ\text{C}$. В синтезированном DL-лактиде содержание примесей составило: винная кислота— $3,0 \cdot 10^{-3}$ %масс., молочная кислота— $5 \cdot 10^{-2}$ %масс., вода — 0,1%. Содержание COOH-групп в мономере составило $1 \cdot 10^{-9}$ г-экв/л. Температура плавления DL-лактида 126°C .

В качестве катализатора использовали октоат олова (II) фирмы SigmaAldrich (США), заявленная чистота составляет 95%. Добавление катализатора проведено путем введения его спиртового раствора в смесь мономеров с последующим удалением спирта путем вакуумной сушки смеси при 20°C . Полимеризационная смесь содержала 94 %масс. гликолида, 6 %масс. DL-лактида, 500 ppm октоата олова.

Получение сополимера проведено в специально разработанном экструдере на базе HAAKEProcess 11. Бункер для загрузки сырья оснащен перемешивающим устройством и системой продувки рабочих объемов азотом для защиты полимеризационной смеси от влаги. Соноправленный двухшнековый пресс экструдера представляет собой наборный шнек с 10 температурными зонами, 8 из которых являются термопрограммируемыми в диапазоне от 20 - 250°C , что позволяет проводить полимеризацию в объеме экструдера и создавать дополнительное давление перед вертикально расположенным формирующим узлом со сменной фильерой. Конструкция шнеков рассчитана для реализации процессов плавления и смешения расплава мономеров (зона 2-3), полимеризации (зона 4-6), плавления и перемешивания полимера (зона 7-9), которая дополнительно оснащена устройством дегазации и вакуумирования.

После выхода из фильеры полимерный стренг (неориентированная нить) через обдувочную шахту подается на станцию ориентации, на которой нить вытягивается, полимерные макромолекулы ориентируются, что приводит к увеличению кристалличности полимера и упрочнению нити. Станция ориентации нити состоит из набора

обогреваемых и необогреваемых галет, с контролируемыми скоростями вращения и температурой нагрева, термотуннеля и намотчика.

Термофиксацию нити на бобине проводили при остаточном давлении 50 мбар и температуре 60°C в вакуумном сушильном шкафу не менее 3 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительно перекристаллизованные мономеры гликолид и лактид, смешанные с катализатором октоатом олова (путем смешения мономеров со спиртовым раствором и удаления спирта вакуумированием), загружали и дополнительно перемешивали в бункере для загрузки сырья под азотной подушкой. Введение катализатора через спиртовый раствор позволяет добиться равномерного смешения катализатора с мономерами и дает время для активации октоата олова как катализатора. Подготовленная сухая смесь мономеров подается в соноправленный двухшнековый пресс, имеющий температурный профиль, представленный в таблице.

Таблица

Температурный профиль экструдера для получения сополимера PGLA 94/6
Table. The extruder temperature profile for obtaining the PGLA 94/6 copolymer

| | Температурные зоны шнека | | | | | | | | | |
|-----------------|--------------------------|----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|---------------|
| | 1 бункер | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 фильера |
| Температура, °C | 20 | 50 | 120 | 180 | 187 | 210 | 210 | 210 | 214 | 215 |

Данный профиль позволяет получить высокомолекулярный сополимер (не менее 50 000 Да), обладающий хорошими волокно-образующими свойствами. В случае понижения температур в зоне плавления (зона 2-3) мономеров, наблюдается «непроплавы» полимеризационной смеси и образование «пробки» в зоне начала полимеризации (зона 4). Более того, сополимеры на основе гликолида обладают особенностью резко увеличивать молекулярный вес, набирая вязкость расплава и «вставать» в шнековом прессе в зоне начала полимеризации (зона 4), что требует внимательного отношения к подбору температур в зонах 3-4.

В случае повышения температур в зонах полимеризации (зона 4-6) наблюдается образование хрупкого полимера с низкими волокнообразующими свойствами и образование углеродсодержащих примесей. В случае повышения температур в зонах 7-8, образуется полимер с высоким содержанием углеродсодержащих соединений и

не происходит формирование стренга, перегретый полимер «вытекает» из фильеры.

Получаемый полимер имеет светло-бежевый цвет. Специальная конструкция шнеков позволяет выдержать мономеры в заданной температурной зоне необходимое время. Среднее время получения стренга с момента загрузки полимеризационной смеси составляет 30 мин. Удаление непрореагировавших мономеров и побочных газообразных продуктов реакции происходит путем откачки вакуумом.

Ориентационное вытягивание стренга происходит в 2 стадии, общая кратность вытягивания 3-5. Скорость движения и температура нагрева галет станции ориентации на первой стадии подбирается так, чтобы можно было реализовать ~ 90% от возможной кратности вытягивания нити. Так, принимающая галета нагревается до температуры 80-100°C, вторая тянущая галета имеет температуру 20-25°C. На второй стадии реализуется оставшаяся часть от возможной кратности вытягивания нити путем пропускания нити над поверхностью второй горячей галеты, имеющей температуру 80-100°C. После завершения процесса вытягивания нить осушается и термофиксируется кратковременно в термотуннеле (длина 2 м, температура воздуха 80°C) и наматывается на бобину намотчиком. Вытягивание полимера позволяет получить монофиламентную нить с прочностью на разрыв 62 Н при диаметре 0,400-0,499 мм.

Для снятия внутреннего напряжения полимерной нити после вытягивания требуется проведение достаточно длительной термофиксации нити. Для этого нить на бобине помещается в вакуумный сушильный шкаф и выдерживается при остаточном давлении 50 мбар и температуре 60°C не менее 3 ч, предпочтительно 6-8 ч. В случае кратковременной, в течение 0,5 ч, термофиксации при температурах в диапазоне 100–150°C наблюдается ухудшение физико-механических свойств нити и более быстрая потеря прочности нити при ее эксплуатации.

ВЫВОДЫ

Методика получения сополимера гликолевой и молочной кислот (PGLA с соотношением гликолид/лактид 94/6 масс.%) с одновременным формированием монофиламентной нити экструзионным методом состоит в следующих операциях:

-добавление катализатора октоата олова путем введения его спиртового раствора в смесь мономеров с последующим удалением спирта путем вакуумной сушки смеси при 20°C.

-реализация температурных режимов в зонах шнека экструдера, при которых смешение и

плавление мономеров происходит при 50-120°C, полимеризация при 150-210°C, плавление полимера и формование стренга при 210-215°C.

-двухстадийное ориентационное вытягивание нити с использованием набора галет (с контролируемым вращением и температурой).

Разработанная методика получения сополимера гликолевой и молочной кислот в двухшнековом экструдере позволяет оптимизировать технологический процесс синтеза сополимера и получения нити, сократить технологические операции и перечень требуемого оборудования, а также увеличить процент выхода сополимера, снизив потери дорогостоящего сырья и полупродуктов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (ГК №16.522.11.2006).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Перепелкин К.Е.** Химические волокна: развитие производства, методы получения, перспективы: монография. СПб: РИО СПбГУТД. 2008. 354 с.;
Perpelkin K.E. Chemical fibres: production development, methods of obtaining, prospects. SpB: RIO SPSUTD. 2008. 354 p. (in Russian).
2. **Содергард Н., Стольт Э.** Заявка на патент РФ № 2008116595. 2005;
Sodegard N., Stol't E. RF Pat. Application for RF Patent N 2008116595. 2005 (in Russian).
3. **Бабкина О.В., Новиков В.Т., Князев Ал.С., Алексеенко К.В.** // Вестн. Томск. гос. ун-та. 2013. № 366. С. 194-196;
Babkina O.V., Novikov V.T., Knyazev A.S., Alekseenko K.V. // Vestnik Tomsk. Gos. Univers. 2013. № 366. P. 194-196 (in Russian).
4. **Бабкина О.В., Новиков В.Т., Князев Ал.С., Алексеенко К.В.** // Вестн. Томск. гос. ун-та. 2013. № 367. С. 195-199;
Babkina O.V., Novikov V.T., Knyazev A.S., Alekseenko K.V. // Vestnik Tomsk. Gos. Univers. 2013. № 367. P. 195-199 (in Russian).

УДК 66.092.097.3 : 677.08

М.А. Вельбой, Л.В. Шарнина, Е.Л. Владимирцева, А.И. Григорьева

ОБЕСЦВЕЧИВАНИЕ РАСТВОРОВ ПРЯМЫХ КРАСИТЕЛЕЙ В ПРИСУТСТВИИ НЕРАСТВОРИМЫХ АЛЮМОСИЛИКАТОВ

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

В работе оценена сорбционная активность глинистых минералов по отношению к растворам прямых красителей. Изучена возможность очистки отработанных красильных растворов методом окислительной деструкции.

Ключевые слова: алюмосиликаты, глинистые минералы, сорбция, прямые красители, пероксид водорода

Используемые в текстильной промышленности красители представляют собой сложные органические вещества на основе ароматических и гетероароматических соединений, трудно поддающихся биохимическому разложению в природных условиях. В сточные воды отделочного производства красители попадают при промывке тканей, оборудования, с химических станций и т.д.

Основной проблемой красильных производств является выбор метода очистки отработанных растворов красителей. При этом следует с осторожностью подходить к способам, предполагающим разрушение красителей до простых веществ (минерализации), поскольку известно [1], что в ряде случаев деструкция красителей сопровождается образованием продуктов более токсичных, чем исходный краситель.

В настоящее время в промышленно развитых странах широко применяется сорбционная технология очистки сточных вод предприятий различных отраслей промышленности. На наш взгляд, этот метод имеет хорошие перспективы и для текстильного отделочного производства. Обычно для его реализации используются сорбенты на основе модифицированных алюмосиликатов. Модификация осуществляется различными способами, предполагающими замещение неорганических катионов внутри прослоек органическими катионами, интеркаляцию, пилларирование, механическую активацию, изменение заряда глинистых частиц путем химической обработки – кислотной/щелочной, обжиг и т.п. [2], что существенно повышает стоимость сорбентов.

Целью данной работы является оценка сорбционной активности природных не модифицированных алюмосиликатов по отношению к растворам прямых красителей.

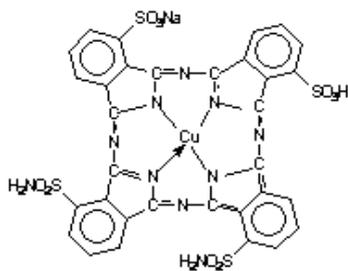
Объектами исследования служили природные глинистые материалы, отличающиеся месторождением, составом и наличием примесей, обуславливающими их характеристики и цвет исходных образцов, а также синтетический алюмосиликат (САС) [3], являющийся побочным продуктом в синтезе фторида алюминия. Примерный химический состав используемых в работе препаратов представлен в таблице [4].

Таблица

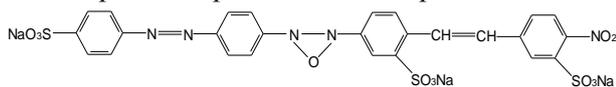
Характеристика алюмосиликатов
Table. Characteristic of aluminosilicates

| Алюмосиликаты | Состав | Цвет | |
|---------------|---|--|------------|
| Глины | Лежневская | $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 55:30:20$ Примеси: $\text{TiO}_2 \cdot \text{CaO} + \text{MgO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ | Коричневый |
| | Никифоровская | | Рыжий |
| | Коноховская | | Коричневый |
| | Малоступкинская | | Коричневый |
| | Волкушинская | | Коричневый |
| | Веселовская | | Серый |
| Часов-Ярская | Основа: $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{TiO}_2 \approx 55:30:20$ Примеси: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} + \text{MgO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ | Серый | |
| Бентонит | $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{Fe}_2\text{O}_3 \approx 60:30:10$ Примеси: $\text{TiO}_2 \cdot \text{CaO} + \text{MgO} \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$ | Бежевый | |
| САС | $x\text{SiO}_2 \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{AlF}_3$ | Белый | |

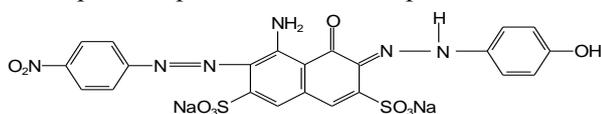
Для проведения исследований были выбраны красители, отличающиеся цветом и химическим строением (производные фталоцианина, стильбена, и полиазокраситель), формулы которых представлены ниже.



Прямой бирюзовый светопрочный К



Прямой оранжевый светопрочный 2Ж



Прямой зеленый ЖХ

Эксперимент проводили с растворами технических красителей концентрацией 0,02 г/л. В раствор вводили однородную мелкодисперсную фракцию порошка минералов (с размером частиц не более 0,315 мм) в соотношении 40:1, тщательно перемешивали и отстаивали.

Оценку сорбционной активности алюмосиликатов проводили комплексно, контролируя изменение мутности дисперсий (490 нм), цвета и оптической плотности растворов, а также окраски осадков глин. Контроль проводился с момента приготовления дисперсий в течение первых 5 – 24 ч и после 7 суток отстаивания.

В ходе экспериментов визуально отмечали, что введение минералов в раствор красителя сопровождается поглощением последнего, что вызывает осветление раствора и изменение колористических характеристик самих алюмосиликатов, которые в результате сорбции приобретают оттенок красителя и оседают на дно сосуда.

В качестве примера на рис. 1 представлены результаты спектрофотометрических исследований растворов красителя прямого бирюзового св. К в присутствии дисперсий силикатов, выдержанных в течение семи дней.

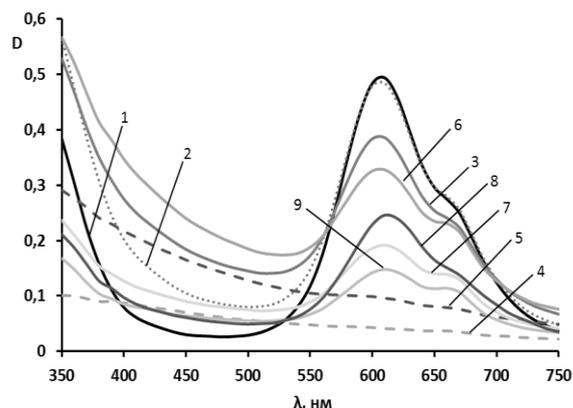


Рис. 1. Спектры поглощения раствора красителя прямого бирюзового св. К в присутствии алюмосиликатов: 1 – исходный краситель; 2 – глина Лежневская; 3 – глина Коноховская; 4 – глина Часов-Ярская; 5 – глина Веселовская; 6 – глина Волкушинская; 7 – глина Малоступкинская; 8 – САС; 9 – Бентонит

Fig. 1 The absorption spectra of solution of dye sunfast direct turquoise in the presence of aluminosilicates: 1 - original dye; 2 – Clay Lezhnevskaya; 3 – Clay Konokhovskaya; 4 – Clay Chasovaryanskaya; 5 – Clay Veselovskaya; 6 – Clay Volku-shinskaya; 7 – Clay Malostupkinskaya; 8 – SAS; 9 – Bentonite

Как можно видеть из рис. 1, при введении минералов в раствор красителя наблюдается изменение характера спектральных кривых: в области характеристического пика (590 нм), определяющего цвет красителя, интенсивность поглощения заметно снижается, а в коротковолновой об-

ласти происходит увеличение оптической плотности. Снижение максимума поглощения связано с сорбцией красителя минералами, не осевшая мелкодисперсная фракция которых обуславливает мутность, измеряемую при длине волны 490 нм [5].

Наибольшие изменения в растворах и в характере спектральных кривых наблюдаются в присутствии глин Веселовской и Часов-Ярской: растворы полностью осветляются, наблюдается практическое исчезновение характеристического пика поглощения (рис. 1), что говорит о полном извлечении красителя.

При оценке эффективности поглощения прямых красителей была предпринята попытка условного деления всех минералов на 3 группы:

1. Обладающие высокой сорбционной активностью. К ним относятся глины светлых тонов Веселовская и Часов-Ярская, характеризующиеся высокой скоростью оседания. В течение ~5 часов раствор полностью осветляется, осадок окрашивается в цвет сорбированного красителя.

2. Имеющие селективную поглотительную способность. В этой группе находятся глины Волкушинская, Малоступкинская, а также Бентонит и САС. Они хорошо обесцвечивают раствор красителя прямого зеленого ЖХ вплоть до полного осветления (Бентонит и САС), но практически не поглощают краситель прямой оранжевый св. 2Ж. Даже при полном оседании порошка при длительном отстаивании раствора, он имеет оранжевую окраску, но несколько меньшей интенсивности.

3. Практически не сорбирующие краситель. Сюда входят глины Лежневская, Коноховская, имеющие высокую седиментационную устойчивость. Но даже длительный контакт взвешенных частиц минерала с раствором красителя не способствует сорбции: раствор остается мутным и окрашенным по истечении 7 сут наблюдений.

Особо следует выделить глину Никифоровскую – обладающую высокой степенью дисперсности и сорбционной активностью по отношению ко всем красителям. Однако, устойчивость глинистой дисперсии, высокая мутность, интенсивная красно-коричневая окраска затрудняют интерпретацию полученных результатов.

Таким образом, с учетом полученных данных в дальнейших исследованиях использовались минералы первой и второй групп. Вместе с тем, для полного обесцвечивания растворов, в зависимости от типа используемого алюмосиликата, требуется от 5 до 140 ч, что не всегда экономически оправдано.

Анализируя современное состояние методов очистки отработанных красильных растворов, следует отметить, что одним из предпочтитель-

ных способов обесцвечивания красителей является их окислительная деструкция сильными окислителями – чаще всего, такими как гипохлорит натрия, пероксид водорода, озон и т.д. При этом, по сравнению с другими окислителями, применяемыми в технологии очистки сточных вод, пероксид водорода обладает следующими преимуществами: экологической чистотой (отсутствием вторичного загрязнения воды продуктами восстановления реагента); возможностью использования в широком диапазоне температур и значений pH среды; хорошей растворимостью в воде. Однако иногда его окислительный потенциал оказывается недостаточным, поэтому требуется введение катализаторов, в качестве которых часто применяют соли железа и меди [6]. Композиция из пероксида водорода и соли железа, известная под названием реагента Фентона, широко используется для окисления фенолов, меркаптанов, ПАВ, а также некоторых красителей. При этом образуются активные частицы с высоким окислительным потенциалом, которые и способствуют деструкции красителей.

Существует целый ряд прямых красителей, обладающих высокой устойчивостью к пероксиду водорода в условиях высоких концентраций и температур последнего [7]. В данной работе целенаправленно использовались прямые красители, устойчивые в перекисной ванне. Об этом свидетельствуют спектры поглощения красителей, представленные на рис. 2.

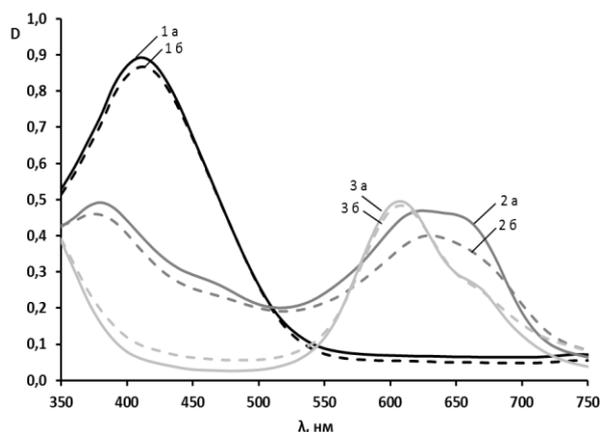


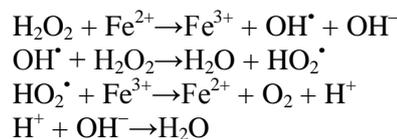
Рис. 2. Спектры поглощения растворов прямых красителей (а – исходных, б – в присутствии перекиси водорода): 1 – краситель прямой оранжевый св. 2Ж; 2 – краситель прямой зеленый ЖХ; 3 – краситель прямой бирюзовый св. К

Fig. 2. The absorption spectra of solutions of direct dyes (a - original dye; б - in the presence of hydrogen peroxide): 1 – sunfast direct orange 2Y; 2 - direct green YC; 3 – sunfast direct turquoise K

Однако введение дисперсии минералов алюмосиликатов в раствор красителя, содержащий пероксид водорода, способствует быстрому и эффективному обесцвечиванию. При этом визуально наблюдается энергичное выделение пу-

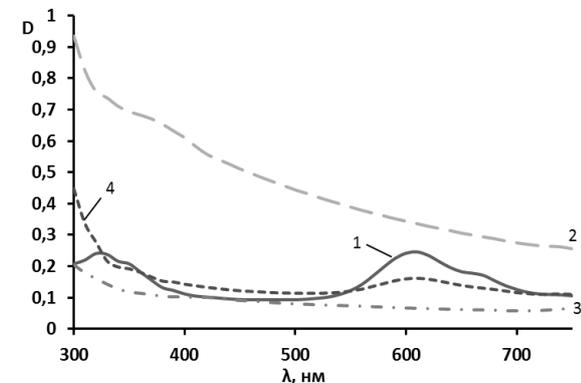
зырьков газа и вспенивание дисперсий. Причем наибольший эффект проявляется для глин, имеющих в своем составе примеси железа.

Известно, что перекисные растворы нестабильны и каталитически разлагаются по радикальному механизму в присутствии ионов поливалентных металлов [2,7]:

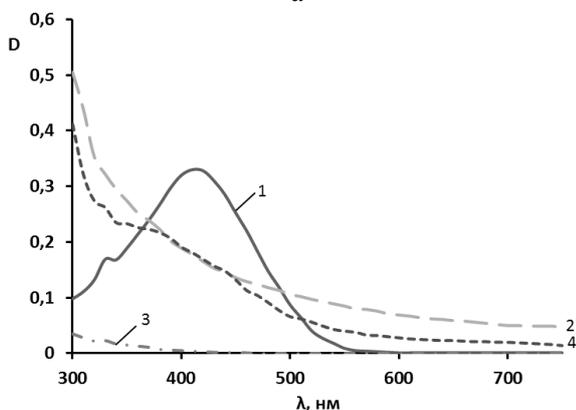


Таким образом, минералы, имеющие в своем составе примеси водоразстворимых солей металлов переменной валентности могут активировать процесс разложения пероксида водорода. С учетом того факта, что большинство глинистых минералов в качестве примесей содержат соли железа, вероятность такого разложения пероксида велика. Продукты каталитического разложения, подобно реагенту Фентона, скорее всего, и являются тем пусковым механизмом, который приводит к обесцвечиванию растворов красителей.

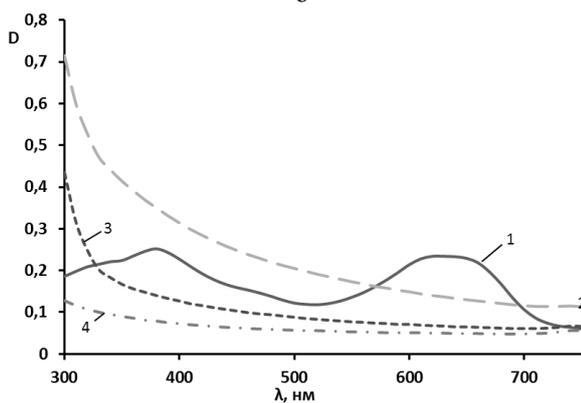
Результаты спектрофотометрических исследований, представленных на рис. 3, показывают, что при введении в систему краситель-алюмосиликат пероксида водорода происходит исчезновение характеристического пика, определяющего цвет красителя, что свидетельствует о разрушении его хромофорной структуры под действием различных химически и энергетически активных частиц (свободные радикалы, ионы, кислород).



а



б



в

Рис. 3. Спектры поглощения растворов прямых красителей в присутствии алюмосиликатов: прямой бирюзовый светопропрочный К (а); прямой оранжевый светопропрочный 2Ж (б), прямой зеленый ЖХ (в); 1 – исходный краситель; 2 – глина Часов-Ярская; 3 – глина Волкушинская; 4 – САС

Fig. 3 The absorption spectra of solutions of direct dyes in the presence of aluminosilicates: sunfast direct turquoise (a); sunfast direct orange 2Y(б); direct green YC (в); 1 - original dye; 2 - Clay Chasovyarskaya; 3 - Clay Volkushinskaya; 4 – SAS

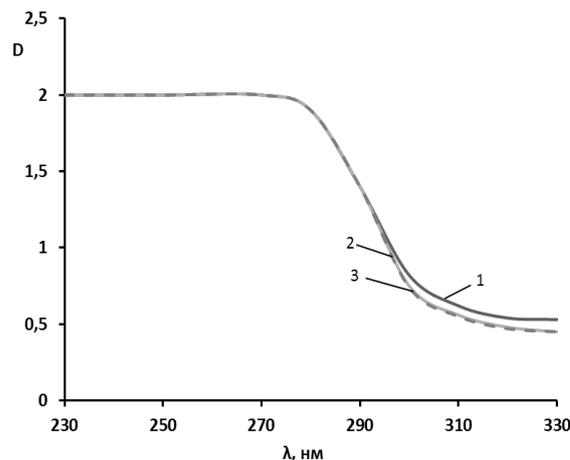


Рис. 4. Ультрафиолетовые спектры поглощения растворов красителей после обработки в алюмосиликатно-перекисной дисперсии: 1 – краситель прямой бирюзовый св. К; 2 – краситель прямой зеленый ЖХ; 3 – краситель прямой оранжевый св. 2Ж

Fig. 4 The UV- spectra of solutions of direct dyes after treatment in the aluminosilicate-peroxide dispersion: 1 - sunfast direct turquoise; 2 - direct green YC; 3 - sunfast direct orange 2Y

Химические превращения, которые претерпевают молекулы красителей в ходе окислительной деструкции, чрезвычайно сложны [8]. Результатом этих превращений является разрушение хромофора до бензолных, нафталиновых, антрахиноновых и других группировок, входящих в состав исходных молекул. В большинстве случаев эти соединения бесцветны, и поглощают только в УФ-области спектра.

На приведенных (рис. 4) УФ спектрах обесцвеченных растворов полностью отсутствуют характеристические полосы поглощения. Это свидетельствует о том, что в растворах не содержится каких-либо ароматических веществ. В настоящий момент трудно однозначно сказать, происходит ли разрушение молекул красителей до простых веществ, или бесцветные ароматические продукты деструкции красителя полностью сорбируются минералами.

Тем не менее, совместное действие глины и пероксида водорода является эффективным методом удаления прямых красителей из растворов. Здесь глины играют роль как катализаторов разложения пероксида водорода (инициирующих процесс обесцвечивания красителей), а также и сорбентов продуктов их деструкции.

ВЫВОДЫ

Оценена сорбционная активность алюмосиликатов по отношению к прямым красителям. Установлено, что по эффективности поглощения минералы делятся на 3 группы: обладающие высокой сорбционной активностью, селективного действия (по отношению к конкретному красителю) и практически не поглощающие краситель.

Предложен эффективный метод обесцвечивания растворов прямых красителей, основанный на каталитическом разложении пероксида водорода примесями поливалентных металлов, входящих в состав глинистых минералов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Садова С.Ф.** Экологические проблемы отделочного производства. Учеб. для вузов. М.: РИО МГТУ. 2002. 284 с.;

Sadova S.F. Environmental problems of finishing. M.: MSTU. 2002. 284 p. (in Russian).

2. **Delozier D.M., Orwoll R.A., Cahoon J.F., Johnston N.J., Smith J.G., Connell J.W.** // Polymer. 2002. V. 43. P. 813-822.

3. ГОСТ 19181-78. Алюминий фтористый технический. Гос. комитет СССР по стандартам. Москва. 1989. С. 3; Russian National Standard GOST 19181-78. M. 1989. P.3 (in Russian).

4. **Бобкова Н.М., Дятлова Т.С., Куницкая Т.С.** Общая технология силикатов. Учеб. для вузов. М.: Высшая школа. 1987. 286 с.; **Bobkova N.M., Dyatlova T.S., Kunitskaya T.S.** General technology of silicates. Textbook for High School. M.: Vysshaya Shkola. 1987. 286 p. (in Russian).

5. **Желнова А.С., Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В.** // Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы науки в развитии инновационных технологий для экономики региона (ЛЕН-2010)». Кострома. 2010. 246 с.; **Zhelnova A.S., Vladimirtseva E.L., Sharnina L.V.** // International Scientific Conference Actual problems of science in the development of innovative technologies for the regional economy (LEN-2010). Kostroma. 2010. 246 p. (in Russian).

6. Химия и технология перекиси водорода. / Под ред. Г.А. Серышева. М.: Химия. 1987. 260 с.; Chemistry and technology of hydrogen peroxide. / Ed. G.A. Serysheva. M.: Khimiya. 1987. 260 p. (in Russian).

7. **Лешева О.А., Владимирцева Е.Л., Шарнина Л.В.** // Изв. вузов. Хим. и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 3. С. 81-84, **Leshcheva O.A., Vladimirtseva E.L., Sharnina L.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 3. P. 81-84 (in Russian).

8. **Кручинина Н.Е., Шалбак А., Иванцова Н.А., Тимашева Н.А., Габленко М.В.** // Вода. Химия и экология. 2011. № 9. С. 32-38; **Kruchinina N.E., Shalbak A., Ivantsova N.A., Timasheva N.A., Gablenko M.V.** // Voda. Khimiya i Ekologiya. 2011. N 9. P. 32-38 (in Russian).

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

В.Н. Чиканов*, Ю.Н. Шалимов**, В.И. Парфенюк***

СТРУКТУРНЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ В ДВОЙНЫХ ГАЛОГЕНИДНЫХ СИСТЕМАХ С ОБЩИМ АНИОНОМ И СТЕПЕНЬЮ ОКИСЛЕНИЯ КАТИОНОВ 1+ И 2+

(*ОАО «Научное конструкторско-технологическое бюро «Феррит»,

**Воронежский государственный технический университет,

***Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)

e-mail: chwnch@ya.ru, shalimov_yn@mail.ru, vip@isc-ras.ru

В статье проанализированы отклонения экспериментальных кривых ликвидуса от рассчитанных по уравнению Шредера в двойных галогенидных системах с общим анионом и степенью окисления катионов 1+ и 2+. Определены наиболее информативные факторы, влияющие на взаимодействие галогенидов и тип диаграмм плавкости. С увеличением положительных отклонений экспериментальных кривых ликвидуса от рассчитанных по уравнению Шредера отмечается переход от идеальных эвтектических систем к эвтектическим системам склонных к образованию твердых растворов, и далее к системам содержащим ограниченные твердые растворы и твердые растворы с минимумом на кривой ликвидуса. Наиболее информативными факторами, влияющими на образование твердых растворов, являются структуры кристаллических решеток компонентов, электронная конфигурация и близкие размеры катионов. С увеличением отрицательных отклонений кривых ликвидуса имеет место переход от идеальных эвтектических систем к эвтектическим системам склонных к комплексообразованию твердых растворов в расплаве, и далее к диаграммам состояния с образованием соединений.

Ключевые слова: физико-химический анализ, двойные диаграммы плавкости, галогениды, отклонения кривых ликвидуса, поляризующее действие катионов

Изучение свойств галогенидных систем в растворах [1-3] и расплавах [4,5] представляет значительный интерес для развития неорганической и физической химии. Настоящая работа посвящена изучению структурных изменений в двойных галогенидных системах с общим анионом и степенью окисления катионов 1+ и 2+ и выявлению наиболее информативных факторов, определяющих тип диаграмм плавкости.

Авторами [6,7] для оценки взаимодействия галогенидов показана возможность использования модели регулярных растворов. Для модели регулярных растворов справедливо равенство [8]: $RT \ln \gamma_i = \omega(1-c_i)^2$, или $\omega/(RT) = \ln \gamma_i / (1-c_i)^2$, где ω – энергия смешения; T – температура, R – универсальная газовая постоянная, γ_i – коэффициент активности; c_i – концентрация галогенида. По отклонениям кривых ликвидуса экспериментальных от идеальных (рассчитанных по уравнению Шредера) была определена величина ω/RT (параметр взаимодействия) в эвтектической точке и в точке минимума для диаграмм плавкости, содержащих твердые растворы с минимумом на кривой ликвидуса, за исключением систем со смещенной эвтектикой с содержанием галогенида меньше 7 мол. %.

Важной величиной, характеризующей взаимодействие в любых системах, является окис-

лительно-восстановительный потенциал, который определялся как поляризующее действие катионов (ϕ), а именно: отношение суммы потенциалов ионизации $\sum I_n$ к заряду катиона n и его эффективно-му радиусу r : $\phi = [\sum I_n / (n \cdot r)] \cdot 10^{-10}$, Дж/м. Значения потенциалов ионизации и эффективных радиусов катионов, а так же температуры и теплоты плавления галогенидов взяты из [9]. Преимущество поляризующего действия катионов заключается в том, что эта величина учитывает два противоположно действующих фактора – энергетический (потенциал ионизации) и размерный (эффективный радиус катиона). Так же были рассчитаны отношения поляризующего действия катионов ϕ_b/ϕ_m и отношения эффективных радиусов катионов r_b/r_m . Индексы «б» и «м» относятся к катионам с большим и меньшим значением соответствующего параметра. Структурные типы кристаллических решеток галогенидов приводятся по данным [10,11]. Максимальные значения энтальпии смешения расплавленных галогенидов (по абсолютному значению) $\Delta H_{см}^{макс}$ (кДж/моль) и соответствующие им концентрации ($c_{см}^{макс}$, мол. %) приводятся по данным [12].

В табл. 1 приведены типы диаграмм плавкости двойных галогенидных систем с общим

анионом и степенью окисления катионов 1+ и 2+ [13-20]. Системы расположены в порядке увеличения поляризующего действия катионов. Твердые растворы, преимущественно, образуются в системах с участием галогенидов меди (I), серебра (I) и лития при их взаимодействии с галогенидами кадмия (II), марганца (II), ртути (II) и магния. При переходе от галогенидов меди (I) к галогенидам цезия происходит усиление комплексобразования в расплаве и на диаграммах плавкости появляются соединения. Соединения в большей степени образуются в системах с участием галогенидов цезия, рубидия, калия и таллия (I). В системах с участием галогенидов серебра (I) и меди (I) соединения отсутствуют. С увеличением поляризующего действия катионов, комплексобразование так же усиливается. Например, в системах с участием галогенидов натрия с увеличением разницы поляризующего действия катионов, отмечается переход от эвтектических систем и систем с твердыми растворами к системам, содержащих соединения.

Для галогенидов, образующих эвтектические системы, близкие к идеальным, параметр взаимодействия находится в интервале $-1 \leq \omega/RT \leq 1$. Отношение радиусов катионов изменяется в широком диапазоне $1,05 \leq r_6/r_m \leq 2,05$, а отношение поляризующего действия катионов $-1,00 \leq \varphi_6/\varphi_m \leq 2,00$. Максимальная энтальпия смешения расплавленных галогенидов имеет значения, близкие к 0 и концентрации 50 ± 10 мол.%. В системе NaBr-BaBr₂ максимальная энтальпия смешения имеет небольшое положительное значение $0,193 \pm 0,003$ кДж/моль (радиусы катионов отличаются почти в 2 раза), в системах Na(Cl)Br-Sr(Cl)Br₂ и LiCl-Ca(Pb)Cl₂ максимальная энтальпия смешения имеет небольшие отрицательные значения $-1,010 \pm 0,003$, $-1,130 \pm 0,003$, $-0,479 \pm 0,003$ и $-1,250 \pm 0,003$ кДж/моль соответственно. В системе LiF-CdF₂ $\Delta H_{см}^{макс} = -0,180 \pm 0,003$ кДж/моль, а ее максимум смещен в сторону CdF₂ ($c_{см}^{макс} = 30$ мол.% LiF).

Для галогенидов с участием серебра (I) AgCl-CaCl₂, Ag(Cl)Br-Cd(Cl)Br₂, Ag(Cl,Br)I-Mn(Cl,Br)I₂, AgCl-MgCl₂, а так же хлоридов меди (I) CuCl-Ca(Zn)Cl₂ и бромида лития LiBr-FeBr₂ отмечаются положительные значения параметра взаимодействия ($\omega/RT \gg 1$). Отношение радиусов катионов находится в интервале $1,00 \leq r_6/r_m \leq 1,55$, отношение поляризующего действия катионов: $1,10 \leq \varphi_6/\varphi_m \leq 2,20$. Максимальная энтальпия смешения расплавов AgCl и MgCl₂ равна $0,370 \pm 0,003$ кДж/моль. По другим данным [17] в системе CuCl-ZnCl₂ образуются ограниченные твердые растворы на основе ZnCl₂ до 7 мол.% CuCl и на основе CuCl до 14 мол.% ZnCl₂. Положительные отклонения ликвидуса характер-

ны для эвтектических систем, в расплавах которых идут процессы, сходные с процессами в расплавах галогенидов, содержащих твердые растворы [21-23].

В эвтектических системах Ag(Cl)Br-Hg(Cl)Br₂ так же имеют место положительные отклонения кривых ликвидуса на основе ртути: $\omega_{HgCl_2}/RT = 5,85$ и $\omega_{HgBr_2}/RT = 3,00$. Это связано с возможностью протекания в расплавах этих галогенидов процессов, приводящих к расслаиванию. Хлорид и бромид ртути(II) имеют структурные типы кристаллических решеток [HgCl₂] и [HgBr₂] соответственно. Расплавы этих галогенидов имеют разную природу: Ag(Cl)Br – ионно-ковалентную, а Hg(Cl)Br₂ – молекулярную.

Ограниченные твердые растворы на основе двух компонентов образуются в системах LiBr-CaBr₂ (до 18 мол.% CaBr₂ и до 58 мол.% LiBr), LiBr-MgBr₂ (до 44 мол.% MgBr₂ и до 18 мол.% LiBr), LiI-MnI₂ (до 30 мол.% MnI₂ и до 25 мол.% LiI), AgI-CdI₂ (до 64 мол.% CdI₂ и до 25 мол.% AgI) и AgI-HgI₂ (до 20 мол.% HgI₂ и до 5 мол.% AgI), а в системах CuCl-HgCl₂, CuBr-Hg(Cd)Br₂ на основе галогенидов меди (I) (менее 20, 35 и 50 мол.% галогенидов ртути (II) и кадмия (II) соответственно). Отношение радиусов катионов в этих системах находится в интервале $1,00 \leq r_6/r_m \leq 2,20$, отношение поляризующего действия катионов не превышает 2,00. В расплаве LiBr-MgBr₂ имеются два максимума энтальпии смешения $-0,670 \pm 0,003$ кДж/моль при концентрации 75 мол.% LiBr и $0,550 \pm 0,003$ кДж/моль при концентрации 15 мол.% LiBr, при этом образуются твердые растворы перитектического типа. Твердые растворы с минимумом на кривой ликвидуса образуются в системах LiCl-Cd(Mn, Mg, Fe)Cl₂, LiBr-Cd(Mn)Br₂ а так же при взаимодействии LiI с CdI₂ и Cu(Cl)I с Cd(Cl)I₂. Отношение радиусов катионов находится в интервале $1,00 \leq r_6/r_m \leq 1,50$, отношение поляризующего действия катионов меньше 2,20. Максимальные энтальпии смешения расплавов этих галогенидов имеют небольшие отрицательные значения. Например, в расплавах хлорида лития при взаимодействии с хлоридами Cd²⁺, Mn²⁺, Mg²⁺ и Fe²⁺ она имеет отрицательные значения и по абсолютной величине равна $0,886 \pm 0,003$, $1,607 \pm 0,003$, $1,950 \pm 0,003$, $1,350 \pm 0,003$ кДж/моль, соответственно, и несколько смещена к LiCl ($c_{см}^{макс} = 60$ мол.% LiCl). При взаимодействии хлорида лития с хлоридами Fe²⁺, Co²⁺ и Ni²⁺ образуются твердые растворы перитектического типа с содержанием 45 мол.% FeCl₂ [20], 16,4 мол.% CoCl₂ [17] и 41 мол.% NiCl₂ [20]. Энтальпия смешения расплавов LiCl и CoCl₂ имеет два максимума $-1,110 \pm 0,003$ кДж/моль при концентрации 25-30 мол.% CoCl₂

Таблица 1

Двойные диаграммы плавкости с общим анионом и степенью окисления катионов 1+ и 2+
 Table 1. Binary liquid–solid diagrams with a common anion and oxidation level of cations of 1+ and 2+

| ПДК, 10 ⁻¹⁰ Дж/м | CsHal | CsF | CsCl | CsBr | CsI | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|--------------------|-----|------|------|-----|-----|------|------|-----|----|-----|-----|----|-----|------|------|-----|-----|------|------|-----|
| 40 | CsHal | CsF | CsCl | CsBr | CsI | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 45 | RbHal | Тм | Тм | Тм | Тм | RbF | RbCl | RbBr | RbI | | | | | | | | | | | | |
| 50 | KHal | Тм | Тм | Тм | Тм | Тм | Тм | Тм | Тм | KF | KCl | KBr | KI | | | | | | | | |
| 70 | TlHal | Тм | Тм | Тм | Тм | Et | Et | | Et | Ев | To | To | To | TlF | TlCl | TlBr | TlI | | | | |
| 85 | NaHal | Е | Е | Е | Е | Е | Е | Е | Е | Е | Тм | Тм | Тм | Ев | Ев | Ев | Et | NaF | NaCl | NaBr | NaI |
| 110 | LiHal | С | С | С | | С | С | С | С | Ес | Ес | Ес | Ес | Ев | Ев | Ес | Ес | Е | Тм | Тм | |
| 110 | AgHal | | С | С | С | С | Ес | С | С | | Ес | Ес | Ес | | | С | С | | Т | Т | To |
| 130 | CuHal | | С | | С | | С | | С | | С | С | С | | | С | | | Ес | Ес | |
| 90 | BaHal ₂ | Ес | С | С | | Ес | С | С | | Ес | С | С | | | Ев | | | Е | Е | Е | |
| 110 | SrHal ₂ | С | С | С | С | Ес | С | С | С | Ес | С | С | С | | С | | | Е | Е | Е | |
| 140 | CaHal ₂ | С | С | С | | С | С | С | | С | С | С | | | С | | | Ес | Ес | Ес | |
| 140 | PbHal ₂ | С | С | С | С | С | С | С | С | С | С | С | С | С | С | С | С | Ес | Ес | Ес | Е |
| 170 | SnHal ₂ | | С | С | С | | С | С | С | С | С | С | С | | С | С | С | С | Ес | Ес | Е |
| 205 | CdHal ₂ | С | С | С | С | С | С | С | С | С | С | С | С | | С | С | С | Ес | С | Ес | Ес |
| 205 | MnHal ₂ | С | С | С | С | С | С | С | С | С | С | С | С | | | С | С | С | С | Ес | Ес |
| 210 | HgHal ₂ | | С | | С | | С | | С | | С | С | С | | С | С | С | | С | С | С |
| 240 | MgHal ₂ | | С | | С | С | С | | | С | С | С | | | С | | | С | С | Ес | Ес |
| 240 | FeHal ₂ | С | С | | | С | С | | | | С | С | | С | | | С | С | Ес | | |
| 255 | CoHal ₂ | | С | С | С | | С | С | С | С | С | С | С | | С | | С | | Ес | Ес | Ес |
| 280 | NiHal ₂ | | С | | | С | С | | | С | С | | | | С | | | | Ес | | |
| 280 | ZnHal ₂ | С | С | | | С | С | | | С | С | | | | С | | | С | С | | |
| 650 | BeHal ₂ | С | С | | | С | С | | | С | С | | | | С | | | С | С | | |

| ПДК, 10 ⁻¹⁰ Дж/м | LiHal | LiF | LiCl | LiBr | LiI | | | | | | | | | | |
|-----------------------------|--------------------|-----|------|------|-----|------|------|-----|------|------|-----|---|--|--|--|
| 110 | LiHal | LiF | LiCl | LiBr | LiI | | | | | | | | | | |
| 110 | AgHal | | To | To | Тм | AgCl | AgBr | AgI | | | | | | | |
| 130 | CuHal | | Тм | | | To | Тм | Тм | CuCl | CuBr | CuI | | | | |
| 90 | BaHal ₂ | С | Е | Е | | Ев | | | | | | | | | |
| 110 | SrHal ₂ | Е | Е | С | | Ев | | | | | | | | | |
| 140 | CaHal ₂ | Е | Е | To | | Et | | | Et | | | | | | |
| 140 | PbHal ₂ | Е | Е | Е | | Е | | | Е | | | Е | | | |
| 170 | SnHal ₂ | | Е | Е | | Е | | Е | Е | | | | | | |
| 205 | CdHal ₂ | Е | Тм | Тм | Тм | Et | Et | To | Тм | To | Тм | | | | |
| 205 | MnHal ₂ | Ес | Тм | Тм | To | Et | Et | Et | | | | | | | |
| 210 | HgHal ₂ | | Ев | | | Ер | Ер | To | To | To | | | | | |
| 240 | MgHal ₂ | Ес | Тм | To | | Et | | | Ев | | | | | | |
| 240 | FeHal ₂ | | Тм | Et | | | | | | | | | | | |
| 255 | CoHal ₂ | | Тм | Ес | | Ес | | | Ес | | | | | | |
| 280 | NiHal ₂ | | Тм | | | Ев | | | | | | | | | |
| 280 | ZnHal ₂ | С | С | Ес | | Ес | | | Ес | Et | | | | | |
| 650 | BeHal ₂ | С | С | | | Ес | | | | | | | | | |

Примечания: С – диаграммы плавкости с соединениями; Е – эвтектические системы близкие к идеальным; Et – эвтектические системы, склонные к образованию твердых растворов; Ес – эвтектические системы, склонные к комплексообразованию в расплаве; Ер – эвтектические системы, склонные к расщеплению расплава; Ев – эвтектические системы со смещенной эвтектикой; Т – диаграммы плавкости с непрерывными твердыми растворами; To – диаграммы плавкости с ограниченными твердыми растворами; Тм – диаграммы плавкости с твердыми растворами и минимумом на кривой ликвидуса

Note: С – liquid–solid diagrams with compounds; Е – near-ideal eutectic systems; Et – eutectic systems inclined to the formation of solid solutions; Ес – eutectic systems are inclined to complexing in the melt; Ер – eutectic systems inclined to the monotectic transformation in the melt; Ев – eutectic systems with a displaced (degenerate) eutectic; Т – liquid–solid diagrams with continuous solid solutions; To – liquid–solid diagrams with limited solid solutions; Тм – liquid–solid diagrams with solid solutions and a minimum on the liquidus curve

Диаграммы плавкости эвтектического типа с отрицательной величиной параметра взаимодействия ($\omega/RT < -1$)

Table 2. Liquid–solid eutectic diagrams with negative interaction parameter ($\omega/RT < -1$)

| Система | ω_1/RT | ω_2/RT | φ_6/φ_M | r_6/r_M |
|--------------------------|---------------|---------------|-----------------------|-----------|
| CsF-BaF ₂ | -1,89 | 0,49 | 2,25 | 1,20 |
| RbF-BaF ₂ | -3,79 | 0,33 | 2,00 | 1,08 |
| RbF-SrF ₂ | <-10 | 0,92 | 2,44 | 1,24 |
| KF-BaF ₂ | -1,17 | 0,29 | 1,80 | 1,04 |
| KF-SrF ₂ | -2,05 | 0,17 | 2,20 | 1,11 |
| NaF-CaF ₂ | -1,28 | -0,52 | 1,65 | 1,06 |
| NaF-PbF ₂ | -1,61 | -2,94 | 1,65 | 1,29 |
| NaF-CdF ₂ | -3,72 | -1,19 | 2,41 | 1,01 |
| NaCl-CaCl ₂ | -1,69 | -1,92 | 1,65 | 1,06 |
| NaCl-PbCl ₂ | -1,32 | -1,14 | 1,65 | 1,29 |
| NaCl-SnCl ₂ | -5,71 | -0,75 | 2,00 | 1,04 |
| NaCl-FeCl ₂ | <-10 | -3,49 | 2,82 | 1,23 |
| NaCl-CoCl ₂ | <-10 | -6,53 | 3,00 | 1,26 |
| NaCl-NiCl ₂ | -4,92 | -5,91 | 3,29 | 1,32 |
| NaBr-CaBr ₂ | 0,45 | -8,18 | 1,65 | 1,06 |
| NaBr-PbBr ₂ | -1,38 | -3,76 | 1,65 | 1,29 |
| NaBr-SnBr ₂ * | -4,09 | 2,27 | 2,00 | 1,04 |
| NaBr-CdBr ₂ | -5,33 | -2,54 | 2,41 | 1,01 |
| NaBr-MnBr ₂ | -5,81 | -3,21 | 2,41 | 1,08 |
| NaBr-MgBr ₂ | -5,11 | -2,94 | 2,82 | 1,32 |
| NaBr-CoBr ₂ | -7,96 | -4,28 | 3,00 | 1,26 |
| NaI-CdI ₂ | -4,57 | -0,20 | 2,41 | 1,01 |
| NaI-MnI ₂ | -4,05 | -1,80 | 2,41 | 1,08 |
| NaI-MgI ₂ | -0,40 | -3,44 | 2,82 | 1,32 |
| NaI-CoI ₂ | -7,04 | -1,94 | 3,00 | 1,26 |
| LiF-MnF ₂ * | -1,26 | 1,27 | 1,86 | 1,34 |
| LiF-MgF ₂ | -0,64 | -2,14 | 2,18 | 1,09 |
| LiBr-CoBr ₂ | -0,42 | -1,42 | 2,32 | 1,15 |
| LiBr-ZnBr ₂ | -1,98 | 0,25 | 2,55 | 1,22 |
| AgCl-CoCl ₂ | - | -1,44 | 2,32 | 1,45 |
| AgCl-ZnCl ₂ | -1,73 | 1,00 | 2,55 | 1,36 |
| AgCl-BeCl ₂ | -2,71 | -1,26 | 5,91 | 3,32 |
| AgI-CoI ₂ | -0,49 | -1,32 | 2,32 | 1,45 |
| AgI-ZnI ₂ | -2,28 | 0,56 | 2,55 | 1,36 |

Примечания: * в системе возможно образование твердых растворов

Note: * systems inclined to to the formation of solid solutions

и $0,650 \pm 0,003$ кДж/моль при концентрации 85 мол.% CoCl₂. В системах, содержащих твердые растворы, параметр взаимодействия имеет положительные значения и больше 1. Кроме того, на тип твердых растворов влияет электронная конфигурация катионов: у Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ – это [Ar]4s²3d⁶, [Ar]4s²3d⁷, [Ar]4s²3d⁸ соответственно. Следует отметить тот факт, что в системах LiCl-Fe(Co,Ni)Cl₂, помимо образования твердых растворов перитектического типа, большая вероятность протекания процессов, связанных с комплексообразованием в расплаве. Об этом свидетельствуют отрицательные значения параметра взаимодействия $\omega_{FeCl_2}/RT = -1,00$, $\omega_{CoCl_2}/RT = -1,35$ и $\omega_{NiCl_2}/RT = -2,00$, большая разница в поляризующем действии катионов $\varphi_{Fe^{2+}}/\varphi_{Li^+} = 2,35$, $\varphi_{Co^{2+}}/\varphi_{Li^+} = 2,45$ и $\varphi_{Ni^{2+}}/\varphi_{Li^+} = 2,55$.

В таблице 2 приведены эвтектические системы с отрицательным отклонением экспериментальных кривых ликвидуса от идеальных (параметр взаимодействия меньше -1), склонные к комплексообразованию в расплаве [21–24]. Отношение поляризующего действия катионов в системах больше 1,5 и изменяется в широком интервале $1,65 \leq \varphi_6/\varphi_M \leq 5,90$. В системах NaBr-SnBr₂ и LiF-MnF₂, наряду с отрицательным отклонением ликвидуса, имеет место положительное отклонение, то есть в этих системах, наряду с процессами комплексообразования в расплаве, возможна склонность к образованию твердых растворов. Максимальная энтальпия смешения расплавов имеет отрицательные значения и находится в интервале концентраций 50±10 мол.%. Например, в системе NaF-CdF₂ она равна $-5,30 \pm 0,03$ кДж/моль ($c_{см}^{макс} = 50-60$ мол.% NaF), в хлоридных системах NaCl-Ca(Fe,Co)Cl₂ – $-3,89 \pm 0,03$, $-7,24 \pm 0,03$ и $-8,41 \pm 0,03$ кДж/моль, соответственно, при концентрации 50-60 мол.% NaCl. Для системы AgCl-ZnCl₂ максимальная энтальпия смешения равна $-3,11 \pm 0,03$ кДж/моль при температуре 768 К и $-2,50 \pm 0,03$ кДж/моль при температуре 928 К и содержании ZnCl₂ в обоих случаях 70 мол.%. В бромидных системах NaBr-Ca(Mg)Br₂ максимальная энтальпия смешения равна $-3,97 \pm 0,03$ и $-5,48 \pm 0,03$ кДж/моль, соответственно, и концентрации 55-60 мол.% NaBr. В системе LiBr-ZnBr₂ энтальпия смешения имеет переменные значения: для состава 85 мол.% LiBr $\Delta H_{см}^{макс}$ имеет положительное значение $0,34 \pm 0,03$ кДж/моль, для состава 25 мол.% LiBr – отрицательное $-2,42 \pm 0,03$ кДж/моль, параметр взаимодействия имеет отрицательное значение. Вероятно, это связано с температурным фактором: энтальпию смешения расплавленных галогенидов определяли при более высокой температуре (938 К), чем отклонение ликвидуса (555 К).

Для эвтектических систем, приведенных в таблице 2, существует корреляция между поляризующим действием катионов, отклонениями кривых ликвидуса и энтальпией смешения расплавленных галогенидов: с увеличением разницы поляризующего действия катионов параметр взаимодействия и энтальпия смешения растут (по абсолютному значению).

Для диаграмм плавкости эвтектического типа со смещенной эвтектикой (концентрация галогенида в эвтектической точке близка к его точке плав-

ления): TlCl-BaCl_2 , LiCl-HgCl_2 , $\text{AgCl-Ba(Sr,Ni)Cl}_2$, CuCl-MgCl_2 , поляризующее действие катионов и их радиус изменяются в широком диапазоне: $1,00 \leq r_0/r_M \leq 2,55$ и $1,00 \leq r_0/r_M \leq 1,65$. Важным фактором, определяющим тип этих диаграмм плавкости, является температурный фактор, а именно: температуры плавления галогенидов отличаются почти в 2 раза и более.

Таким образом, по отклонению экспериментальных кривых ликвидуса от рассчитанных по уравнению Шредера (идеальных), можно судить о структурных изменениях, происходящих в диаграммах плавкости двойных галогенидных систем с общим анионом и степенью окисления катионов 1+ и 2+. С увеличением положительных отклонений ликвидуса ($\omega/RT > 1$) отмечается переход от эвтектических систем, близких к идеальным к эвтектическим системам склонных к образованию твердых растворов, и далее к системам с ограниченными твердыми растворами и с твердыми растворами с минимумом на кривой ликвидуса. Наиболее важными факторами, влияющими на образование твердых растворов, являются структурный тип кристаллической решетки галогенидов, радиусы катионов и их электронная конфигурация.

С увеличением отрицательных отклонений ликвидуса ($\omega/RT < -1$) имеет место переход от эвтектических систем, близких к идеальным, к эвтектическим системам, склонных к комплексообразованию в расплаве, и далее к диаграммам состояния с образованием соединений.

Основную роль при образовании соединений играет поляризующее действие катионов. При этом, чем больше разница поляризующего действия катионов, тем более вероятным является наличие соединения в данной системе. Существует корреляция между энтальпией смешения расплавленных галогенидов и поляризующим действием катионов: с ростом поляризующего действия катиона, в большинстве систем, отмечается рост (по абсолютному значению) максимальной энтальпии смешения расплавленных галогенидов.

ЛИТЕРАТУРЫ

- Парамонов Ю.А., Парфенюк В.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1991. Т. 34. Вып. 1. С. 69-71;
Paramonov Yu.A., Parfenyuk V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1991. V. 34. N 1. P. 69-71 (in Russian).
- Чанкина Т.И., Уханова А.В., Парфенюк В.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 11. С. 118-123;
Chankina T.I., Ukhanova A.V., Parfenyuk V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 11. P. 118-123 (in Russian).
- Чанкина Т.И., Парфенюк В.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 21-24;
Chankina T.I., Parfenyuk V.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 5. P. 21-24. (in Russian).
- Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К.** Координационная химия солевых расплавов. Киев: Наукова Думка. 1977. 332 с.;
Volkov S.V., Grishchenko V.F., Delimarskiy Yu.K. Coordination chemistry of salt melts. Kiev: Naukova Dumka. 1977. 332 p. (in Russian).
- Витинг Л.М.** Высокотемпературные растворы-расплавы: Учебное пособие. М.: Изд-во МГУ. 1991. 221 с.;
Viting L.M. High-temperature solutions-melts: Training manual. M.: Izdatelstvo MGU. 1991. 221 p. (in Russian).
- Чиканов В.Н.** // Журн. неорганич. химии. 2007. Т. 52. № 3. С. 484-486;
Chikanov V.N. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2007. V. 52. N 3. P. 431-433.
- Чиканов В.Н., Шалимов Ю.Н.** // Химия, новые материалы, химические технологии. Межвузовский сборник научных трудов. Воронеж. гос. технологич. ун-т. 2012. Вып. 2. С. 99-104.
Chikanov V.N., Shalimov Y.N. // Chemistry, New materials, Chemical technologies. Interuniversity collection of scientific works. Voronezh State Technological University. 2012. V. 2. P. 99-104. (in Russian).
- Глазов В.М., Павлова Л.М.** Химическая термодинамика и фазовые равновесия. 2-е издание переработанное и дополненное. М.: Металлургия. 1988. 560 с.;
Glazov V.M., Pavlova L.M. Chemical thermodynamics and phase equilibrium. 2-nd edition revised and supplemented. M.: Metallurgiya. 1988. 560 p. (in Russian).
- Свойства неорганических соединений. Справочник. /Под ред. Ефимова А.И. Л.: Химия. 1983. 392 с.;
Properties of inorganic compounds. Handbook. / Ed. Efimov A.I. L.: Khimiya. 1983. 392 p. (in Russian).
- Нарай-Сабо И.** Неорганическая кристаллохимия. Будапешт. Изд-во: АН Венгрии. 1969. 504 с.
Narai-Sabo I. Inorganic crystal chemistry. Budapest. Izdatelstvo AN Hungary. 1969. 504 p. (in Russian).
- Уэллс А.** Структурная неорганическая химия. Перевод с англ. М.: Мир. 1987. Т. 2. 696 с.;
Wells A. Structural inorganic chemistry. Translation from English. M.: Mir. 1987. V. 2. 696 p. (in Russian).
- Термодинамические свойства расплавов солевых систем. Справочное пособие. / Под ред. Городыского А.В. Киев: Наукова Думка. 1985. 170 с.
Thermodynamic properties of melts of salt systems. Handbook. / Ed. Gorodyskiy A.V. Kiev: Naukova Dumka. 1985. 170 p. (in Russian).
- Воскресенская Н.К.** Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. Москва-Ленинград: АН СССР. 1961. Т. 1. 845 с.;
Voskresenskaya N.K. Handbook of fusibility of systems from the dry inorganic salts. Moscow-Leningrad: AN USSR. 1961. V. 1. 845 p. (in Russian).
- Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В.** Диаграммы плавкости хлоридных систем. Л.: Химия. 1972. 384 с.;
Korshunov B.G., Safonov V.V., Drobot D.V. Diagrams of fusibility of chloride systems. L.: Khimiya. 1972. 384 p. (in Russian).
- Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник./ Под ред. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. М.: Металлургия. 1977. Ч. 1. 416 с.;
Diagram of fusibility of salt systems. Handbook. / Ed. Posypayko V.I., Alekseeva E.A. M.: Metallurgiya. 1977. Part 1. 416 p. (in Russian).

16. Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник. /Под ред. Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. М.: Metallurgiya. 1977. Ч. 2. 304 с.;
Diagram of fusibility of salt systems. Handbook. / Ed. Posypayko V.I., Alekseeva E.A. M.: Metallurgiya. 1977. Part 2. 304 p. (in Russian).
17. **Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В.** Диаграммы плавкости галогенидных систем переходных элементов. М.: Metallurgiya. 1977. 248 с.;
Korshunov B.G., Safonov V.V., Drobot D.V. Diagrams of fusibility of halogenide systems of transition elements. M.: Metallurgiya. 1977. 248 p. (in Russian).
18. **Коршунов Б.Г., Сафонов В.В., Дробот Д.В.** Фазовые равновесия в галогенидных системах. М.: Metallurgiya. 1979. 182 с.;
Korshunov B.G., Safonov V.V., Drobot D.V. Phase equilibrium in halogenide systems. M.: Metallurgiya. 1979. 182 p. (in Russian).
19. **Коршунов Б.Г., Сафонов В.В.** Галогенидные системы. М.: Metallurgiya. 1984. 303 с.
Korshunov B.G., Safonov V.V. Halogenide systems. M.: Metallurgiya. 1984. 303 p. (in Russian).
20. **Коршунов Б.Г., Сафонов В.В.** Галогениды. М.: Metallurgiya, 1991. 288 с.;
Korshunov B.G., Safonov V.V. Halogenides. M.: Metallurgiya. 1991. 288 p. (in Russian).
21. **Чиканов В.Н., Чиканов Н.Д.** // Журн. неорганич. химии. 2000. Т. 45. № 7. С. 1221-1224;
Chikanov V.N., Chikanov N.D. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2000. V. 45. N 7. P. 1108-1111.
22. **Чиканов В.Н.** // Журн. неорганич. химии. 2006. Т. 51. № 7. С. 1212-1218;
Chikanov V.N. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2006. V. 51. N 7. P. 1132-1138.
23. **Чиканов В.Н.** // Журнал неорганической химии. 2008. Т. 53. № 5. С. 876-881;
Chikanov V.N. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2008. V. 53. N 5. P. 812-817.
24. **Чиканов В.Н., Чиканов Н.Д.** // Журн. неорганич. химии. 1999. Т. 44. № 12. С. 2077-2080;
Chikanov V.N., Chikanov N.D. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1999. V. 44. N 12. P. 1970-1973.

Кафедра электромеханических систем и электроснабжения

УДК 544. 723 : 677.11 : 677.027.6 : 533.9-115

Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, С.В. Натарева, Е.А. Дубкова

ВЛИЯНИЕ ПЛАЗМЕННОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЛЬНЯНОГО ВОЛОКНА

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: tatianaenik@mail.ru; kozlov@isuct.ru; natoret@mail.ru

Исследовано влияние плазменного модифицирования на сорбционные свойства короткого льняного волокна по отношению к ионам Zn(II). Обнаружено, что модифицирование льняного волокна плазмой газового разряда атмосферного давления и газоразрядной плазмой низкого давления приводит к увеличению сорбционной емкости природного материала и сокращению времени достижения сорбционного равновесия в системе водный раствор ZnSO₄ – сорбент. Отмечается, что достигаемый эффект зависит от вида разряда.

Ключевые слова: сорбция, плазма, льняное волокно

Для извлечения ионов тяжелых металлов из водных сред все большее применение находят сорбенты на основе целлюлозы, благодаря их доступности, дешевизне и экологической безопасности [1-3]. Целлюлозосодержащие сорбенты обладают, как правило, невысокими сорбционными свойствами. Для повышения сорбционной емкости данных сорбентов проводят их обработку различными методами, например, механическими, физи-

ческими, химическими, физико-химическими и другими [4-8]. Перспективным направлением модифицирования полимерных сорбентов является использование экологически чистых плазменных технологий [9-10]. Величина ионообменной адсорбции во многом определяется количеством и доступностью функциональных групп, величиной удельной поверхности адсорбента, его пористостью и др. [11].

Целью настоящей работы является исследование влияния плазменного модифицирования целлюлозосодержащего природного полимера – короткого льняного волокна на его сорбционные свойства по отношению к ионам Zn(II).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы: короткое льняное волокно, представляющее собой вторичный продукт переработки льняной промышленности следующего состава %: целлюлоза (75...78), гемицеллюлоза (9.4...11.9), лигнин (3.8), пектиновые вещества (2.9...3.2), воскообразные вещества (2,7), азотсодержащие вещества в расчете на белки (1.9...2.1), минеральные вещества (1.3...2.8) [12]; ZnSO₄·7 H₂O марки «х.ч.»; NaOH марки «х.ч.».

Величину удельной поверхности адсорбента и распределение пор по размерам определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Quantachrome Nova 1200e (США). Подготовку образца адсорбента проводили путем его дегазации под вакуумом в течение 3 ч при 60°C.

Модифицирование сорбентов проводили с применением двух видов разряда. Схемы лабораторных установок, использованных для обработки сорбента плазмой разряда атмосферного давления и газоразрядной плазмой низкого давления, аналогичны приведенным в [13]. Модифицирование короткого льняного волокна плазмой разряда атмосферного давления проводили в стеклянной ячейке, имеющей два металлических электрода и снабженной магнитной мешалкой. Один из электродов (катод) погружен в раствор, второй электрод (анод) расположен над поверхностью раствора электролита на расстоянии 5 мм. Сорбент помещали в ячейку и заливали раствором NaOH концентрацией 0.5 г·л⁻¹ при модуле раствор/сорбент 80. На электроды подавали напряжение ~ 1 кВ, в результате чего между электродом в газовой фазе и поверхностью водного раствора электролита возникал тлеющий газовый разряд атмосферного давления. Ток разряда I изменяли от 15 до 30 мА. Время обработки τ_{обр} варьировали в интервале 5...30 мин. После обработки сорбент извлекали из ячейки и высушивали на воздухе при комнатной температуре до постоянного веса.

Модифицирование короткого льняного волокна газоразрядной плазмой низкого давления проводили в плазмохимическом реакторе, представляющем собой стеклянную трубку, в боковых отростках которой расположены металлические электроды. Сорбент помещали в реактор, в котором предварительно при помощи вакуумного насоса создавали разрежение до достижения остаточного давления 1 Па. Затем в него подавали по-

ток воздуха со скоростью 5 см·с⁻¹ при непрерывном откачивании системы вакуумным насосом. Для обработки сорбента использовали тлеющий разряд со следующими параметрами: рабочее давление 100 Па, ток разряда 15 и 30 мА, напряжение на электродах ~ 1 кВ. Время обработки сорбента варьировали в интервале от 5 до 30 мин.

Изучение процесса сорбции ионов Zn (II) осуществляли в статических условиях из водных растворов сульфата цинка при перемешивании и термостатировании, 293 К. Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема [14]. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок помещали навески (*m*) нативного или модифицированного плазмой льняного волокна по 0.1 г, заливали их 10 мл (*V*) водного раствора сульфата цинка с начальной концентрацией (*C*₀) 1.5·10⁻⁴ моль·л⁻¹ и выдерживали от 30 мин до 24 ч. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию ионов цинка (*C*_τ) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Сатурн». Сорбционную емкость (*A*_τ) сорбента в каждый данный момент времени рассчитывали по формуле:

$$A_{\tau} = \frac{C_0 - C_{\tau}}{m} \cdot V$$

В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе (*C*_р) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость сорбента (*A*_р):

$$A_p = \frac{C_0 - C_p}{m} \cdot V$$

Степень извлечения определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\%$$

Для получения изотерм сорбции в серию пробирок помещали навески короткого льняного волокна по 0.1 г и заливали их 10 мл водного раствора сульфата цинка с начальными концентрациями 1.5·10⁻⁴ - 8·10⁻³ моль·л⁻¹, выдерживали до достижения состояния равновесия. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем концентрацию ионов металла.

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных равновесных и кинетических опытов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из трех параллельных опытов [15]. Погрешность прибора «Сатурн» при определении концентрации ионов металлов составляет 3 %. Погрешность эксперимента не превышала 10 %.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изотермы адсорбции-десорбции азота льняным волокном представлены на рис. 1.

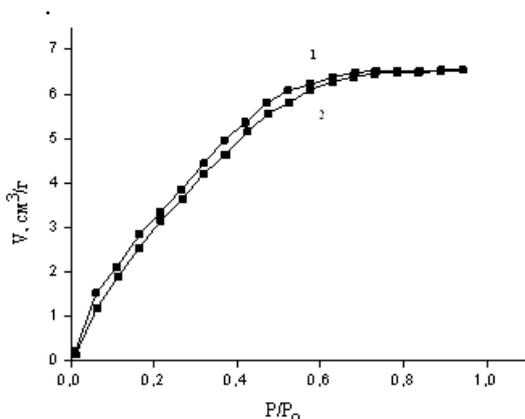


Рис. 1. Изотермы адсорбции (1) – десорбции (2) азота льняным волокном

Fig. 1. The nitrogen adsorption (1) -desorption (2) isotherms with the flax fiber

Установлено, что удельная поверхность сорбента достигает $15.9 \text{ м}^2/\text{г}$. Сравнивая полученное значение удельной поверхности льняного волокна с удельной поверхностью ряда других целлюлозосодержащих материалов (солома пшеницы – $10 \text{ м}^2/\text{г}$, шелуха гречихи – $11 \text{ м}^2/\text{г}$, лузга подсолнечника – $20 \text{ м}^2/\text{г}$) [3], можно заключить, что изучаемый биополимер обладает довольно развитой для целлюлозосодержащих материалов поверхностью. Это свидетельствует о перспективности использования льняного волокна для извлечения ионов тяжелых металлов из водных растворов различной природы, в том числе, пищевых систем, а также в качестве энтеросорбента и пищевых добавок.

В последнее время сорбцию различных веществ (неполярных, полярных и ионогенных соединений) на микропористых сорбентах, в том числе, на сорбентах целлюлозной природы, описывают с позиций теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [16]. Уравнение ТОЗМ для адсорбции из растворов в его наиболее общей форме имеет вид:

$$\ln A = \ln A_{\infty} - (RT/E)^n (\ln C_s / C_p)^n,$$

где E – характеристическая энергия адсорбции, C_s – растворимость сорбата, A_{∞} – предельная концентрация сорбата в адсорбционной фазе, n – целое число, преимущественно 1, 2, 3.

Согласно литературным данным, большая часть внутреннего пространства целлюлозного волокна приходится на поры диаметром 3 нм, поэтому такие сорбенты можно отнести к твердым адсорбентам с развитой микропористой структу-

рой [17]. В настоящей работе было определено, что средний диаметр пор льняного волокна составляет 3.2 нм. Согласно литературным данным, свободный объем хлопкового волокна достигает $0.13\text{-}0.26 \text{ см}^3/\text{г}$ [18], что и обеспечивает относительно высокую сорбционную способность целлюлозосодержащих сорбентов. Однако в случае льняного волокна экспериментально определенный общий объем пор оказался несколько меньше и составил $0.09 \text{ см}^3/\text{г}$.

Важными характеристиками полимерных сорбентов являются величина сорбционной емкости и время достижения сорбционного равновесия [11]. Кинетические исследования показали, что при сорбции ионов Zn (II) нативным коротким льняным волокном равновесие в системе устанавливается в течение 40 мин. При этом величина сорбционной емкости природного полимера составляет $9.7 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{кг}^{-1}$ (рис. 2, кр. 3). Полученные результаты свидетельствуют о достаточно хороших кинетических свойствах при невысоких сорбционных емкостях природного сорбента.

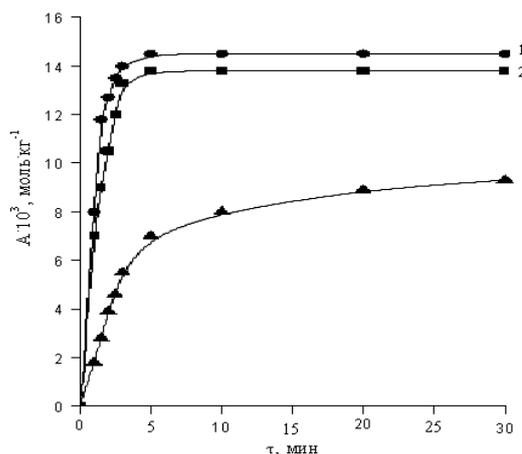


Рис. 2. Кинетика сорбции ионов Zn(II) коротким льняным волокном, модифицированным при $I = 30 \text{ мА}$, $\tau_{\text{обр}} = 30 \text{ мин}$ плазмой разряда атмосферного давления (1) и газоразрядной плазмой низкого давления (2); 3 - нативным льняным волокном
Fig. 2. Sorption kinetics of Zn (II) ions with the short flax fiber modified by a plasma of atmospheric pressure discharge at $I = 30 \text{ мА}$, $\tau = 30 \text{ min}$ (1) and by a gas discharge plasma of low pressure (2); 3 - native flax fiber

Природный лен представляет собой набор полимеров, содержащих различные функциональные группы, которые обладают донорными свойствами: карбоксильную, эфирную, гидроксильную. Эти группы способны сорбировать ионы металлов. Одновременно в льняном волокне присутствуют и гидрофобные компоненты, к которым относятся лигнин и воскообразные вещества, препятствующие смачиванию природного сорбента и протеканию процесса сорбции. Следовательно, для улучшения сорбционных свойств льняного

волокна необходимо удалить из него гидрофобные вещества или модифицировать их. Кроме того, желательна формирование новых сорбционно-активных групп в составе сорбента. Поэтому было исследовано влияние плазменной обработки на равновесно-кинетические характеристики короткого льняного волокна по отношению к ионам Zn (II). Природный лен представляет собой набор полимеров, содержащих различные функциональные группы, которые обладают донорными свойствами: карбоксильную, эфирную, гидроксильную. Эти группы способны сорбировать ионы металлов. Одновременно в льняном волокне присутствуют и гидрофобные компоненты, к которым относятся лигнин и воскообразные вещества, препятствующие смачиванию природного сорбента и протеканию процесса сорбции. Следовательно, для улучшения сорбционных свойств льняного волокна необходимо удалить из него гидрофобные вещества или модифицировать их. Кроме того, желательна формирование новых сорбционно-активных групп в составе сорбента. Поэтому было исследовано влияние плазменной обработки на равновесно-кинетические характеристики короткого льняного волокна по отношению к ионам Zn (II).

Результаты кинетических опытов по сорбции ионов Zn(II) коротким льняным волокном, модифицированным газоразрядной плазмой низкого давления и плазмой разряда атмосферного давления, представлены на рис. 2 (кр.1,2). Полученные данные свидетельствуют о том, что оба способа модифицирования приводят к росту сорбционной способности короткого льняного волокна примерно в 1.5 раза. При этом наибольший эффект достигается в случае активации сорбента плазмой разряда атмосферного давления. Одновременно наблюдается сокращение времени сорбции ионов цинка образцами короткого льняного волокна, модифицированными плазмой, по сравнению с нативным образцом с 40 до 5 мин.

Влияние времени модифицирования на сорбционную емкость короткого льняного волокна представлено на рис. 3 для двух видов разряда при значениях тока в каждом случае – 15 мА и 30 мА.

Следует отметить, что длительность модифицирующего воздействия оказывает заметное влияние на увеличение сорбционной способности полимера. Как видно из рисунка, эффект плазменной активации на сорбционные свойства короткого льняного волокна наблюдается уже после 5 мин воздействия разряда. При этом рост сорбционной емкости сорбента происходит в течение всего времени модифицирования, несколько замедляясь к концу этого периода. Для времени активации 30 мин и тока разряда 30 мА степень извлечения ио-

нов цинка модифицированными сорбентами, по сравнению с нативным льняным волокном, увеличивается в 1.4-1.5 раза для газоразрядной плазмы низкого давления и плазмы разряда атмосферного давления соответственно. Несколько более низкие результаты наблюдаются при токе разряда 15 мА.

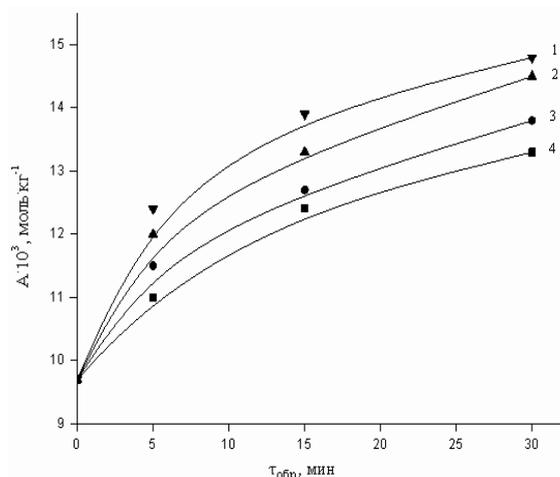


Рис. 3. Влияние на сорбционную способность короткого льняного волокна времени модифицирования плазмой разряда атмосферного давления (1,2) и газоразрядной плазмой низкого давления (3,4) при $I = 30$ мА (1,3) и при $I = 15$ мА (2,4)

Для установления оптимальных параметров процесса плазменной активации природного сорбента было изучено влияние различных способов и режимов модифицирования на кинетические и сорбционные характеристики полимера. В табл. 1 представлены результаты модифицирования короткого льняного волокна плазмой разряда атмосферного давления и газоразрядной плазмой низкого давления в сравнении с нативным сорбентом, а также с коротким льняным волокном, обработанным раствором NaOH концентрацией $0.5 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$. Обработка таким раствором щелочи выбрана в связи с тем, что он, согласно методике, используется при активации сорбента в плазменно-растворной системе. Поэтому необходимо было оценить вклад каждого вида модифицирования в интегральный эффект увеличения сорбционной емкости короткого льняного волокна. Как видно из табл. 1, модифицирование сорбента раствором NaOH приводит к возрастанию степени извлечения ионов цинка на 10 % и уменьшению времени сорбции приблизительно в 2.5 раза по сравнению с природным волокном. Это можно объяснить тем, что в процессе щелочной обработки происходит удаление гемицеллюлоз, частичное удаление гидрофобных воскообразных веществ и лигнина,

затрудняющих адсорбцию водных растворов реагентов (ионов цинка) и замедляющих скорость их проникновения вглубь волокна. В результате возрастает пористость и гидрофильность льняного волокна, а также увеличивается доступность функциональных групп, способных связывать ионы тяжелых металлов.

Данные, представленные в табл.1, свидетельствуют, что плазменное модифицирование приводит к значительному улучшению сорбционно-кинетических свойств природного сорбента.

При сорбции ионов Zn (II) на сорбентах, модифицированных плазмой разряда атмосферного давления и газоразрядной плазмой низкого давления, время достижения равновесия в гетерогенной системе сокращается в 4 - 8 раз и, в зависимости от продолжительности обработки, составляет 5–10 мин.

Таблица 1

Влияние плазменной обработки на сорбционные свойства льняного волокна
Table 1. The influence of plasma modifying on sorption properties of a short flax fiber

| Сорбент | τ_p , мин | C_p , мг·л ⁻¹ | α , % | $A \cdot 10^3$, моль·кг ⁻¹ |
|-------------------------|----------------|----------------------------|--------------|--|
| 1 | 40 | 3.8 | 62 | 9.7 |
| 2 | 15 | 2.8 | 72 | 11.3 |
| 3 ($\tau_{обр}$, мин) | | | | |
| 5 | 10 | 2.2 | 78 | 12.2 |
| 15 | 7 | 1.9 | 81 | 12.7 |
| 30 | 5 | 1.5 | 85 | 13.3 |
| 4 ($\tau_{обр}$, мин) | | | | |
| 5 | 10 | 2.0 | 80 | 12.5 |
| 15 | 7 | 1.7 | 83 | 13.0 |
| 30 | 5 | 1.2 | 88 | 13.8 |
| 5 ($\tau_{обр}$, мин) | | | | |
| 5 | 8 | 1.6 | 84 | 13.1 |
| 15 | 6 | 1.2 | 88 | 13.8 |
| 30 | 5 | 0.7 | 93 | 14.5 |
| 6 ($\tau_{обр}$, мин) | | | | |
| 5 | 8 | 1.4 | 86 | 13.4 |
| 15 | 6 | 1.0 | 90 | 14.1 |
| 30 | 5 | 0.5 | 95 | 14.8 |

Примечания: 1 – немодифицированный; 2 – модифицированный NaOH концентрацией 0.5 г·л⁻¹; 3 и 4 – модифицированный газоразрядной плазмой низкого давления током разряда 15 мА и 30 мА соответственно; 5 и 6 – модифицированный плазмой разряда атмосферного давления током 15 мА и 30 мА соответственно; τ_p – время установления равновесия

Note: 1 - no modifying; 2 – modified by NaOH with the concentration of 0.5 g/l; 3 and 4 – modified with a gas discharge plasma of low pressure at discharge currents of 15 mA and 30 mA, respectively; 5 and 6 – modified with a discharge plasma of atmospheric pressure at currents of 15 mA and 30 mA, respectively; τ_p – time of equilibrium attainment

Наблюдаемый эффект, по-видимому, объясняется одновременным протеканием нескольких

процессов. Во-первых, процессов окисления и удаления инкрустирующих веществ: гемицеллюлоз, воскообразных и пектиновых веществ и лигнина. Во-вторых, процессов частичной деполимеризации и окисления целлюлозы как основного компонента льна.

Таким образом, плазменная обработка приводит к химическим изменениям поверхностных слоев льняного волокна (около 5 нм). Обработка в тлеющем разряде низкого давления снижает молекулярную массу целлюлозы и окисляет ее с образованием, преимущественно, альдегидных групп [13]. Отмечается также образование низкомолекулярных фракций целлюлозы, которые удаляются промывкой в воде. Вероятно, этим объясняется меньший рост степени извлечения ионов цинка коротким льняным волокном, модифицированным газоразрядной плазмой низкого давления, по сравнению с увеличением степени извлечения ионов цинка льняным волокном, модифицированным плазмой разряда атмосферного давления.

Модифицирование плазмой разряда атмосферного давления также сопровождается процессами деполимеризации и окисления. Однако в данном случае на обрабатываемый материал оказывается более мягкое воздействие; процессы деструкции не затрагивают полимер столь глубоко, и результирующий эффект сохраняется во времени.

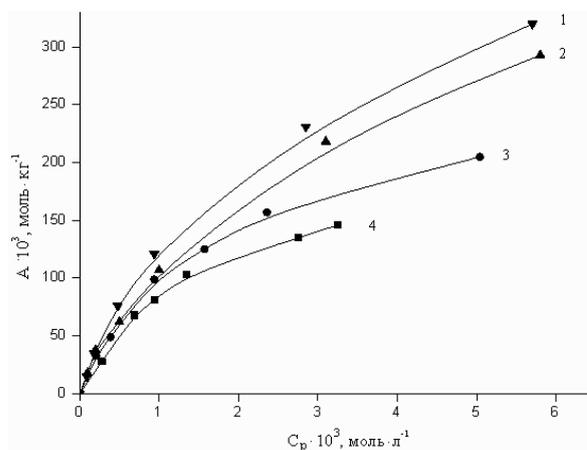


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов Zn(II) коротким льняным волокном, модифицированным при I = 30 мА, $\tau_{обр}$ = 30 мин плазмой разряда атмосферного давления (1), газоразрядной плазмой низкого давления (2); 3 - льняным волокном, обработанным раствором NaOH; 4 - нативным льняным волокном
Fig. 4. The sorption isotherms of Zn (II) ions with the short flax fiber modified at I = 30 mA, $\tau = 30$ min by a plasma of atmospheric pressure discharge (1), by a gas-discharge plasma of low pressure (2); 3 - flax fiber processed by NaOH solution; 4 - native flax fiber

Главное отличие двух видов плазменного модифицирования сорбента заключается в качественном и количественном различии генерируемых

активных частиц и производимом ими действии на полимер. В плазме разряда атмосферного давления концентрация атомарного кислорода соизмерима с таковой в плазме низкого давления, в то время как концентрация синглетного кислорода значительно меньше, а концентрация озона выше на несколько порядков величины. Переход к влажному воздуху приводит к заметному уменьшению концентрации озона и атомарного кислорода, но вместо них появляются окислители с иными свойствами – радикалы OH и HO₂ [13].

Для определения параметров, характеризующих сорбционную емкость немодифицированного и модифицированного короткого льняного волокна, были получены изотермы сорбции ионов Zn (II) из водных растворов ZnSO₄ (рис. 4).

Параметры обработки линейной зависимости $\ln A = f[\ln(C_s/C_p)]$ при $n = 1$ методом наименьших квадратов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Обработка изотерм сорбции по модели ТОЗМ
Table 2. Treatment of sorption isotherms on Theory of Volume Filling of Micropores

| Сорбент | $\ln A_\infty$ | RT/E | r | A_∞ , моль/кг |
|------------------|-----------------|------------------|------|----------------------|
| Нативный | 0.72 ± 0.58 | -0.56 ± 0.07 | 0.98 | 2.05 |
| Модифицированный | 1.25 ± 0.45 | -0.64 ± 0.06 | 0.98 | 3.49 |

Высокие значения коэффициента корреляции r , приведенные в табл. 2, показывают, что вид зависимости A от C_s/C_p статистически значим и модель ТОЗМ может быть рекомендована для описания равновесия в системе волокнистый сорбент – водный раствор ZnSO₄.

ВЫВОДЫ

1. Исследованы сорбционные свойства нативного и плазменно модифицированного короткого льняного волокна по отношению к ионам Zn (II). Обнаружено, что время достижения сорбционного равновесия τ_p в системе водный раствор сульфата цинка – короткое льняное волокно, модифицированное плазмой, сокращается в 4-8 раз по сравнению с τ_p для немодифицированного волокна и составляет 5-10 мин в зависимости от продолжительности обработки.

2. Установлено, что плазменное модифицирование короткого льняного волокна приводит к увеличению его предельной сорбционной емкости примерно в 3-3.5 раза. При этом наибольший эффект достигается в случае модифицирования льняного волокна плазмой разряда атмосферного давления.

3. Улучшение равновесно-кинетических характеристик природного полимера можно объ-

яснить протеканием процессов деструкции и окисления, приводящих к удалению из сорбента гидрофобных веществ, повышению гидрофильности, пористости, увеличению внутренней поверхности, увеличению доступности имеющихся функциональных групп, а также образованию новых сорбционно-активных групп в модифицируемом полимере.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багровская Н.А., Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Лилин С.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 4. С. 131-133; Bagrovskaya N.A., Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Lilin S.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2002. V. 45. N 4. P. 22-27 (In Russian).
2. Michado R., Carvalho J.R., Correia M.J.N. // J. Chem. Technol and Biotechnol. 2002. V. 77. N 12. P. 1340-1348.
3. Chamarchy S., Seo C.W., Marshall W.E. // J. Chem. Technol and Biotechnol. 2001. V. 76. N 6. P. 593-597.
4. Shukla S.R., Sakhardande V.D. // J. Appl. Polym. Sci. 1990. V. 41. N 11-12. P. 2655-2663.
5. Toshihiko S., Kazuhiro K., Hiromi K., Yasuo O. // J. Soc. Fiber Sci. and Technol. 1983. V. 39. N 12. P. 519-524.
6. Ставицкая С.С., Миронюк Т.И., Картель Н.Т., Стрелко В.В. // ЖПХ. 2001. Т. 74. N 4. С. 575-578; Stavitskaya S.S., Mironyuk T.I., Kartel N.T., Strelko V.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2001. V. 74. N 4. P. 575-578 (in Russian).
7. Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Лилин С.А., Козлов В.А. Патент РФ № 2258560. 2005; Nikiforova T.E., Bagrovskaya N.A., Lilin S.A., Kozlov V.A. RF Patent N 2258560. 2005. (In Russian).
8. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Багровская Н.А., Родионова М.В. // ЖПХ. 2007. Т. 80. № 2. С. 236-241; Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Bagrovskaya N.A., Rodionova M.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2007. V. 80. N 2. P. 236-241. (In Russian).
9. Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Лилин С.А., Козлов В.А., Максимов А.И., Титов В.А. Патент РФ № 2217231. 2003; Nikiforova T.E., Bagrovskaya N.A., Lilin S.A., Kozlov V.A. Maksimov A.I., Titov V.A. RF Patent N 2217231. 2003. (in Russian).
10. Лилин С.А., Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А., Максимов А.И., Сергеева И.Н. Патент РФ № 2217389. 2003. Lilin S.A., Nikiforova T.E., Bagrovskaya N.A., Kozlov V.A. Maksimov A.I., Sergeeva I.N. RF Patent № 2217389. 2003. (in Russian).
11. Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. Л.: Химия. 1983. 295 с.; Ashirov A. Ion exchange purification of wastewater, solutions and gases. L.: Khimia. 1983. 295 p. (in Russian).
12. Кричевский Г.Е., Корчагин М.В., Сенахов А.В. Химическая технология текстильных материалов. М.: Легпромбытиздат. 1985. 640 с.; Krichevsky G.E., Korchagin M.V., Senakhov A.V. Chemical technology of textile materials. M.: Legprombytizdat. 1985. 640 p. (in Russian).
13. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука. 2004. 496 с.; Kutepov A.M., Zakharov A.G., Maksimov A.I. Vacuum-plasma and plasma-solution modification of polymer materials. M.: Nauka. 2004. 496 p. (in Russian).

14. **Кокотов Ю.А., Пасечник В.А.** Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.;
Kokotov Y.A., Pasechnik V.A. Equilibrium and kinetics of ion exchange. L.: Khimia. 1970. 336 p. (in Russian).
15. **Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.** Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа. 1985. 327 с.;
Akhazarova S.L., Kafarov V.V. Methods of optimization of experiment in chemical technology. M.: Vysshaya shkola. 1985. 327 p. (In Russian).
16. **Дубинин М.М.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 1. С. 9 – 30;
Dubin M.M. // Izv. AN SSSR. Ser. Khim. 1991. N 1. P. 9-30 (in Russian).
17. **Кленкова Н.И.** Структура и реакционная способность целлюлозы. М.: Наука. 1976. 368 с.;
Klenkova N.I. Structure and reactive ability of cellulose. M.: Nauka. 1976. 368 p. (in Russian).
18. **Мельников Б.Н., Блиничева И.Б.** Теоретические основы технологии крашения волокнистых материалов. М.: Легкая индустрия. 1978. 304 с.;
Mel'nikov B.N., Blinicheva I.B. Theoretical foundations of fibre materials dyeing. M.: Legkaya Industriya. 1978. 304 p. (in Russian).

Кафедра технологии пищевых продуктов и биотехнологии,
кафедра машин и аппаратов химических производств

УДК 622.276

Т.В. Шарипов, А.Г. Мустафин, Р.Н. Гимаев, Ф.Х. Кудашева, А.Д. Бадикова, Р.Н. Галиахметов

ПЕРЕРАБОТКА ОТРАБОТАННОЙ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ – ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ВЫСОКООКТАНОВОГО БЕНЗИНА

(Башкирский государственный университет)
e-mail: tag1957@mail.ru, mag@anrb.ru

Представлен комплексный способ переработки отхода процесса алкилирования – отработанной серной кислоты (ОСК), включающий ее нейтрализацию, отделение экстракцией органической и неорганической фаз, получение сульфата аммония из неорганической части. Разработан способ производства сложных удобрений на основе ОСК, а также с использованием сульфата аммония, получаемого из отхода. Органический остаток отхода использовался для получения битумной и топливной композиций, в качестве реагента для повышения нефтеотдачи пластов, и/или моющих средств. Рассмотрен вариант утилизации органического остатка термическим расщеплением.

Ключевые слова: отработанная серная кислота, экстракция, сульфат аммония, азотное удобрение, битумная композиция, топливная композиция, сложное удобрение, нефтеотдача пластов, технический углерод, моющее средство

ВВЕДЕНИЕ

Из общего объема сернокислотных отходов предприятий на долю нефтехимии приходится не менее 30%, представленных отработанной серной кислотой (ОСК) – отхода процесса алкилирования изопарафинов алкенами производства высокооктанового бензина [1]. При этом октановое число алкилата составляет 95. При получении 1 т алкилата образуется до 130 кг ОСК, т.е. выход отработанной серной кислоты составляет 13% от количества высокооктанового бензина [2]. ОСК процесса алкилирования представляет собой сложную систему в виде подвижной жидкости

черного цвета, состоящую из не менее 85% H₂SO₄, не более 10% органических веществ (в пересчете на углерод) и воды. Органическая составляющая ОСК представлена сульфокислотами, сульфозэфирами, нафтеновыми и ароматическими углеводородами, смолами и асфальтенами [3].

Основным методом регенерации ОСК в настоящее время является высокотемпературное расщепление его в присутствии восстановителя с последующей утилизацией диоксида серы с получением серной кислоты. В качестве восстановителя используют газообразное топливо, кокс, сероводород, серу, высококипящие нефтяные фрак-

ции. Процесс термического расщепления ОСК проводят при температуре 950-1200°C. Как правило, поддержание высокой температуры процесса достигается за счет сжигания топлива и серосодержащего сырья: сероводорода или серы. Данный метод является достаточно универсальным, обеспечивает регенерацию ОСК нефтехимических производств, содержащих примеси углеводородов. Однако известный метод характеризуется высокой коррозионной активностью и значительными эксплуатационными и энергетическими затратами [4-7].

В литературе описаны такие методы регенерации ОСК, как экстракция, гидролиз, повторное концентрирование, вымораживание [3, 8-10]. В работе [11] приводится процесс регенерации ОСК жидким диоксидом серы с образованием несмешиваемой системы типа жидкость-жидкость, при этом часть органических веществ переходит в фазу диоксида серы. Известны способы регенерации ОСК [12,13], включающие ее взаимодействие при повышенной температуре (70-80°C) с перекисью водорода, надуксусной и надпропионовой кислотами при подаче воздуха в зону реакции. При этом протекают реакции разложения органических веществ, показатель ХПК снижается с 110000 до 4200-4500. Однако вышеуказанные методы являются малоэффективными. Поэтому нами были проведены исследования, цель которых заключалась в разработке эффективных способов переработки отработанной серной кислоты с получением целевых продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для лабораторных исследований применяли:

– ОСК по ТУ 2121-02-33818158-99 – отхода установки сернокислотного алкилирования ОАО «УНПЗ НОВОЙЛ» состава, в %: H₂SO₄ – 86,0, органическая часть (в пересчете на углерод) – 10, остаток после прокаливания – 0,15. Плотность – 1,67 г/см³.

– аммиак водный по ГОСТ 3760-79.

В качестве экстрагента использовали:

– спирт этиловый технический, ацетон технический, спирт пропиловый, спирт бутиловый и изобутиловый, тетрагидрофуран, 1-4 диоксан.

Лабораторные опыты по нейтрализации предварительно разбавленной ОСК аммиачной водой проводили в реакторе при перемешивании до достижения нейтральности реакционной среды. Далее реакционную смесь подвергали экстракции с отделением водной и органической фаз. Органическая и неорганическая составляющие ОСК далее перерабатывались с получением целевых продуктов.

Органическая составляющая отработанной серной кислоты имеет сложный состав и включает в %: сульфокислоты – 37,0, сульфозфиры – 8,4, парафино-нафтенновые углеводороды – 22,6, моно- и полицикло-ароматические углеводороды – 6,6 и 8,9 соответственно, смолы – 5,5, асфальтены – 11,0. Органическая составляющая ОСК характеризуется широким интервалом температуры кипения, значительно содержание соединений с температурой перегонки выше 250°C (таблица).

Таблица

Фракционный состав органической части ОСК
Table. Fractional composition of the organic part of the SSA

| Фракционный состав | Массовая доля, % |
|--------------------|------------------|
| Фракция 140-210°C | 13-15 |
| Фракция 210-250°C | 14-17 |
| Фракция 250-290°C | 17-20 |
| Фракция выше 290°C | 44-46 |
| Потери | до 3 |

Нами предлагается комплексный способ переработки ОСК, включающий нейтрализацию серной кислоты, отделение экстракцией органической, неорганической составляющих и их целевое использование.

Из отработанной серной кислоты предлагается получить сульфат аммония [14] нейтрализацией ОСК 20-25%-ной аммиачной водой в присутствии экстрагента при температуре 50-75°C до достижения показателя рН водной среды в пределах 6-8. В качестве экстрагента используют этиловый спирт при массовом соотношении серная кислота в пересчете на моногидрат (мнг, 100% H₂SO₄): экстрагент, равном 1:0,2-0,45. Реакционная масса самопроизвольно делится на органический (верхний) и водный (нижний) слои. Водный слой представляет насыщенный раствор сульфата аммония, который выпаривают и сушат с получением целевого продукта. Способ позволяет получить сульфат аммония с малым содержанием органических примесей (0,1-0,5%), который может быть использован как азотное удобрение.

Для расширения ассортимента сырьевых компонентов [15] предложено в качестве экстрагента использовать также отходы спиртового производства – концентрат головных примесей этилового спирта, содержащий от 70 до 96% об. этилового спирта, или промежуточную фракцию этилового спирта, содержащую от 50 до 75% об. этилового спирта, при массовом соотношении серная кислота (мнг): экстрагент, равном 1:0,4-0,9.

Для повышения эффективности процесса экстракции органической фазы из реакционной массы после нейтрализации ОСК аммиаком пред-

ложено [16] использование в качестве экстрагента ацетона, или смеси этилового спирта и ацетона, или смеси этилового спирта либо ацетона с бутиловым, пропиловым, изобутиловым либо изоамиловым спиртом, или смеси этилового спирта либо ацетона с тетрагидрофураном или 1,4-диоксаном при массовом соотношении серная кислота (мнг):экстрагент, равном 1:0,2-0,4. Определены эффективные соотношения компонентов смеси растворителей для экстракции органических примесей из ОСК [16].

В вышеуказанных процессах [14-16] предлагается осуществлять возврат в процесс растворителя, получаемого при отгонке из органической и водной фаз. Рецикл экстрагента позволяет значительно снизить его расход.

Повышенной агрохимической эффективностью обладают сложные удобрения, содержащие значительные количества сульфатной серы. Производство данных удобрений основано на нейтрализации смеси фосфорной и серной кислот аммиаком с получением сульфоаммофосной пульпы [17], при этом фосфорная кислота предварительно смешивается с абсорбционной жидкостью. Абсорбцию отходящих газов, содержащих аммиак, как правило, проводят водным раствором серной кислоты. Абсорбционная жидкость представляет собой насыщенный раствор сульфата аммония. Предложена технология производства сложных минеральных удобрений [18], где на смешение с фосфорной кислотой дополнительно подается раствор сульфата аммония, получаемого из ОСК. Раствор сульфата аммония подается в объемном соотношении раствор:фосфорная кислота, равное 0,06-0,18:1. Способ позволяет снизить расход технической серной кислоты на 4-10%, при этом исключаются стадии упаривания, сушки раствора сульфата аммония. Принципиальная схема переработки ОСК с получением азотного (сульфата аммония) и сложных удобрений представлена на рисунке.

Технологическая схема переработки ОСК с получением удобрений включает стадии нейтрализации кислоты, экстракции, разделения фаз, отгонки и рецикла растворителя, переработки водной фазы. Возможно также использование порошкообразного сульфата аммония, получаемого из ОСК, в качестве сырья для производства сложных удобрений. При этом сульфат аммония подается на стадию грануляции сложного удобрения.

Разработан способ прямого использования ОСК в производстве удобрений путем получения диаммонийфосфата [19], включающего смешение фосфорной кислоты с ОСК, нейтрализацию ам-

миаком смеси кислот, грануляцию, сушку и последующую очистку отходящих газов в присутствии пеногасителя ПГ-3. На смешение с фосфорной кислотой подают 25-30 кг ОСК в расчете на 1 т фосфорной кислоты, далее техническую серную кислоту – до достижения содержания 6,5-7,0% SO_3 в смеси кислот. Данный способ позволяет утилизировать ОСК и получить затемненный диаммонийфосфат, содержащий 18% азота и 46-47% P_2O_5 .



Рис. Принципиальная схема переработки ОСК с получением удобрений

Fig. Schematic diagram of the SSA processing with fertilizer production

Выделенный при получении сульфатов аммония из ОСК и после отгонки растворителя органический остаток, содержащий сульфэфиры и сульфокислоты, парафино-нафтеновые и ароматические углеводороды, смолы и асфальтены, может быть использован, например, в качестве адгезионной добавки для получения битума [20]. Получение битума проводят путем окисления тяжелого нефтяного остатка (гудрона) с условной вязкостью до 200 с при 80°C с получением целевого продукта и последующим его компаундированием с гудроном с получением дорожного битума. Перед окислением в тяжелый нефтяной остаток вводят органический остаток в количестве 2-6 мас.% от массы сырья. При получении дорожного битума компаундирование целевого продукта с гудроном производят при соотношении, в мас. %: марки БНД 60/90: (80-75:20-25), а марки БНД 90/130: (50-45:50-55). Способ позволяет улучшить пластичные, низкотемпературные и адгезионные свойства, термостабильность битума, сократить продолжительность процесса окисления, снизить себестоимость [21].

Присутствие в составе органического остатка сульфокислот (до 23% масс.), обладающих поверхностно-активными свойствами, обеспечивает возможность его применения в качестве компонента реагента для нефтевытеснения, технических моющих средств и присадок, повышающих агрегативную устойчивость топливных композиций.

Топливная композиция [22], состоящая из 25-75% масс. тяжелой пиролизной смолы, 22-74,5% топочного мазута, 0,5-3% органического остатка ОСК, характеризуется повышенной агрегативной устойчивостью. Введение органического остатка сопровождается возрастанием коллоидной устойчивости, в значительной степени нивелируя эффект присутствия мазута. Фактор устойчивости композиций находится в интервале 0,45-0,70. Топливные композиции с органической составляющей рекомендованы в качестве сырья производства технического углерода.

Использование органической составляющей ОСК в составах для нефтевытеснения позволяет уменьшить поверхностное натяжение на границе «нефть-состав» от 28,0 мН/м до 4,50 мН/м и увеличить коэффициент нефтеотдачи от 18% до 93%. Состав для повышения нефтеотдачи пластов [23], представляет собой 2-10% - ный водный раствор органического остатка.

Также экспериментально апробирована возможность приготовления моющей композиции [24] с использованием органического остатка ОСК. В качестве объектов исследования были взяты образцы загрязнений производства технического углерода, содержащие 13-22% асфальтенов, 15-61% смол, 9-70% парафинов и 1-23% механических примесей. Техническое моющее средство было получено следующим образом: органическая составляющая подвергалась обработке 10% водным раствором едкого натра в массовом соотношении «органическая составляющая:NaOH», равным 4 : 0,5, до pH 12-13 при температуре 60-70°C. В зависимости от роста содержания парафинов убыль массы загрязнителя за счет растворения снижается с 63 до 27% масс, диспергирование повышается от 28 до 61% масс. при концентрации моющего средства 10% масс.

Необходимо отметить, что возможна утилизация выделенного органического остатка ОСК путем его сжигания в существующих установках термического расщепления серной кислоты. При этом резко снижается коррозионность всего процесса, чем обеспечивается увеличение продолжительности эксплуатации промышленных установок.

Оценку воздействия органического остатка ОСК на окружающую природную среду проводили согласно расчету ее класса опасности, кото-

рый осуществлялся согласно с «Критериями отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды», утвержденными приказом МПР РФ № 511 от 15.06.2001 г. по сертифицированной программе «Определение класса опасности отходов. Справочник отходов».

Согласно проведенным расчетам, органический остаток ОСК соответствует II классу опасности.

Отработанная серная кислота по ТУ 2121-02-33818158-99 имеет класс опасности I. Разработанная технология переработки отработанной серной кислоты позволяет получать сульфат натрия или аммония, которые являются продуктами IV класса опасности и выделить органический остаток II класса опасности.

Ряд предприятий РФ имеют установки алкилации мощностью по 300 тыс. т алкилата в год. При утилизации ОСК термическим разложением при температуре 1100-1200°C и последующим производством элементарной серы путем каталитической окислительной конверсии сероводорода по процессу Клауса на стадии сжигания для переработки 1 т отхода расходуется около 3500 м³ сероводорода и 300 м³ природного газа. При переработке 1 т ОСК по предлагаемой технологии расходуется 0,30 т аммиака и 0,07 т этилового спирта (с учетом рециркуляции экстрагента) и вырабатывается 1,16 т сульфата аммония. Проведенные расчеты показывают, что при переработке ОСК с одной установки алкилации экономический эффект при внедрении технологии получения сульфата аммония составит 15 млн. руб./год. Эффективность предлагаемого метода обеспечивается низкими энергозатратами на переработку отхода.

Таким образом, на основе проведенных исследований разработаны эффективные способы комплексной переработки отработанной серной кислоты – отхода процесса алкилирования путем использования неорганической части для получения сульфата аммония и минеральных удобрений, а органического остатка – топливной композиции, технических моющих средств, в качестве специальной добавки в битум, реагента для повышения нефтеотдачи пластов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кириллова Ж.В., Перфильев В.М., Сушев В.С.** Использование отработанных серных кислот в СССР и за рубежом: Сборник. М.: НИИТЭХИМ, 1984. 30 с.; **Kirillova Zh.V., Perfilev V.M., Sushchev V.S.** Spent sulfuric acid using in the USSR and abroad. Collection. M.: NITEXIM. 1984. 30 p. (in Russian).
2. **Филатов Ю.В., Львова И.С., Еремина Г.А., Манельман Т.М.** // Труды НИУИФ. 1972. Вып. 222. С. 5; **Filatov Yu.V., L'vova I.S., Eremina G.A. Manelman T.M.** // Trudy NIUIF. 1972. N 222. P. 5 (in Russian).

3. **Дорочинский А.З., Лютер А.В., Вольпова Е.Г.** Серно-кислотное алкилирование изопарафинов олефинами. М.: Химия. 1970. 216 с;
Dorochinskiy A.S., Lyuter A.V., Vol'rova E.G. Alkylation of isoparaffins with olefins in the presence of sulfuric acid. М.: Khimiya. 1970. 216 p (in Russian).
4. **Гимаев Р.Н., Кондаков Д.И., Сюняев З.И.** Современные методы утилизации сернокислотных отходов нефтепереработки и нефтехимии. М.: ЦНИИТЭНефтехим. 1973. 97 с;
Gimaev R.N., Kondakov D.I., Syunyaev Z.I. Modern methods of sulfuric acid utilization in the fields of oil refining and petrochemistry. М.: ZNIITENeftekhim. 1973. 97 p. (in Russian).
5. **Саенко Н.Д., Агасиева Ф.Р., Красный Б.Л.** Патент РФ № 2261219. 2005;
Saenko N.D., Agasieva F.R., Krasnyiy B.L. RF Pat. 2261219. 2005 (in Russian).
6. **Lawrence A. Smith, Abraham P. Gelbein.** US Pat. N 2006/0251570. 2006.
7. **Lawrence A. Smith, Abraham P. Gelbein.** WO Pat. N 2008/030682. 2008
8. **Шенфельд Б.Е., Васильев Б.Т., Сушев В.С., Кириллова Ж.В., Перфильев В.М.** // Хим. пром. 1986. № 2. С. 97-99;
Shenfeld B.E., Vasilev B.T., Sushchev V.S., Kirillova Zh. V., Perfilev V.M. // Khim. Prom. 1986. N 2. P. 97-99 (in Russian).
9. **Дюмаев К.М., Эльберт Э.И., Сушев В.С., Перфильев В.М.** Регенерация отработанных сернокислотных растворов. М.: Химия. 1987. 112 с;
Dyumaev K.M., Elbert E. I., Sushchev B.S., Perfilev B.M. Regeneration of spent sulfuric acid solutions. М.: Khimiya. 1987. 112 p (in Russian).
10. **Гончаренко А.Д., Перфильев В.М., Костенко А.С.** Современное состояние и перспективы переработки сернокислотных отходов. М.: ЦНИИТЭНефтехим. 1982. 52 с;
Goncharenko A.D., Perfilev B.M., Kostenko A.S. Current state and prospects of recycling waste sulfuric acid. М.: ZNIITENeftekhim. 1982. 52 p (in Russian).
11. **William M. Cross.** US Pat. № 2010/0152517. 2010.
12. **Tse – Chaun Chou, Yi-Lin Chen.** US Pat. № 5547655. 1996.
13. **Tse – Chaun Chou, Chao-Shan Chou, Yi-Lin Chen.** Canada Pat. № 2194902. 1998.
14. **Мустафин А.Г., Гимаев Р.Н., Кудашева Ф.Х., Шарипов Т.В., Бадикова А.Д.** Патент РФ № 2325324. 2008;
Mustafin A.G., Gimaev R.N., Kudasheva F. Kh., Sharipov T.V., Badikova A.D. RF Pat. N 2325324. 2008 (in Russian).
15. **Шарипов Т.В., Мустафин А.Г., Галиянов А.Х.** Патент РФ № 2373149. 2009;
Sharipov T.V., Mustafin A.G., Galiyanov A.Kh. RF Pat. N 2373149. 2009 (in Russian).
16. **Шарипов Т.В., Мустафин А.Г., Галиянов А.Х., Шаяхметов У.Ш.** Патент РФ № 2373150. 2009;
Sharipov T.V., Mustafin A.G., Galiyanov A.Kh., Shayakhmetov U.Sh. RF Pat. N 2373150. 2009 (in Russian).
17. **Шарипов Т.В., Мустафин А.Г., Володин П.Н., Усманов Р.Т.** Патент РФ № 2407727. 2010;
Sharipov T.V., Mustafin A.G., Volodin P.N., Usmanov R.T. RF Pat. N 2407727. 2010 (in Russian).
18. **Мустафин А.Г., Шарипов Т.В.** Патент РФ № 2411226. 2011;
Mustafin A.G., Sharipov T.V. RF Pat. N 2411226. 2011 (in Russian).
19. **Шарипов Т.В., Мустафин А.Г.** Патент РФ № 2406713. 2010;
Sharipov T.V., Mustafin A.G. RF Pat. N 2406713. 2010 (in Russian).
20. **Шарипов Т.В., Мустафин А.Г., Галиянов А.Х., Евдокимова Н.Г.** Патент РФ № 2405807. 2010;
Sharipov T.V., Mustafin A.G., Galiyanov A.Kh., Evdokimova N.G. RF Pat. N 2405807. 2010 (in Russian).
21. **Евдокимова Н.Г., Мустафин А.Г., Шарипов Т.В.** // Вестник Башкирского университета. 2012. № 1. Т. 17. С. 42-47;
Evdokimova N.G., Mustafin A.G., Sharipov T.V. // Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2012. N 1. V. 17. P. 42-47 (in Russian).
22. **Кудашева Ф.Х., Шарипов Т.В., Гимаев Р.Н., Бадикова А.Д., Мусина А.М., Мустафин А.Г.** Патент РФ № 2409613. 2010;
Kudasheva F. Kh., Sharipov T.V., Gimaev R.N., Badikova A.D., Musina A.M., Mustafin A.G. RF Pat. N 2409613. 2010 (in Russian).
23. **Гимаев Р.Н., Кудашева Ф.Х., Бадикова А.Д., Мустафин А.Г., Мусина А.М., Шарипов Т.В.** Патент РФ № 2441049. 2012;
Gimaev R.N., Kudasheva F. Kh., Badikova A.D., Mustafin A.G., Musina A.M., Sharipov T.V. RF Pat. N 2441049. 2012 (in Russian).
24. <http://www.ogbus.ru>.

Кафедры физической химии и химической экологии, аналитической химии

С.В. Смирнова

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ РЯДА ПРОИЗВОДНЫХ КРАХМАЛА В КАЧЕСТВЕ КЛЕЯЩЕГО КОМПОНЕНТА ШЛИХТЫ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: smirnovasv1961@mail.ru

Исследовано влияние водорастворимых эфиров крахмала на фрикционные и деформационные свойства ошлихтованных хлопчатобумажных и полиэфирных нитей. Показана высокая эффективность использования производных крахмала в качестве клеящего агента шлихты.

Ключевые слова: эфиры крахмала, шлихтование, фрикционные и деформационные характеристики

Для обеспечения экономической и технологической эффективности ткачества необходимо проведение процесса шлихтования пряжи – нанесения на нити основы пленкообразующего адгезивного полимера. Шлихтующими препаратами считаются только пленкообразующие и склеивающие нити вещества [1]. В отечественной текстильной промышленности в качестве клеящего ингредиента для шлихтования традиционно используют нативный крахмал, что обусловлено его относительной дешевизной, надежностью сырьевой базы и полной биорасщепляемостью. Однако крахмал, как агент шлихтования, обладает целым рядом недостатков, из-за чего за рубежом используют только модифицированные формы крахмалов [2,3]. Поиск путей модификации крахмала, исследования по синтезу, изучению свойств и расширению областей его применения проводится постоянно во всех промышленно развитых странах, в том числе и в России [4,5].

В отечественной текстильной промышленности также наметилась тенденция использования модифицированных крахмалопродуктов. Шлихты на их основе при хороших технологических параметрах имеют относительно невысокую стоимость; исходное сырье для их производства имеет растительное происхождение и относится к восполняемым ресурсам; производные крахмала являются биологически разлагаемыми веществами и не вызывают проблем с утилизацией. Еще одно преимущество модифицированных крахмалов – это их растворимость в воде, облегчающая как нанесение шлихты на пряжу, так и расшлихтовку ткани (необходимое удаление шлихты с прошедшего ткачество полотна). Крахмал является полимером из группы (углеводов) полисахаридов, многоатомным спиртом. Реакции этерификации позволяют получать множество его производных, которые, благодаря модификации их структуры, дают возможность приспособиться к инди-

видуальным требованиям шлихтования самых разнообразных волокон. В настоящее время разработаны многочисленные рецептуры шлихт на основе модифицированных крахмалов. В большинстве случаев они основаны на использовании в качестве основного клеящего компонента импортных продуктов (как правило, произведенных фирмами Агрона или Эмсланд Штарке).

Целью настоящего исследования была оценка возможности и эффективности применения ряда отечественных продуктов, производства ЗАО «Полицелл» в качестве клеящего компонента шлихты для целлюлозной и полиэфирной пряжи. В качестве объектов исследования в работе выбраны водорастворимые сорта эфиров крахмала, такие как: карбоксиметилированные крахмалы (КМК), КМК – ОК, КМК – БУР, комплексный полимерный реагент (ПСБ), которые имеют ряд специфических свойств: высокую загущающую и стабилизирующую способность, псевдопластичность, термостабильность [6].

В водных растворах эфиры крахмала образуют однородные коллоидные системы. Приготовленная на их основе шлихта при пропитывании нити заполняет свободные пространства между волокнами и прилипает к ним. Нанесение шлихты на волокно во многом определяется ее вязкостью. Слишком вязкая шлихта плохо проникает в толщу нити и остается на ее поверхности (пленка шлихты в этом случае быстро разрушается при механических воздействиях и эффект шлихтования исчезает); наоборот, очень жидкая шлихта проникает в нить, но не образует требуемой защитной пленки на ее поверхности (в этом случае нить теряет гибкость и становится слишком жесткой и неподатливой к деформациям). Изучение вязкостно-реологических свойств шлихтующих препаратов позволит решить вопросы разработки низковязкой шлихты с хорошим пленкообразованием. Одним из важнейших технологических показателей качества

ошлифованной нити, от которой зависят разрывные и износоустойчивые характеристики основ, является, приклея, т.е. количество шлихты, уносимое пряжей. Он зависит, в основном, от адгезионной способности шлихтующей композиции [7].

В табл. 1 приведены значения динамической вязкости растворов шлихты на основе производных крахмала, а также величины приклея при различных концентрациях шлихтующих препаратов в растворе. Обработка пряжи проводилась на лабораторной шлифовальной машине с контактной сушкой. В качестве субстрата применялись хлопчатобумажная (№ 34) и полиэфирная (№ 27) пряжа. Шлихтование проводилось при температуре 40°C, сушка при 150 – 180°C. Перед измерениями пряжу выдерживали в эксикаторе при определенной влажности. Концентрация исследуемых препаратов в рабочей ванне варьировалась от 0,5 до 3%.

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что исследуемые растворы дают невысокие значения приклея как на хлопчатобумажной, так и на полиэфирной нити. Так, после шлихтования исследуемых нитей растворами на основе КМК и ПСБ, приклея составил в среднем 1,5 – 1,8%. Шлихтование составами на основе КМК-ОК и КМК БУР 1 приводит к результатам, существенно отличающимся по своим диапазонам для волокон различной природы. Приклея на хлопчатобумажной пряже составляет – 1,3 – 2,3%, на полиэфирной пряже – 2,4 – 2,9%. Все полученные величины приклея в 2 и более раза отличаются от традиционного для крахмальной шлихты диапазона от 4 до 6%. Кроме того, можно отметить, что между величиной вязкости и приклеем не существует прямопропорциональной зависимости. Например, при высокой вязкости растворов шлихты на основе ПСБ (44,85 мм²/с) – значение показателя приклея шлихты на хлопчатобумажной и полиэфирной нитях составило в среднем около 1,8%, а при более низкой вязкости растворов шлихты на основе КМК БУР 1 (м.В) (1,83 мм²/с) этот показатель равен 2,99%. Это свидетельствует о специфическом сочетании факторов проникновения коллоидного раствора шлихтующего агента вглубь пряжи с поверхностным пленкообразованием.

Для всех исследованных производных крахмала увеличение их концентрации в растворе приводит к экспоненциальному росту динамической вязкости шлихты. В подавляющем большинстве случаев превышение некоторой пороговой величины вязкости (около 14-17 мм²/с) приводит к затруднению проникновения шлихты внутрь пряжи. Следствием этого является общее снижение приклея с дальнейшим ростом вязкости. Иссле-

дуемые эфиры крахмала дают прозрачные, нейтрально реагирующие, нетоксичные растворы, практически все они имеют стабильную вязкость и устойчивы в течение 24 ч.

Таблица 1

Физико-механические свойства шлихты на основе производных крахмала

Table 1. Physical-mechanical properties of size based on starch derivatives

| № | Шлихтующий препарат | Концентрация шлихтующего препарата, % | Динамическая вязкость, η , мм ² /с | Приклея, % | |
|----|---------------------|---------------------------------------|--|------------|----------|
| | | | | хлопок | полиэфир |
| 1 | КМК | 0.5 | 3,15 | 2,08 | 1,45 |
| 2 | | 1.0 | 7,79 | 1,54 | 1,91 |
| 3 | | 1.5 | 18,47 | 1,41 | 1,70 |
| 4 | | 2.0 | - | 1,18 | 1,13 |
| 5 | | 3.0 | - | 1,10 | 2,86 |
| 6 | КМК-ОК | 0.5 | 3,39 | 2,21 | 2,88 |
| 7 | | 1.0 | 5,47 | 2,62 | 2,72 |
| 8 | | 1.5 | 11,84 | 1,27 | 3,07 |
| 9 | | 2.0 | - | 1,71 | 2,46 |
| 10 | КМК БУР 1 (м. Н) | 3.0 | - | 1,38 | 1,51 |
| 11 | | 0.5 | 3,25 | 1,28 | 2,59 |
| 12 | | 1.0 | 6,08 | 1,61 | 3,67 |
| 13 | | 1.5 | 17,33 | 1,31 | 3,04 |
| 14 | | 2.0 | 29,37 | 1,37 | 2,01 |
| 15 | КМК БУР 1 (м. В) | 3.0 | 32,97 | 1,28 | 2,96 |
| 16 | | 0.5 | 1,83 | 2,99 | 2,80 |
| 17 | | 1.0 | 7,97 | 2,05 | 1,69 |
| 18 | | 1.5 | 20,09 | 2,28 | 2,78 |
| 19 | ПСБ | 2.0 | 39,01 | 1,00 | 1,55 |
| 20 | | 3.0 | - | 3,15 | 3,07 |
| 21 | | 0.5 | 3,66 | 1,78 | 1,78 |
| 22 | ПСБ | 1.0 | 7,25 | 1,72 | 1,63 |
| 23 | | 1.5 | 14,06 | 1,27 | 1,03 |
| 24 | | 2.0 | 25,81 | 1,63 | 1,76 |
| 25 | | 3.0 | 44,85 | 1,85 | 1,78 |

Для достижения хорошего эффекта шлихтования и обеспечения бесперебойной работы ткацкого производства необходимо, чтобы пленка шлихты обладала хорошим сцеплением (адгезией) с волокном и достаточной внутренней прочностью (когезией). Косвенными показателями адгезионных и когезионных свойств шлихты являются фрикционные и деформационные характеристики ошлифованной пряжи [8].

Фрикционные свойства пряжи характеризуются величиной динамического коэффициента трения нити по металлу – чем он ниже, тем легче происходит движение нитей на текстильных машинах. В работе экспериментально определены значения динамического коэффициента трения обработанных нитей по металлической поверхности при различных концентрациях клеящего аген-

та (табл. 2). Сравнительный анализ фрикционных свойств исследуемых нитей, приведенный в табл. 2, показывает, что шлихтование всеми растворами во всем анализируемом диапазоне концентраций улучшает трение скольжения нити по металлу: значения динамических коэффициентов трения как полиэфирной, так и хлопчатобумажной нити после обработки заметно снижаются. Динамический коэффициент трения хлопчатобумажной пряжи после шлихтования составами на основе КМК-ОК и ПСБ снижается на 35-50%, полиэфирной нити – на 45-50%. Использование остальных составов на основе производных крахмала позволяет снизить трение хлопчатобумажной пряжи в среднем на 25-35%, полиэфирной – на 35-45%.

Таблица 2
Фрикционные характеристики ошлихтованной пряжи
Table 2. Frictional characteristics of the sized yarn

| № | Шлихтующий препарат | Концентрация, % | Динамический коэффициент трения нити по металлу | | Показатель жесткости, см ² | |
|----|---------------------|-----------------|---|----------|---------------------------------------|----------|
| | | | хлопок | полиэфир | хлопок | полиэфир |
| 1 | Мягкая пряжа | | 0.460 | 0.562 | 7.19 | 9,90 |
| 2 | КМК | 0.5 | 0.307 | 0.327 | 8.06 | 10.14 |
| 3 | | 1.0 | 0.381 | 0.363 | 7.76 | 10.14 |
| 4 | | 1.5 | 0.272 | 0.356 | 7.55 | 9.83 |
| 5 | | 2.0 | 0.280 | 0.304 | 8.50 | 10.63 |
| 6 | | 3.0 | 0.277 | 0.303 | 7.72 | 10.75 |
| 7 | КМК-ОК | 0.5 | 0.254 | 0.317 | 7.72 | 8.86 |
| 8 | | 1.0 | 0.265 | 0.279 | 6.96 | 9.77 |
| 9 | | 1.5 | 0.289 | 0.315 | 8.59 | 10.01 |
| 10 | | 2.0 | 0.241 | 0.289 | 7.96 | 10.75 |
| 11 | | 3.0 | 0.226 | 0.263 | 7.47 | 11.73 |
| 12 | КМК БУР1 (марка Н) | 0.5 | 0.269 | 0.312 | 8.81 | 9.69 |
| 13 | | 1.0 | 0.295 | 0.334 | 7.48 | 8.03 |
| 14 | | 1.5 | 0.306 | 0.304 | 7.76 | 10.82 |
| 15 | | 2.0 | 0.347 | 0.337 | 8.31 | 9.53 |
| 16 | | 3.0 | 0.369 | 0.321 | 7.35 | 10.08 |
| 17 | КМК БУР1 (марка В) | 0.5 | 0.247 | 0.262 | 8.31 | 10.61 |
| 18 | | 1.0 | 0.262 | 0.281 | 7.59 | 10.01 |
| 19 | | 1.5 | 0.299 | 0.332 | 7.78 | 11.19 |
| 20 | | 2.0 | 0.369 | 0.394 | 7.96 | 10.71 |
| 21 | | 3.0 | 0.298 | 0.316 | 8.54 | 10.14 |
| 22 | ПСБ | 0.5 | 0.241 | 0.299 | 8.45 | 9.59 |
| 23 | | 1.0 | 0.287 | 0.306 | 8.27 | 10.68 |
| 24 | | 1.5 | 0.261 | 0.269 | 8.03 | 11.04 |
| 25 | | 2.0 | 0.238 | 0.289 | 8.37 | 12.47 |
| 26 | | 3.0 | 0.298 | 0.305 | 7.80 | 11.49 |

Большое значение для процесса ткачества имеет жесткость нити. Общие нормы жесткости нити пока не приняты, но на основании накопленного экспериментального материала в качестве ориентировочных данных установлено, что, на-

пример, для хлопчатобумажной пряжи № 54 коэффициент жесткости ниже 4,5 и выше 9 не удовлетворяет требованиям технологии ткачества: первая величина жесткости недостаточна и вызывает в процессе ткачества пушение нити и затруднения при ликвидации ее обрыва, а при коэффициенте жесткости 9 и выше – нить хрупкая и при изгибах ломается [9]. С целью улучшения поведения пряжи на ткацком станке для каждого номера пряжи с учетом вырабатываемого артикула ткани должна быть определена своя оптимальная величина жесткости. Жесткость мягкой пряжи зависит от номера пряжи: чем выше номер пряжи, тем ниже жесткость.

Таким образом, дополнить картину изменения физико-механических свойств ошлихтованной пряжи можно, проанализировав показатели жесткости пряжи, приведенные в табл. 2. Анализируя данные таблицы, можно сказать, что показатель жесткости хлопчатобумажной пряжи после шлихтования практически всеми шлихтующими составами повышается. В большей степени это наблюдается для хлопчатобумажной пряжи после шлихтования растворами на основе ПСБ (в некоторых случаях до 25-28%). Жесткость полиэфирной пряжи повышается после шлихтования в среднем на 10-15%. Таким образом, практически все исследуемые составы для шлихтования придают пряже необходимую жесткость.

Существует мнение, что увеличение жесткости пряжи, в общем случае, всегда приводит к снижению трения пряжи о металлические части гарнитуры ткацкого станка и улучшению фрикционных характеристик. Анализ данных табл. 2 показывает, что для полиэфирной пряжи это утверждение справедливо для всех исследованных продуктов за исключением КМК-БУР (м. В) (для него наблюдается противоположная зависимость). Для хлопковой пряжи монотонное снижение динамического коэффициента трения с ростом жесткости пряжи происходит только в случае КМК-БУР (м. Н) и ПСБ. Для модифицированных крахмалов марок КМК и КМК-БУР (м. В) величина коэффициента трения хлопковой пряжи проходит через максимум примерно в середине исследованного диапазона жесткостей, а для КМК-ОК, начиная с жесткости 7,5 см², имеет тенденцию к повышению с ростом жесткости пряжи.

При шлихтовании основные нити покрываются пленкой, предохраняющей волокна от разрушения, кончики волокон приглаживаются и приклеиваются к поверхности нити, усиливается сцепление между волокнами. Для характеристики физико-механических свойств пряжи, ввиду легкости их определения, наиболее широко исполь-

зуются полуцикловые показатели, отражающие предельные возможности пряжи – нагрузку, выдерживаемую пряжей до момента разрыва, и удлинение. Как показывает практика, удовлетворительная проходимость пряжи на ткацком станке наблюдается уже при повышении прочности после шлихтования на 6%-15%. Повышение же прочности на 20% и более дает ломкую нить и может вызвать увеличенную обрывность. Особое значение для эффективности переработки пряжи и нитей имеет равномерность обработки [10].

В табл. 3 приведены значения разрывной нагрузки и разрывного удлинения ошлихтованных нитей. Разрывная нагрузка волокнистого материала характеризует его прочность – способность воспринимать растягивающие усилия, не разрушаясь, и является одним из основных показателей качества пряжи.

Таблица 3

Прочностные характеристики ошлихтованной пряжи
Table 3. Strength characteristics of the sized yarn

| № | Шлих- тующий препарат | Концен- трация, % | Разрывная нагрузка, Р, гс/текс | | Разрывное удлинение, % | |
|----|-----------------------------|----------------------|-----------------------------------|---------------|---------------------------|---------------|
| | | | хлопок | поли- эфир | хлопок | поли- эфир |
| 1 | Мягкая пряжа | | 11.44 | 27.59 | 5.07 | 23.0 |
| 2 | КМК | 0.5 | 12.38 | 34.33 | 5.72 | 25.4 |
| 3 | | 1.0 | 12.01 | 30.91 | 5.29 | 24.04 |
| 4 | | 1.5 | 12.48 | 28.73 | 5.48 | 21.36 |
| 5 | | 2.0 | 10.49 | 32.40 | 4.64 | 22.44 |
| 6 | | 3.0 | 11.85 | 36.55 | 4.8 | 24.4 |
| 7 | КМК-ОК | 0.5 | 11.55 | 28.79 | 4.88 | 22.62 |
| 8 | | 1.0 | 12.18 | 32.55 | 5.28 | 23.12 |
| 9 | | 1.5 | 12.36 | 31.46 | 5.68 | 23.08 |
| 10 | | 2.0 | 11.34 | 32.72 | 5.4 | 23.76 |
| 11 | | 3.0 | 11.34 | 32.82 | 5.48 | 22.8 |
| 12 | КМК БУР1 (марка Н) | 0.5 | 11.59 | 32.67 | 5.2 | 22.75 |
| 13 | | 1.0 | 12.18 | 35.28 | 5.5 | 21.96 |
| 14 | | 1.5 | 11.08 | 38.66 | 5.07 | 23.56 |
| 15 | | 2.0 | 11.89 | 40.68 | 5.3 | 23.35 |
| 16 | | 3.0 | 11.25 | 33.21 | 4.8 | 22.55 |
| 17 | КМК БУР1 (марка В) | 0.5 | 11.15 | 29.85 | 5.48 | 21.82 |
| 18 | | 1.0 | 12.59 | 31.98 | 6.31 | 22.92 |
| 19 | | 1.5 | 12.25 | 32.18 | 5.85 | 22.93 |
| 20 | | 2.0 | 10.83 | 30.42 | 5.64 | 23.16 |
| 21 | | 3.0 | 11.47 | 31.58 | 5.52 | 22.53 |
| 22 | ПСБ | 0.5 | 10.74 | 30.49 | 5.36 | 22.4 |
| 23 | | 1.0 | 11.38 | 34.68 | 4.62 | 24.1 |
| 24 | | 1.5 | 11.07 | 40.20 | 5.44 | 25.72 |
| 25 | | 2.0 | 12.06 | 36.13 | 4.92 | 23.38 |
| 26 | | 3.0 | 11.78 | 32.38 | 5.4 | 23.24 |

Анализ данных табл. 3 показывает улучшение прочностных характеристик ошлихтованных нитей, разрывная нагрузка нитей после шлихтования большинством составов повышается: хлопка в среднем на 5-6%, полиэфира – на 15-20%.

Повышение прочности нити после шлихтования не всегда является признаком того, что пряжа стала лучше и обрывность ее на станках будет меньше. Во время образования зева и, особенно, в момент прибоя уточин бердом к опушке ткани основные нити подвергаются значительному натяжению. Испытания пряжи показали, что уменьшение обрывности во многом зависит от ее разрывного удлинения, т.е. эластичности. Разрывное удлинение пряжи определяется приращением длины образца к моменту разрыва и характеризует полную деформацию растяжения текстильных нитей.

Из данных, приведенных в табл. 3, видно, что шлихтование всеми составами в большей или меньшей степени повышает эластичность ошлихтованных полиэфирных нитей. Шлихтование хлопчатобумажной пряжи составами на основе карбоксиметилкрахмала, в большинстве случаев, увеличивает разрывное удлинение в среднем на 8-10%, полиэфирной – на 4-6%. Очевидно решающее влияние на прочность нитей, ошлихтованных эфирами крахмала оказывает адгезия пленки к волокну, а не когезионная связь макромолекул в пленках шлихтующего препарата. Анализ прочностных характеристик ошлихтованной пряжи приводит к выводу о том, что наилучшие результаты (максимальные разрывные нагрузки и разрывное удлинение) достигаются при величинах приклея около 2% для хлопка и 1,5-3% для полиэфира.

Диапазон оптимальных концентраций был определен для всех исследованных препаратов. Полученные результаты представлены в табл. 4.

Таблица 4

Оптимальные концентрации шлихтующих препаратов в растворе
Table 4. Optimal concentrations of the sizing reagents in solutions

| № | Препарат | Диапазон оптимальных концентраций для, г/л | | |
|---|-----------------------|---|-----------|-----------------|
| | | хлопка | полиэфира | хлопок+полиэфир |
| 1 | КМК | 5-15 | 5-10 | 5-10 |
| 2 | КМК-ОК | 10-15 | 10-20 | 10-15 |
| 3 | КМК БУР1 (марка Н) | 5-12 | 5-30 | 5-12 |
| 4 | КМК БУР1 (марка В) | 10-15 | 5-15 | 10-15 |
| 5 | ПСБ | 15-25 | 10-20 | 15-20 |

Таким образом, в результате проведенных исследований была установлена эффективность использования для хлопчатобумажной и полиэфирной пряжи водорастворимых производных крахмала, которые сообщают исследуемым текстильным материалам необходимые для успешно-

го проведения процесса ткачества фрикционные и деформационные свойства: снижают в среднем на 30-40% (в зависимости от волокна) трение нити по металлу и, одновременно, на 10-20% повышают прочность нити, эластичность и жесткость.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Хвала А., Вангер В.** Текстильные вспомогательные вещества. М.: Легпромиздат. 1991. Т. 1. 425 с.;
Khvala A., Agner V. Textile auxiliaries. M.: Legpromizdat. 1991. V. 1. 425 p. (in Russian).
2. **Mostafa Rh.V., El-Sanabary A.A.** // Advances in Polymer Technology. 2012. V. 31. L. 1. P. 52-62.
3. **Hui Xiao, Wei Zhang** // Journal of Sustainable Development. 2009. V. 2. N 3. P. 172-175.
4. **Кряжев В.Н., Романов В.В., Широков В.А.** // Химия растительного сырья. 2010. № 1. С. 5-12;
Kryazhev V.N., Romanov V.V., Shirokov V.A. // Khimiya Rast. Syr'ya. 2010, V. 1. P. 5-12 (in Russian).
5. **Хамматова В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 2. С. 65-67;
Khammatova V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 2. P. 65-67 (in Russian).
6. **Головков П.В., Казанцев В.В.** // Сб. мат-лов X Всеросс. научно-техн. конф. «Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение». Владимир. 2003. С. 107-108;
Golovkov P.V., Kazantsev V.V. // Proceedins of the 10th All-Russian scientific and technical conference "Cellulose ethers and starch ethers: synthesis, properties and applications". Vladimir, 2003, P. 107-108 (in Russian).
7. **Потягалов А.Ф.** Шлихтование основ. М.: Гизлегпром. 1959. 326 с.;
Potyagalov A.F. Warps sizing. M.: Gizlegprom. 1959. 326 p. (in Russian).
8. **Смирнова С.В., Леднева И.А., Комарова Н.Р.** Разработка составов для низкотемпературного шлихтования нитей. М.: ВИНТИ № 898-B2001 от 6.04.01. 9 С.;
Smirnova S.V., Ledneva I.A., Komarova N.R. Recipes development for cold sizing. M.: Dep.VINITI N 898-B2001. 6.04.01. 9 p. (in Russian).
9. **Рыбакова В.М.** Технология шлихтования хлопчатобумажной пряжи. Иваново: Ив. книжн. изд-во. 1957, 165с.;
Rybakova V.M. Cotton yarn sizing technology. Ivanovo: Iv.knizn.izd. 1957. 165 p. (in Russian).
10. **Смирнова С.В.** // Сб. мат-лов Всеросс. XI научно-техн. конф. с междунар. уч. «Эфиры целлюлозы и крахмала: синтез, свойства, применение». Владимир. 2007. С. 230-232;
Smirnova S.V. // Proceedings of the 11th All-Russia scientific and technical conference with internation participants "Cellulose ethers and starch ethers: synthesis, properties and applications". Vladimir, 2007, P. 230-232 (in Russian).

Кафедра химической технологии волокнистых материалов

УДК 541.64:547.995

Е.А. Мезина, И.М. Липатова

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ НАПОЛНИТЕЛЯ И МЕХАНИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ НА СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРНОЙ МАТРИЦЫ В НАПОЛНЕННЫХ ХИТОЗАНОВЫХ ПЛЕНКАХ

(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)
e-mail: aay@isc-ras.ru

Исследованы закономерности влияния природы наполнителя и механической активации формовочных суспензий в роторно-импульсном аппарате на физико-механические и сорбционные свойства композиционных пленок на основе хитозана. Показано, что механо-акустическое инкорпорирование наполнителей позволяет увеличить прочность наполненных хитозановых пленок более чем в 4 раза.

Ключевые слова: хитозан, роторно-импульсный аппарат, механо-акустическое воздействие, наполнители

Интерес к практическому использованию композитов на основе хитозана, содержащих тонко диспергированный функциональный наполнитель, неуклонно возрастает, что связано с расширением исследований в области модифицирования и переработки этого природного полисахарида в

изделия различного назначения. Такие композиты могут представлять интерес для использования в качестве сорбентов, раневых покрытий, гибридных мембран, комплексных каталитических систем, защитных пленок для пищевых продуктов и др. В связи с этим, важно располагать обобщен-

ными сведениями о влиянии природы наполнителя на структурно чувствительные свойства полимерной матрицы в таких композитах. Теоретические представления о структурообразовании в системах полимер–наполнитель имеют давнюю историю развития. Этой теме посвящено большое количество публикаций и монографий [1,2]. Однако все эти работы посвящены исследованию композиционных материалов на основе синтетических полимеров. Что же касается полисахаридов, то эти полимеры имеют целый ряд особенностей, обуславливающих невозможность использования для них закономерностей структурообразования, полученных для синтетических полимеров. К таким особенностям относятся: относительно высокая жесткость цепей, гидрофильность, значительная структурированность водных растворов, ограничивающая концентрацию в них полимера. Для хитозана необходимо учитывать также его полиэлектролитные и хелатообразующие свойства.

Исходной формой для получения таких материалов являются суспензии наполнителей в слабокислых водных растворах хитозана, при формовании из которых изделий сталкиваются с проблемой композиционной неоднородности и резкого снижения механической прочности с увеличением степени наполнения. Значительно повысить гомогенность композитов и улучшить их прочностные характеристики позволяет использование для механической активации формовочных суспензий механо-акустического воздействия, реализуемого в роторно-импульсных аппаратах [3,4]. Механическая активация исходных суспензий не только обеспечивает высокий уровень композиционной однородности таких материалов, но и существенно влияет на структуру хитозановой матрицы [5]. В связи с этим, целью настоящей работы явилось исследование влияния природы и содержания наполнителя, а также гомогенизирующего механического воздействия на процессы структурообразования в наполненных пленках на основе хитозана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали промышленный хитозан с ММ 120 000 и степенью деацетилирования 0.78 (ЗАО «Биопрогресс», г. Щелково). Суспензии готовили введением навесок наполнителя в 2%-ные растворы хитозана в 2%-ной уксусной кислоте.

Механическую обработку растворов хитозана и суспензий на его основе осуществляли в лабораторном роторно-импульсном аппарате (РИА) в режиме рецикла. Термостатируемая рабо-

чая камера аппарата образована ротором и статором, цилиндрические кольца которых имеют прямоугольные каналы. Средний зазор между вращающимися и неподвижными элементами рабочей камеры 0,3 мм. Скорость вращения ротора $5000 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$, чему соответствует градиент скорости сдвига $17,4 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$. Продолжительность обработки составляла 10 с.

Знак заряда поверхности частиц наполнителей определяли методом электрофореза по направлению перемещения частиц в электрическом поле, используя U-образную трубку, снабженную электродами и нижним краном для подвода суспензии.

Пленки из механически активированных и исходных суспензий формовали по сухому способу. Суспензии наливали в плоские кюветы из оргстекла и выдерживали на воздухе либо при комнатной температуре. Толщина пленок 30-50 мм.

Механические свойства пленок исследовали в условиях одноосного растяжения на разрывной машине РМ-3. Скорость приложения нагрузки – 100 мм/мин, величина нагрузки – 5 гс. Перед измерениями пленки кондиционировали в течение суток в гидростате при постоянной влажности 65%.

Влагопоглощение пленок определяли как процент увеличения их массы после выдерживания над водой в эксикаторе при температуре 20°C в течение суток.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Дрон-4, в диапазоне $2\Theta = 4^\circ - 40^\circ$, Ni-фильтр, режим непрерывной записи со скоростью $1 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$.

Плотность пленок определяли пикнометрическим методом (по отношению массы образца к его объему). Объем завешенного на аналитических весах образца определяли следующим образом: пленки погружали в плоские кюветы, наполненные жидкостью, с помощью измерителя и штангенциркуля измеряли высоту вытесненной жидкости. В качестве жидкости, в которую погружались пленки в плоских кюветах, использовали этиловый спирт, т.к. в этом растворителе хитозановые пленки не набухают.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для композиционных пленок структура полимерной матрицы, определяемая природой наполнителя и степенью его дисперсности, закладывается уже на стадии получения формовочной суспензии. В данной работе формовочные суспензии для получения наполненных хитозановых пленок готовились двумя способами: 1 – с пере-

мешиванием суспензии на магнитной мешалке и 2 – с механической обработкой суспензии в РИА в течение 10 с.

Из исходных и механически обработанных суспензий были сформованы пленки и исследованы их сорбционные и физико-механические свойства при различном массовом содержании в них наполнителей различной природы. В таблице представлены экспериментальные величины разрывных нагрузок, влагопоглощения и массовой плотности полимерной матрицы для разных наполнителей при их содержании в пленках в количестве 50 мас %. Как видим, введение столь значительного количества наполнителя приводит к сильному снижению прочности пленок по сравнению с пленками из чистого хитозана.

Данные, представленные в табл. 1, 2, позволяют оценить влияние механической активации исходных суспензий в РИА на свойства сформованных из них композиционных пленок. Наиболее сильно это влияние проявляется в отношении разрывных нагрузок наполненных хитозановых пленок. Как следует из данных таблицы 1, для ряда наполнителей прочность пленок при 50%-ном наполнении в результате активации формовочных суспензий возрастает более чем в 4 раза. Прочность пленок из активированных суспензий (за исключением пленок, наполненных сажей) остается достаточно высокой вплоть до 40-60%-ого содержания наполнителя. Как отмечалось нами ранее [3,4], увеличение прочности композиционных пленок при механической обработке исходных суспензий в РИА является суммарным следствием измельчения частиц, активации их поверхности, структурной гомогенизации полимерной матрицы. Все это приводит к увеличению числа межфазных контактов. В случае, когда поверхность частиц наполнителя имеет одноименный с полимером положительный заряд, при механической активации действие высоких сдвиговых напряжений и кавитации способствует преодолению электростатического барьера и реализации тех связеобразующих контактов, которые не могут возникнуть при обычном способе получения композитов [4].

Представляло интерес исследовать влияние природы наполнителя на плотность упаковки макромолекул в полимерной матрице. В настоящей работе влияние наполнителя на структуру полимерной матрицы оценивалось по изменению ее массовой плотности и влагопоглощения.

Плотность полимерной матрицы рассчитывали, используя правило аддитивности. При этом учитывали, что фактическая плотность наполнителей, введенных в раствор хитозана обыч-

Таблица 1

Влияние механической активации формовочных суспензий на размер частиц наполнителя и прочность композиционных пленок

Table 1. The influence of mechanical activation of forming suspensions on filler particle size and strength of composite films

| Наполнитель | Знак ζ -потенциала | Средний размер частиц, мкм | | Прочность, МПа | |
|--------------------------------|--------------------------|----------------------------|----------|----------------|----------|
| | | Исходный | РИА, 10с | Исходный | РИА, 10с |
| Без наполнителя | | | | 109 | 120 |
| МКЦ | (-) | 36 | 24 | 9,6 | 41,5 |
| Крахмал | (-) | 22 | 18 | 33 | 49,5 |
| Кварцевый песок | (-) | 32 | 10,5 | 9 | 29 |
| Аэросил* | (-) | 1,5 | 0,8 | 23 | 70 |
| BaSO ₄ | (+) | 2,2 | 2,0 | 22 | 88 |
| TiO ₂ | (+) | 2,1 | 1,3 | 28 | 81 |
| Al ₂ O ₃ | (+) | 69 | 17 | 10 | 40 |
| Полипропилен | 0 | 42 | 20 | 2,35 | 4,2 |
| Сажа | 0 | 8,2 | 3,5 | 5,5 | 26,8 |

Примечания: содержание наполнителя в пленках 50 мас%, * содержание аэросила в пленке – 20 мас%

Note: The content of filler in films is 50 wt%, * the content of aerosil in films is 20 wt%

Таблица 2

Влияние механической активации формовочных суспензий на структуру полимерной матрицы в наполненных хитозановых пленках

Table 2. The influence of mechanical activation of forming suspensions on the structure of polymer matrix in filled chitosans films

| Наполнитель | Влагопоглощение наполнителя, % | Влагопоглощение матрицы, % | | Плотность матрицы, г/см ³ | |
|--------------------------------|--------------------------------|----------------------------|----------|--------------------------------------|----------|
| | | Исходный | РИА, 10с | Исходный | РИА, 10с |
| Без наполнителя | | 120 | 107 | 1,40 | 1,52 |
| МКЦ | 11 | - | - | 1,38 | 1,47 |
| Крахмал | 13 | - | - | 1,31 | 1,35 |
| Кварцевый песок | 5 | 128 | 102 | 1,23 | 1,27 |
| Аэросил* | 20 | 108 | 106 | 1,38 | 1,50 |
| BaSO ₄ | 1,6 | 97 | 139 | 1,08 | 1,27 |
| TiO ₂ | 4 | 148 | 157 | 0,96 | 0,95 |
| Al ₂ O ₃ | 2 | 195 | 180 | 1,26 | 1,05 |
| CaCO ₃ | 0,7 | 247 | 290 | - | - |
| Полипропилен | 3,5 | 126 | 128 | - | - |
| Сажа | 5,5 | 129 | 146 | 1,3 | 1,23 |

Примечания: содержание наполнителя в пленках 50 мас%, * Содержание аэросила в пленке – 20 мас%

Note: The content of filler in films is 50 wt%. * The content of aerosil in films is 20 wt%

ным способом, ниже их справочной величины из-за пористости агрегатов частиц. Фактическая

плотность агрегирующихся наполнителей для пленок из неактивированных суспензий также определялась пикнометрически в растворе хитозана. Микроскопические исследования показали, что при механической обработке в РИА происходит разрушение агрегатов, поэтому для частиц в пленках из активированных суспензий брали справочную плотность наполнителя. В табл. 2 приведены значения массовой плотности полимерной матрицы для пленок, содержащих 50 мас% наполнителя. На рис. 1 (а, б) в качестве примера приведены зависимости этих характеристик от массовой доли наполнителя в пленках для некоторых систем.

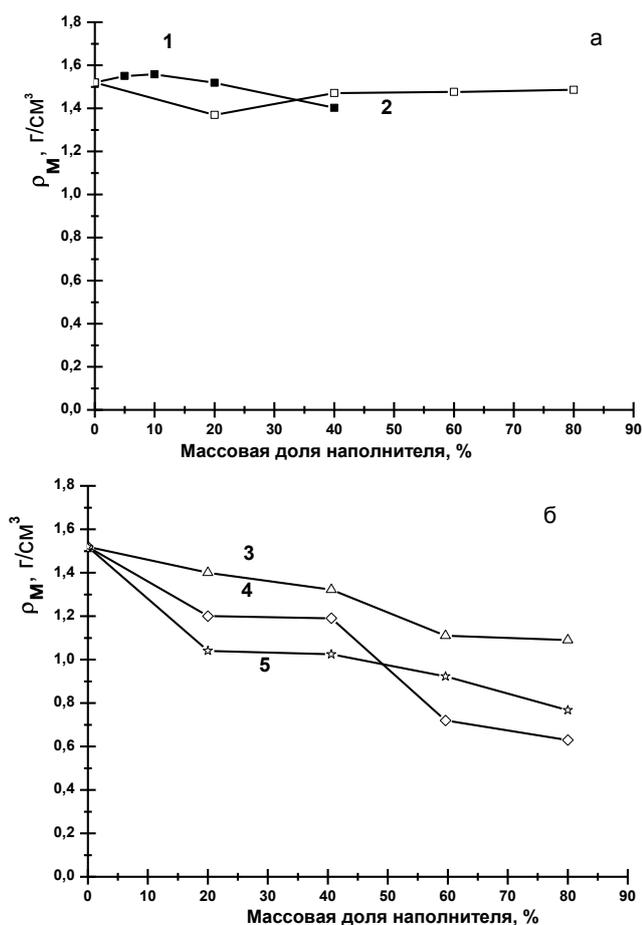


Рис. 1. Влияние массовой доли наполнителя в хитозановой пленке на массовую плотность полимерной матрицы. Наполнители: а) 1-аэросил, 2-МКЦ; б) 3- BaSO₄, 4-Al₂O₃, 5-TiO₂
 Fig. 1 The influence of mass fraction of filler in chitosan film on the mass density of the polymer matrix. Fillers: а) 1- aerosil, 2- MCC; б) 3- BaSO₄, 4-Al₂O₃, 5-TiO₂

Как следует из данных (рис. 1а), в случае наполнителей, имеющих в водной среде отрицательный заряд, изменение плотности матрицы выражено очень слабо. Наличие заряда в данном случае способствует (или не препятствует) образованию плотных слоев полимера вблизи частиц. Можно предполагать, что в данном случае сум-

марная плотность матрицы зависит от соотношения доли полимера в уплотненных слоях вблизи поверхности частиц и в разрыхленных прослойках между ними.

Введение наполнителей, имеющих в водных слабодиссоциированных суспензиях положительный заряд поверхности частиц (BaSO₄, Al₂O₃, TiO₂), вызывало существенное уменьшение массовой плотности хитозановой матрицы (табл. 2, рис. 1). Столь сильное снижение плотности полимерной матрицы в данном случае можно, по-видимому, объяснить тем, что, помимо разрыхления структуры, действует электростатическое отталкивание между одноименно заряженными макромолекулами полимера и частицами наполнителя, что приводит к образованию зазора вблизи их поверхности и обуславливает заниженные значения массовой плотности полимерной матрицы, рассчитанной по правилу аддитивности.

Вопрос о влиянии наполнителя на процессы структурообразования в аморфных и кристаллизующихся наполненных полимерах рассмотрен в ряде работ [1,2]. При наполнении аморфных полимеров, как правило, наблюдается снижение плотности упаковки макромолекул. Это объясняется нарушением взаимодействия между цепями вследствие их адсорбции на поверхности наполнителя и увеличением, по достижении определенной его концентрации, числа «дырок». Для синтетических кристаллизующихся полимеров известен эффект структурирующего действия малых добавок наполнителя, обусловленный зародышеобразующей способностью поверхности частиц. Хитозан относится к кристаллизующимся полимерам, однако пленки, сформованные из водных уксуснокислых растворов, в которых хитозан присутствует в солевой форме, характеризуются невысокой степенью кристалличности.

В данной работе вопрос о влиянии наполнителя на степень кристалличности не обсуждается, т.к. использование прямых методов оценки степени кристалличности матрицы, в частности методом РСА, в наполненных полимерах сопряжено со значительными методическими трудностями. Это связано с тем, что большинство из выбранных наполнителей кристалличны и анализ дифрактограмм наполненных пленок затруднен из-за наложения рефлексов наполнителя.

Для аморфного наполнителя аэросила мы сочли возможным использовать полученные нами дифрактограммы для того, чтобы сделать некоторые выводы. Как следует из рис. 2 (а, б), введение аэросила, характеризующегося сильным взаимодействием с хитозаном, приводит к уменьшению интенсивности рефлексов при всех значениях 2θ,

что может свидетельствовать о частичной аморфизации полимера. При этом следует отметить более сильный эффект аморфизации в случае пленок из активированных суспензий, что обусловлено усилением межфазных взаимодействий.

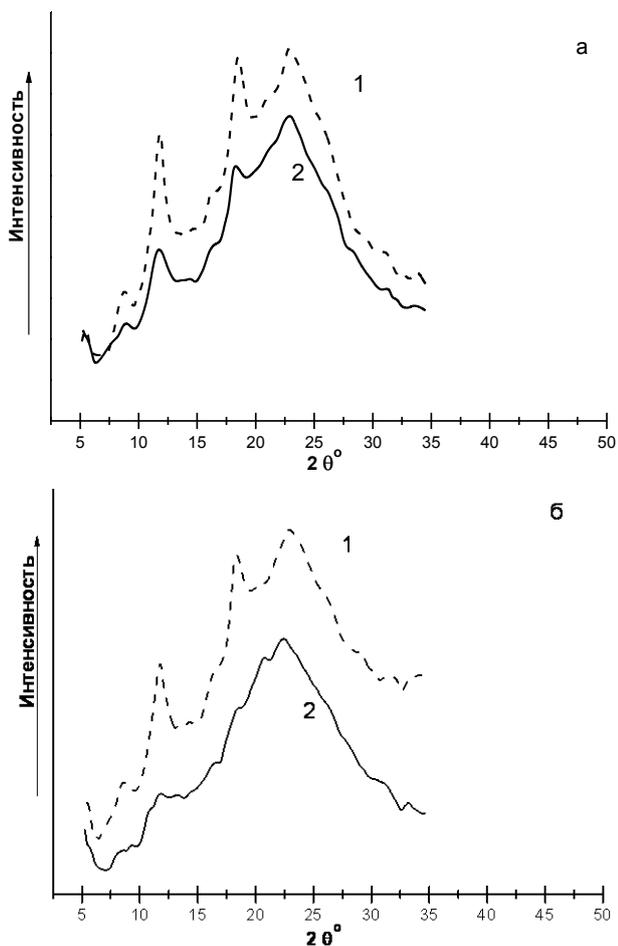


Рис. 2. Дифрактограммы хитозановой пленки, не содержащей наполнителя (1) и содержащей 10 мас.% аэросила (2) из исходных (а) и активированных (б) растворов
Fig. 2. X-ray patterns of chitosan film without filler (1) and whit 10 wt%. of aerosil (2) of initial (a) and activated (б) solutions

О структурных изменениях в полимере, вызванных введением наполнителя, можно судить также по величине влагопоглощения матрицы (W). В настоящей работе влагопоглощение матрицы рассчитано по правилу аддитивности только для наполнителей, имеющих низкие значения собственного влагопоглощения, величиной которого при расчетах можно пренебречь. В случаях, когда наполнитель имеет собственное влагопоглощение, превышающее величину 5%, влагопоглощение матрицы не может быть рассчитано по правилу аддитивности, т.к. при образовании прочных связей полимер–наполнитель степень доступности поверхности наполнителя для паров воды может существенно отличаться от таковой, измеренной

для свободного наполнителя. Для аэросила степень доступности поверхности наполнителя, определенная экспериментально в работе [6] с использованием модельного сорбата (красителя метиленового голубого), составила величину 55%. Эта величина была использована при расчете W матрицы для этого наполнителя, при этом получены более низкие значения этого показателя, чем для пленок без наполнителя. Для кварцевого песка также было получено уменьшение W с увеличением содержания наполнителя в пленках.

Как видим из данных таблицы 2, для Al_2O_3 и TiO_2 значительное уменьшение плотности матрицы сопровождалось закономерным увеличением ее влагопоглощения. В случае $BaSO_4$ наблюдалось незначительное изменение этого показателя для пленок из неактивированных суспензий, по сравнению с которыми пленки из активированных суспензий показали существенно более высокое влагопоглощение. Можно предположить, что в пленках из неактивированных суспензий пониженная массовая плотность матрицы обусловлена наличием зазоров около поверхности частиц, а повышенная плотность упаковки макромолекул между частицами является, в свою очередь, причиной снижения сорбционной способности пленок по отношению к парам воды. В случае механически активированных суспензий образование адсорбционных слоев полимера на частицах твердой фазы способствует более рыхлой упаковке макромолекул при высыхании и, соответственно, большей доступности центров гидратации, что проявляется в увеличении влагопоглощения пленок.

Пленки, содержащие частицы сажи, не обнаруживающие присутствие заряда на поверхности, вызывают существенное увеличение влагопоглощения, особенно в случае активированных суспензий. Можно предположить, что механическая активация суспензии в условиях кавитации приводит к химическим изменениям на поверхности углеродных частиц и увеличению числа гидрофильных групп, а также к усилению межфазных взаимодействий и, соответственно, к разрыхлению матрицы. С другой стороны, это повышает собственное влагопоглощение наполнителя, поэтому влагопоглощение матрицы, рассчитанное по правилу аддитивности для исходного наполнителя, может оказаться завышенным.

Аномально высокое повышение влагопоглощения при введении $CaCO_3$ можно объяснить спецификой этой системы, заключающейся в частичном растворении наполнителя, возникновении пористости за счет выделения CO_2 . Кроме того, поверхность частиц имеет щелочной характер, что

может обуславливать высаживание на ней полимера. Иными словами, этот наполнитель не вписывается в общий ряд, однако он имеет широкое применение и полученный результат может быть интересен для практических целей.

ВЫВОДЫ

Продемонстрирована высокая эффективность использования механо-акустического воздействия, реализуемого в роторно-импульсных аппаратах, для получения высоконаполненных (до 60 мас%) хитозановых пленок с хорошими физико-механическими показателями.

Установлено, что увеличение содержания наполнителей в хитозановых пленках сопровождается снижением плотности и повышением влагопоглощения полимерной матрицы. При этом исключение составляют кремнидioxidсодержащие наполнители, введение которых не вызывало изменения значений данных характеристик.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Липатов Ю.С.** Физико-химические основы наполнения полимеров. М.: Химия. 1991. 260 с.;
Lipatov Yu.S. Physical-chemical bases of polymers filling. M.: Khimiya. 1991. 260 p. (in Russian).
2. **Соломко В.П.** Наполненные кристаллизующиеся полимеры. Киев: Наукова думка. 1980. 254 с.;
Solomko V.P. Filled crystalizing polymers. Kiev: Naukova Dumka. 1980. 254 p. (in Russian).
3. **Лосев Н.В., Липатова И.М.** // ЖПХ. 2009. Т. 82. Вып. 3. С. 445-450;
Losev N.V., Lipatova I.M. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2009. V. 82. N 3. P. 445-450 (in Russian).
4. **Мезина Е.А., Липатова И.М., Лосев Н.В.** // ЖПХ. 2011. Т. 84. Вып. 3. С. 495-499;
Mezina E.A., Lipatova I.M., Losev N.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2011. V. 84. N 3. P. 495-499 (in Russian).
5. **Корнилова Н.А., Липатова И.М.** // ЖПХ. 2010. Т. 83. Вып. 1. С. 142-147;
Kornilova N.A., Lipatova I.M. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2010. V. 83. N 1 P. 142-147 (in Russian).
6. **Мезина Е.А., Липатова И.М.** // ЖПХ. 2011. Т. 84. Вып. 12. С. 1981-1986;
Mezina E.A., Lipatova I.M. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2011. V. 84. N 12. P. 1981-1986 (in Russian).

УДК 541.123

С.В. Федосов, М.В. Акулова, Т. Е. Слизнева, А.М. Краснов*

МЕХАНОМАГНИТНАЯ АКТИВАЦИЯ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ХИМИЧЕСКИХ ДОБАВОК КАК СПОСОБ МОДИФИЦИРОВАНИЯ МЕЛКОЗЕРНИСТОГО БЕТОНА

(Ивановский государственный политехнический университет,

*Поволжский государственный технологический университет)

e-mail: m_akulova@mail.ru

В работе представлены результаты исследований влияния механомагнитной активации воды и водных растворов химических добавок широкого спектра действия на структуру и свойства цементных композитов, найдены закономерности роста прочностных и других показателей качества бетона, приготовленного на механомагнитоактивированной воде, а также особенности твердения модифицированных бетонов.

Ключевые слова: механоактивация, омагничивание, прочность при сжатии, водопоглощение, суперпластификатор, тиосульфат натрия, силикат натрия, термогравиметрический анализ, рентгенофазовый анализ, структура бетона

Получение бетонов с заданными технологическими свойствами при минимальных материальных и энергетических затратах является важным направлением развития технологии бетона. Наиболее распространенным способом регулирования свойств бетона считается применение специальных добавок, большинство из которых значительно увеличивают его стоимость. Другим

способом, часто применяемым для модификации бетонов, служит активирование компонентов бетонной смеси. Активирование твердых составляющих смеси за счет увеличения поверхности (измельчения), несмотря на простоту, требует значительных энергетических затрат. В то же время, применение активированной воды для затворения цементного теста оказывает существен-

ное влияние на процесс гидратации и твердения портландцемента и приводит к улучшению ряда физико-механических свойств образующегося композита.

Вода – сложная система, состояние ее определяется влиянием множества внешних физических факторов: давления, температуры, электромагнитных полей, акустических и сверхзвуковых волн и т.д. Вода способна аккумулировать и трансформировать энергию, полученную от внешних источников, а также осуществлять трансляцию энергии возбуждения по сетке водородных связей [1].

Известно, что заряд в электронейтральной молекуле воды распределяется таким образом, что молекула H_2O представляет собой диполь. Взаимодействуя между собой за счет притяжения разноименных зарядов, диполи воды образуют трехмерную тетраэдрическую *H*-сетку, которая, объединяя до 1000 молекул в единые ассоциаты [1], тем не менее, имеет пустоты. В этих пустотах (промежутках между ассоциатами) могут находиться отдельные молекулы H_2O или ионы подходящих размеров, например, ионы кальция [2]. Топология *H*-связей, по-видимому, определяет состояние воды как макросистемы, обуславливая те или иные ее свойства, активность, агрегатное состояние и другие особенности. Поскольку размер водных ассоциатов составляет всего несколько нм, то технологии, предусматривающие изменение надмолекулярной структуры воды за счет сообщения водной системе энергии активации, можно, по-видимому, отнести к нанотехнологиям.

Среди множества способов внешнего активационного воздействия можно выделить механическую и магнитную активацию жидкости как достаточно экономичные и технологичные виды изменения свойств жидкой среды.

Механическая активация жидкости осуществляется созданием напряжения трения при высокоскоростном перемешивании, а также напряжения сдвига при гидроударе, в результате чего в обрабатываемой жидкости возникает кавитация [3]. При чередовании циклов растяжения и сжатия пузырьки газа, обычно присутствующие в жидкости, расширяются и сжимаются. Во время расширения они могут поглощать соседние пузырьки, образуя кавитационные полости, заполненные парами активируемой жидкости. Когда кавитационная полость достигает критического размера, она схлопывается во время сжатия, происходит мгновенная конденсация паров жидкости, накопленной в кавитационной полости, и истечение микроструй, при котором выделяется большое количество энергии в ограниченном объеме. Взрывная

волна быстро затухает, однако в том месте, где схлопнулся кавитационный пузырек, энергия ее велика, поскольку локальное давление и локальная температура повышаются в сотни раз. На этом основан принцип дискретно-импульсного ввода энергии [4]. Энергии локальных микровзрывов достаточно для разрыва отдельных водородных связей, ионизации молекул воды, находящихся в непосредственной близости от схлопнувшегося кавитационного пузырька, а также для тонкого диспергирования примесей и растворенных веществ. Поскольку жидкофазная механоактивация способствует разрыву некоторых водородных связей, ионизации части молекул H_2O , образованию радикалов, она сопровождается перестройкой водородных связей в сторону образования более мелких кластеров, обладающих большей энергией. На макроуровне структурные изменения проявлялись в колебаниях водородного показателя и удельной электропроводности активированной воды или раствора [5]. Таким образом, действие принципа дискретно-импульсного ввода энергии при механоактивации воды и водных растворов в значительной степени обеспечивает наноэффект – диспергирование не только растворенных в воде примесей, но и кластеров самой воды, а также накопление внешней энергии за счет перестройки надмолекулярной структуры.

Омагничивание воды закрепляет структурные изменения, произошедшие в результате механоактивации, за счет действия силы Лоренца, которая ориентируя дипольные молекулы воды, ограничивает колебания молекул в направлениях, перпендикулярных силовым линиям магнитного поля. Кроме того, омагничивание водно-солевого раствора приводит к образованию в его объеме большого количества мелких кристаллов [6]. Очевидно, что магнитная обработка механоактивированных растворов, действуя на заряженные частицы, с одной стороны, вызывает коагуляцию частиц примесей, присутствующих в растворе, а, с другой стороны, способствует стабилизации размеров диспергированных примесей, на наноуровне, создавая своего рода помеху для релаксации механоактивированной жидкости.

Свидетельством перестройки структуры водородных связей в результате активации является изменение водородного показателя и удельной электропроводности обрабатываемой жидкой фазы [7]. Несмотря на небольшие флуктуации *pH* и электропроводности, в проводимых экспериментах, обе характеристики имели явную тенденцию к увеличению.

Механомагнитная активация слабых растворов добавок–модификаторов бетона обеспечи-

вает изменение свойств жидкой среды, стимулирование физико-химических процессов [3], происходящих, в частности, при затворении цементного теста и, в конечном итоге, позволяет направленно воздействовать на структуру цементного камня и бетона. В строительной практике для повышения качества бетона наиболее часто применяют пластифицирующие, водоредуцирующие и противоморозные добавки. В связи с этим, представляет интерес изучение влияния механомагнитной активации воды затворения, содержащей как органические, так и неорганические добавки, характеризующиеся различным механизмом действия. В исследованиях использовались следующие добавки: суперпластификатор С-3 (ТУ 5870-006-58042865-05), карбоксиметилцеллюлоза Na-КМЦ (ТУ 6-05-1857), водная дисперсия поливинилацетата ПВА (ТУ 2241-001-47800877-05), тиосульфат натрия (ГОСТ 244-76), хлорид кальция (ГОСТ 450-77) и натриевое жидкое стекло (ГОСТ 13078-81).

В замесах использовали Белгородский и Мордовский портландцемент марки М500 Д0, промытый природный песок, а также песок из отсевов дробления и их смеси с $M_{кр}$ 1,5...2,8 (ГОСТ 8436-86) из карьера «Хромцовский» Ивановской области, воду (ГОСТы 6709-72* и 2874-82) при водоцементном отношении 0,4... 0,45.

В данной работе механомагнитную активацию проводили на лабораторной установке [8], включающей роторно-пульсационный аппарат (РПА), бытовой постоянный магнит, расположенный на выходе из аппарата и имеющий коэрцитивную силу 140 мА/м, емкость для воды и соединительные шланги. Жидкость циркулировала по замкнутому контуру РПА – магнит в течение заданного промежутка времени (1-3 мин), а затем сразу использовалась для затворения цементного теста. В проводимых опытах время между активацией жидкости затворения и ее использованием не превышало трех часов.

В ходе экспериментов было установлено, что использование активированных растворов функциональных добавок для затворения цементного теста позволило существенно улучшить прочностные и другие характеристики бетона при значительном сокращении количества вводимой добавки. Результаты испытаний образцов на прочность при сжатии $R_{сж}$ и при изгибе $R_{изг}$, проводимые по стандартным методикам, приведены в таблице.

У образцов, приготовленных на активированных растворах, наблюдалось снижение водопоглощения в среднем на 25% относительно контрольного образца, имевшего водопоглощение

14% по массе. Причем водопоглощение образцами, приготовленными с использованием активированных растворов пониженной концентрации, было меньше на 5...7%, чем водопоглощение образцами на не активированных растворах, концентрации которых приведены в таблице.

Таблица

Результаты испытаний на прочность образцов мелкозернистого бетона

Table. Tests on the strength of specimens of fine-grained concrete

| Добавка | Количество, % массы цемента | Прочность бетона, МПа | |
|---|-----------------------------|-----------------------|-----------|
| | | $R_{сж}$ | $R_{изг}$ |
| CaCl ₂ | 0* | 16,8 | 3,5 |
| | 0,03 | 22,75 | 4,73 |
| | 3* | 22,7 | 4,68 |
| Na ₂ S ₂ O ₃ | 0,03 | 22,3 | 5,06 |
| | 0,3* | 22,25 | 4,97 |
| С-3 | 0* | 19,1 | 3,17 |
| | 0,005 | 23,9 | 4,95 |
| | 1* | 23,8 | 4,9 |
| Na-КМЦ | 0,012 | 26,2 | 5,28 |
| | 3* | 25,3 | 5,3 |
| ПВА | 0,055 | 23,3 | 4,6 |
| | 10* | 23,1 | 4,56 |
| Na ₂ SiO ₃ | 0* | 13,8 | 3,3 |
| | 5 | 21,1 | 4,5 |
| | 10* | 19,6 | 4,3 |

Примечание: * без активации

Note: * without activation

Проведенные термогравиметрические и рентгенофазовые исследования позволили установить наличие более плотной структуры цементного камня с преимущественным образованием низкоосновных гидросиликатов кальция, составляющих основу прочности бетона.

На кривых ДТА всех образцов, содержащих органические добавки, присутствовали три эндотермических пика, сопровождаемых потерями массы. Первый эндозэффект до 320 еС появился в результате потери физически (до 140 еС) и химически связанной воды этрингитоподобными и тоберморитовыми фазами. Второй эндотермический эффект, наблюдаемый в интервале температур от 440 до 570 еС, характеризовал процесс дегидратации Ca(OH)₂. Третий эндозэффект при температурах от 620 до 870 еС обусловлен дегидратацией гидросиликатов кальция и разрушением кальцита. На кривых ДТА образцов, содержащих жидкое стекло, также присутствовали три эндотермических пика, лежащие в интервалах температур, характерных для дегидратации портландцемента, однако третий, высокотемпературный пик имел сложную форму с двумя локальными экстремумами при температурах 675...695 еС и

795...825 °C. Повышение концентрации не активированного раствора Na_2SiO_3 от 0,1% до 10% приводило к постепенному смещению первого локального максимума от 675 °C к 695 °C с одновременным увеличением глубины эффекта, что может указывать на лучшую закристаллизованность гидросиликатов кальция, свойственную $C-S-H(I)$. У образцов на активированных растворах жидкого стекла данная тенденция была более выражена. Так, смещение эндозффекта на 20 °C наблюдалось уже при 5%-ной концентрации раствора силиката натрия. У всех образцов на активированных растворах в диапазоне концентраций Na_2SiO_3 0,1...10% эндозффект, соответствующий дегидратации портландита, был смещен в сторону более низких температур и имел меньшую площадь и глубину, а на дифрактограммах наблюдалось гало в области $2\theta=18^\circ$, что является свидетельством лучшего связывания кальция в гидросиликаты.

На рисунке представлены рассчитанные по кривой ТГ потери массы при высокотемпературном нагреве образца, на активированном растворе С-3, взятом в количестве, обеспечивающем наилучшие показатели [8], и образца, затворенного не активированным раствором, содержащим максимально допустимое количество добавки, применяемое в строительной практике (таблица). Общее изменение массы вычисляли по формуле $(m_n - m_{np})/m_{np} \cdot 100\%$, где: m_n – начальная масса образца, г; m_{np} – масса прокаленного образца, г. Потерю влаги определяли по формуле $(m_n - m_1)/m_n \cdot 100\%$, где m_n – начальная масса образца, г; m_1 – масса образца при температуре 90 – 140 °C, г.

Повышенная потеря физически связанной воды пробами на не активированном растворе может указывать на наличие у данного образца большего объема пор, а наблюдаемое увеличение водопоглощения – на повышение доли сквозных пор по сравнению с цементным камнем на активированном растворе. Характерное для случаев применения активированных растворов органических добавок и жидкого стекла изменение соотношения потери массы, соответствующей разложению гидроксида кальция и гидросиликатов кальция у образцов на активированных растворах в сторону уменьшения $Ca(OH)_2$ и увеличения $C-S-H$ является безусловным свидетельством лучшего связывания кальция в гидросиликаты при использовании механомагнитной активации жидкой фазы. Для образцов композиций на портландцементе и растворе силиката натрия соотношение потери массы при дегидратации портландита и силикатной фазы было еще меньше и составляло 0,14 для активированного раствора и 0,34 – для не активи-

рованного. В случае применения активированных растворов электролитов наблюдалось уменьшение потери воды в интервале до 300 °C, а также некоторое снижение рефлекса 4,91 по отношению к 2,63, что указывает на образование большого количества мелких кристаллов портландита вследствие омагничивания жидкости затворения, способствующих лучшему образованию условно замкнутых пор.

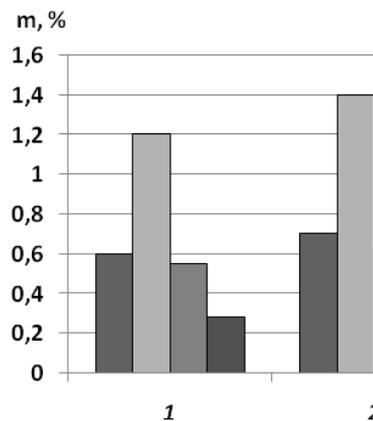


Рис. Потери массы (m) при высокотемпературном нагреве проб цементных композитов, затворенных на активированных и не активированных водных растворах суперпластификатора С-3: 1-дозировка С-3 0,005% массы цемента с активацией; 2-дозировка С-3 1% массы цемента без активации. Слева направо: физически связанная вода; дегидратация этtringитоподобных фаз; дегидратация $Ca(OH)_2$; дегидратация $C-S-H$ и разрушение кальцита $CaCO_3$

Fig. Mass loss (m) at high-temperature heating of samples of cement compositions mixed by activated and non-activated water solutions of super-plasticizer S-3: 1-dosage of S-3 is 0.005% to mass of cement with activation; 2-dosage of S-3 is 1% to mass of cement without activation. LTR: physically bounded water; dehydration of ettringite phases; dehydration of $Ca(OH)_2$; dehydration of $C-S-H$ and destruction of $CaCO_3$

На дифрактограммах образцов, модифицированных и механомагнитной активацией, и органическими добавками, рефлексы портландита (4,93; 2,63; 1,8038; 1,673) имели меньшую интенсивность по сравнению с образцами на не активированных растворах, в то время как отражения, характерные для гидросиликатов кальция, у образцов на MMA растворах были представлены шире и имели большую интенсивность. Так, в образце на не активированном растворе карбоксиметилцеллюлозы идентифицировали тоберморит по пикам (3,168; 2,7; 1,97), ксонотлит – по пикам (3,27; 1,767) и низкоосновные гидросиликаты кальция – по пикам (3,24; 2,96; 2,18; 2,09). В образце на MMA растворе Na -КМЦ шире представлены линии тоберморита (3,175; 2,16; 1,98; 1,769; 1,54), ксонотлита (3,25; 1,967; 1,767) и других низкоосновных гидросиликатов кальция (3,30; 2,194; 2,118; 1,967; 2,539; 1,22). Высокоосновные

гидросиликаты кальция в образце, затворенном ММА раствором карбоксиметилцеллюлозы, напротив, представлены меньшим количеством пиков (3,30; 3,17; 2,13), имеющих меньшую интенсивность по сравнению с образцом, приготовленным на не активированном растворе. Следовательно, процесс гидратации цемента у образца, затворенного активированным раствором, происходил более интенсивно. На рентгенограмме образца, затворенного ММА водой с добавкой, широко представлены линии кальцита (3,86; 3,035; 2,28; 2,09; 1,927; 1,875; 1,44), интенсивность которых превышает соответствующие пики образца на не активированном растворе (3,035; 2,28; 1,875; 1,509). Большое количество кальцита, образовавшегося в камне, затворенном ММА водой с добавкой, придает цементной матрице большую прочность. Кроме того, уменьшение линий 4,93 при одновременном увеличении линий 2,63 может указывать на образование мелких кристаллов гидроксида кальция. Аналогичные тенденции наблюдались и для других органических добавок.

Таким образом, механомагнитная активация водных растворов, содержащих в 150-200 раз меньшее количество функциональных добавок и механоактивация водных растворов жидкого стекла, содержащих в 2 раза меньше Na_2SiO_3 по отношению к традиционно используемому количеству, позволила направленно влиять на процессы структурообразования в цементном камне.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Зенин С.В.** // Журн. физ. хим. 1994. Т. 68. С. 500–503;
Zenin S.V. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1994. V. 68. P. 500–503 (in Russian).
2. Вопросы теории и практики магнитной обработки воды и водных систем: Сб. Всесоюз. совещ. М.: Цветметинформация. 1971. 316 с.;
Problems of theory and practice of magnetic water and water systems treatment. M.: Tsvetmetinformatsiya. 1971. 316 p. (in Russian).
3. **Промтов М.А.** Пульсационные аппараты роторного типа: теория и практика. М.: Машиностроение-1. 2001. 260. С. 2006;
Promtov M.A. Rotary pulsating apparatuses: Theory and Practice M.: Mashinostroenie-1. 2001. 260 p. (in Russian).
4. **Долинский А.А., Накорчевский А.И.** // Пром. тепло-техн. 1997. Т. 19. № 6. С. 5-9;
Dolinskiy A.A., Nakorchevskiy A.I. // Prom. Teplotekh. 1997. V. 19. N 6. P. 5-9 (in Russian).
5. **Федосов С.В., Акулова М.В., Слизнева Т.Е., Ахмадулина Ю.С., Падохин В.А.** // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. 2011. № 2. С. 4-8;
Fedosov S.V., Akulova M.V., Slizneva T.E., Akhmadulina Yu.S., Padokhin V.A. // Vestnik BG TU im. V.G. Shukhova. 2011. N 2. P. 4-8 (in Russian).
6. **Классен В.И.** Омагничивание водных систем. М.: Химия. 1978. 240 с.;
Klassen V.I. The magnet treatment of water systems. M.: Khimiya. 1982. 296 p. (in Russian).
7. **Федосов С.В., Акулова М.В., Ахмадулина Ю.С., Слизнева Т.Е., Падохин В.А., Базанов А.В.** // Сб. тр. XVII Междунар. науч.-техн. конф. «Информационная среда вуза». Иваново: ИГАСУ. 2010. С. 513-515;
Fedosov S.V., Akulova M.V., Akhmadulina Yu. S., Slizneva T.E., Padokhin V.A., Bazanov A.V. // Collected papers of XVII Int.l Scien. and Tech. Conf. Informational environment of the university. Ivanovo: ISABU. 2010. P. 513-515 (in Russian).
8. **Федосов С.В., Акулова М.В., Слизнева Т.Е., Ахмадулина Ю.С., Падохин В.А.** // Науч. Вестник ВГАСУ. Строительство и архитектура. 2010. Вып. № 1(17) 2010. С. 112-119;
Fedosov S.V., Akulova M.V., Slizneva T.E., Akhmadulina Yu. S., Padokhin V.A. // Nauch. Vestnik VSABU. Building and architecture. 2010. N 1(17). P. 112-119 (in Russian).

С.П. Бобков, С.С. Смирнов, Н.Р. Кокина

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СИСТЕМНОГО ПОДХОДА ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ**(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: bsp@isuct.ru

В статье рассматриваются возможности системного подхода к разработке математических моделей технологических процессов. Описано применение многоуровневой абстракции элементов сложных систем. Показано место дискретных динамических моделей в виде клеточных автоматов в иерархии математических моделей основных процессов химической технологии.

Ключевые слова: системный подход, математическое моделирование, дискретные модели, клеточные автоматы

Основой для разработки методов анализа сложных объектов, средством создания целостного представления о них является системный подход. Он позволяет интерпретировать целостность объекта, как совокупность составляющих элементов, связей, свойств, выражающих специфику его поведения. Рассматривая реальное явление (процесс, устройство) как систему, где каждый элемент выполняет свою определенную функцию, исследователь расширяет свои возможности, как в фундаментальных исследованиях, так и в области практических приложений.

Важнейшим моментом при использовании системного подхода является определение структуры системы: выделение элементов, связей и взаимодействий между ними [1]. Структура системы может изучаться, как с точки зрения состава отдельных элементов и отношений между ними, так и для анализа свойств элементов, позволяющих системе достигать заданной цели.

При исследовании физических процессов и объектов удобным является функциональный подход к исследованию структуры системы и ее свойств. Он предполагает рассмотрение отдельных функций и алгоритмов поведения системы, причем под функцией часто понимается целевое свойство системы. В то же время, поскольку функция отображает свойство, т.е. взаимодействие системы с внешней средой, то свойства могут быть выражены в виде некоторых характеристик элементов и системы в целом [2].

Одним из главных моментов при использовании системного подхода при математическом моделировании является создание такой формы представления моделей, которая обеспечивает несколько уровней абстракции [3]. При этом на каждом из уровней абстракции возможно выделение только наиболее существенных свойств или элементов системы.

Многоуровневая абстракция основывается на иерархии элементов, максимально взаимосвязанных по горизонтали (в пределах уровня) и минимально по вертикали. Поскольку абстракция скрывает второстепенные элементы структуры, можно пренебречь некоторыми деталями, которые не нужны на данном уровне абстракции.

Например, при исследовании физических процессов можно рассматривать вещество, как систему движущихся взаимодействующих микрочастиц – молекул, ионов и пр. Это первый – нижний уровень абстракции. Если отойти от деталей внутреннего строения вещества и перейти от рассмотрения коллектива отдельных частиц к сплошной среде, можно перейти на второй, более высокий уровень абстракции. Такой переход заключается в локальном усреднении свойств системы (плотности, давления скорости и пр.). Если исследователя не интересует зависимость свойств вещества от пространственных координат, можно подняться на следующий уровень абстракции, считая параметры вещества сосредоточенными в конкретном объеме. В зависимости от целей исследования можно выделять и другие уровни абстракции выше, ниже или между рассмотренными.

Нетрудно заметить, что каждому из уровней абстракции соответствует свой математический аппарат и свои типичные математические модели. На первом уровне можно изучать свойства газов, жидкостей и твердых тел методами статистической физики. На втором уровне абстракции можно изучать процессы переноса энергии и массы с использованием уравнений математической физики. На третьем уровне для описания исследуемой системы пригодны системы обыкновенных дифференциальных или алгебраических уравнений.

Можно утверждать, что применение системного подхода, в частности, использование не-

скольких уровней абстракции при описании объекта исследования, приводит к образованию нескольких уровней в иерархии функциональных моделей. При этом уровни становятся родственными по характеру используемого математического аппарата.

Рассмотрим следующий пример использования системного подхода при построении математических моделей.

При исследовании процессов механического воздействия на твердое тело с использованием методов теории упругости наиболее часто используют математические модели для малых деформаций, которые, в соответствии с системным подходом, можно отнести к одному из двух уровней абстракции.

Если рассматривать тело, как сплошную среду, в которой деформации зависят от пространственных координат, то при внешнем воздействии в веществе тела будут распространяться упругие волны (продольные или сдвиговые), характеризующиеся смещением частиц среды. При этом одномерное уравнение упругой волны для неограниченной изотропной идеальной (без потерь) среды будет иметь вид:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} = \frac{1}{C^2} \frac{\partial^2 u}{\partial t^2}, \quad (1)$$

где u – смещение (абсолютная деформация); C – скорость волны, x – координата; t – время.

С другой стороны, если целью исследования являются только результаты воздействия силы на какой-либо объект, то можно использовать более высокий уровень абстракции, отказаться от независимых переменных и использовать модель в виде закона Гука. Для тонкого однородного стержня она будет такова:

$$F = ku, \quad (2)$$

где F – действующая сила; k – коэффициент упругости.

Нетрудно заметить, что вид уравнений математической модели при переходе от одного уровня абстракции к другому резко изменяется. Модель непрерывной сплошной среды, представленная на первом уровне дифференциальным уравнением с частными производными (1), при переходе ко второму уровню существенно упрощается и становится усредненной балансовой моделью в виде простейшего алгебраического уравнения (2). Однако, за счет упрощения модели теряется существенная часть информации о поведении объекта. Так, если модель нижнего уровня позволяет исследовать распространение смещения микроэлементов (частиц) вещества во времени и пространстве, то во втором случае можно опреде-

лить лишь конечную абсолютную деформацию объекта. То есть, упрощение математической модели делает ее менее адекватной, менее приближенной к реальности, но существенно упрощает математический аппарат и улучшает ее экономичность.

Стремление использовать более информативные модели традиционно заставляло исследователей представлять их дифференциальными уравнениями (или системами уравнений) с частными производными. Однако на практике оказалось, что эффективное использование таких моделей существенно затруднено. Особенно это касается случаев, когда в дифференциальные уравнения входят нелинейные функции. При этом аналитические решения получить практически невозможно, а численные методы либо плохо распараллеливаются (неявные схемы решений), либо ограничены условиями устойчивости и точности (явные схемы) [4]. Сложности при использовании моделей в виде дифференциальных уравнений с частными производными возникают также при исследовании процессов в неоднородных средах, когда свойства вещества меняются в пространстве. Кроме того, часто возникают сложности при постановке граничных условий в двух- и трехмерных задачах, особенно на границах, имеющих сложную геометрическую форму.

Применение системного подхода позволило сделать попытку создать модели, которые позволяют объединить возможность рассматривать процесс во времени и пространстве, присущую дифференциальным уравнениям с частными производными с математической простотой моделей более высокого уровня абстракции. Для этого в рассмотренном примере целесообразно ввести еще один уровень абстракции, промежуточный по отношению к описанным выше. Эта цель достигается путем рассмотрения сплошной среды, как дискретной системы, состоящей из отдельных элементов – ячеек, клеток.

Системный подход предполагает, что система останется интегрированным целым даже тогда, когда она состоит из отдельных подсистем, в том случае, если сохраняется взаимная подчиненность элементов разного уровня. Выполнение этого условия при дискретизации сплошной среды означает разбиение среды на элементы по функциональному признаку. Размеры получаемых элементов (клеток) должны быть такими, чтобы параметры процессов внутри них можно было считать не зависящими от пространственных координат. При этом единственной независимой переменной для описания поведения каждой ячейки (клетки) останется время. Таким образом, образу-

ется система, состоящая из элементов, пространство внутри которых функционально однородно. Системные связи между элементами и с внешней средой могут быть определены соответствующими законами взаимодействия.

Применяя общепринятую терминологию, можно назвать рассмотренные выше модели и уровни абстракции следующим образом [5]. Модель процесса в виде дифференциального уравнения с частными производными – модель микроуровня, дискретную ячеечную модель можно отнести к макроуровню абстракции, обобщенную модель верхнего уровня вида (2) следует назвать моделью метауровня (рисунок).



Рис. Уровни абстракции при моделировании сложной системы
Fig. Abstraction levels at complex system modeling

Одним из классов математических моделей, описывающих дискретные динамические системы, являются клеточные автоматы. Они могут с успехом применяться при моделировании процессов переноса энергии и массы [6]. Клеточные автоматы можно отнести к макроуровню предложенной иерархии, поскольку они по определению состоят из набора пространственных дискретных элементов (клеток, ячеек). Связи между элементами задаются путем обмена информацией (сигналами) между ними. Основной особенностью клеточного автомата является то, что его поведение полностью определяется локальными взаимодействиями его элементов.

Рассматривая функционирование отдельного элемента в терминах теории конечных автоматов [7], необходимо положить следующее.

Каждый дискретный элемент (автомат) связан своими входами с выходами соседних элементов. Выходной сигнал каждого элемента является входным для автомата-соседа.

Каждый отдельный элемент представляет собой объект, функционирующий в дискретные моменты времени $t_0 < t_1 < t_2 < \dots$. В каждый момент времени t_i из совокупности (множества) T элемент находится в одном из возможных состояний $z(t_j)$.

В каждый момент $t_j \in T$, начиная с t_1 , на вход элемента поступают входные сигналы $\bar{x}(t_j)$. Элемент (автомат) реагирует на их поступление следующим образом:

во-первых, состояние элемента изменяется в соответствии с одношаговой функцией переходов:

$$z(t_j) = \varphi[z(t_{j-1}), \bar{x}(t_j)], \quad (3)$$

во-вторых, в каждый момент дискретного времени на выходе элемента появляются выходные сигналы $\bar{y}(t_j)$, определяемые функцией выходов

$$\bar{y}(t_j) = \psi[z(t_{j-1}), \bar{x}(t_j)] \quad (4)$$

По характеру отсчета модельного времени каждый элемент системы следует считать синхронным, поскольку моменты t_0, t_1, t_2, \dots (поступления входных сигналов, изменения состояний и выдачи выходных сигналов), определяются принудительно с заданным шагом. Реакция элемента на каждое значение входного сигнала заканчивается за один шаг синхронизации.

В данной постановке клеточный автомат можно рассматривать, прежде всего, как модельную альтернативу дифференциальным уравнениям в частных производных. Общая методика использования данного подхода заключается в следующих этапах.

Прежде всего, непрерывное модельное пространство разбивается на элементы (клетки, ячейки) по функциональному признаку. Разбиение может быть равномерным, с получением одинаковых элементов, но это не обязательно и часто делается лишь для удобства моделирования. Основной целью дискретизации пространства является получение функционально однородных элементов (клеток).

Затем следует описать поведение во времени клеток (элементов) как автоматов, т.е. с помощью функций переходов и выходов вида (3) и (4). При этом используются общие законы моделируемого процесса. В качестве состояний клеток (ячеек) целесообразно взять потенциальные фазовые переменные соответствующего процесса – температуру, концентрацию, скорость и пр. В этом случае выходными сигналами элемента (автомата) будут потоковые фазовые переменные – поток тепла, поток массы, механическая сила и т.д. Таким образом, будет получен взаимосвязанный массив элементов (клеток), поведение которых в дискретном времени будет подчиняться законам моделируемого процесса.

Условия на границах модельной области следует задать путем использования клеток, пове-

дение которых несколько отличается от основных, составляющих моделируемую среду. Если основные клетки можно назвать «рабочими клетками» то в рассмотрение можно ввести «граничные клетки», «клетки – стенки», «клетки – источники» и пр. Теперь нетрудно заметить, что клеточно-автоматный подход можно представить, как некий модельный аналог дифференциальных уравнений, описывающих тот или иной процесс.

Из локальных правил поведения клеток автомата следует, что объем вычислений при моделировании зависит только от общего количества клеток в автомате, но не зависит от их типов. Поэтому усложнение граничных условий, появление в модельной области участков с разными физическими свойствами и другие моменты, существенно усложняющие решение дифференциальных уравнений, здесь не приводят к увеличению времени моделирования. Можно сделать вывод, что клеточные автоматы следует использовать как для исследования процессов, описываемых сложными дифференциальными уравнениями, не имеющими аналитического решения, так и для процессов, не позволяющих описать их такими уравнениями. Требуется лишь корректно описать клетки модели необходимыми свойствами (состояниями) и определить правила их локального взаимодействия.

Кафедра информационных технологий,
кафедра машин и аппаратов химических производств

ЛИТЕРАТУРА

1. **Месарович М., Такахага Я.** Общая теория систем: математические основы. / Под ред. С.В. Емельянова. М.: Мир. 1978. 312 с.;
Mesarovich M., Takahara Ya. Systems general theory: Mathematical foundations. / Ed. S.V. Emelyanov. M.: Mir. 1978. 312 p. (in Russian).
2. **Анфилатов В. С., Емельянов А.А., Кукушкин А.А.** Системный анализ в управлении. М.: Финансы и статистика. 2009. 368 с.;
Anfilatov V.S., Emelyanov A.A., Kukushkin A.A. System analysis in a management. M.: Finansy i statistika. 2009. 368 p. (in Russian).
3. **Перегудов Ф.И., Тарасенко Ф.П.** Основы системного анализа. Томск : НТЛ. 2001. 389 с.
Peregudov F.I., Tarasenko F.P. Fundamentals of Systems Analysis. Tomsk: NTL. 2001. 389 p. (in Russian).
4. **Бандман О.Л.** // Программирование. 2001. № 4. С. 1-17;
Bandman O.L. // Programirovanie. 2001. N 4. P. 1-17 (in Russian).
5. **Норенков И.П.** Основы автоматизированного проектирования М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана. 2009. 430 с.;
Norenkov I.P. Fundamentals of computer-aided design. M.: MG TU. 2009. 430 p. (in Russian).
6. **Бобков С.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 3. С.109-114;
Bobkov S.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 3. P. 109-114 (in Russian)
7. **Бусленко Н.П.** Моделирование сложных систем. М.: Наука. 1978. 356 с.;
Buslenko N.P. Simulation of complex systems. M.: Nauka. 1978. 356 p. (in Russian).

УДК 66.011.001:681.51

А.В. Кукушкин, Ю.В. Семенов, А.Н. Лабутич

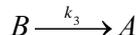
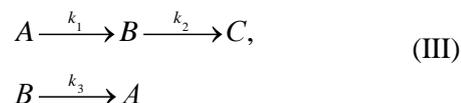
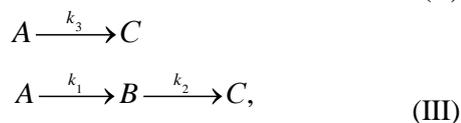
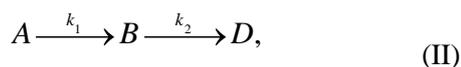
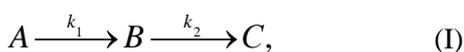
ВЕКТОРНОЕ УПРАВЛЕНИЕ РЕАКТОРОМ ИДЕАЛЬНОГО СМЕШЕНИЯ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ РЕАКЦИЙ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: a_kukushkin@mail.ru, yury_semenov@mail.ru, lan@isuct.ru

В работе решена задача синтеза векторного алгоритма управления реакторами идеального смешения для проведения реакций последовательного, параллельно-последовательного и обратимого типов. Имитационное моделирование замкнутой системы “объект-управляющее устройство” показало эффективность синтезированных законов автоматического регулирования с астатической составляющей для случая не полной наблюдаемости объекта.

Ключевые слова: векторный алгоритм управления, реактор идеального смешения, синтез системы управления, синергетический подход

Реакции последовательного (I), параллельно-последовательного (II) и обратимого типов (III) широко распространены в химической промышленности и часто реализуются в реакторах идеального смешения (РИС) или каскаде реакторов [1].



целевым продуктом является вещество В, С и D – побочные продукты.

Принципиальная схема реактора, работающего в политропическом режиме, представлена на рис. 1.

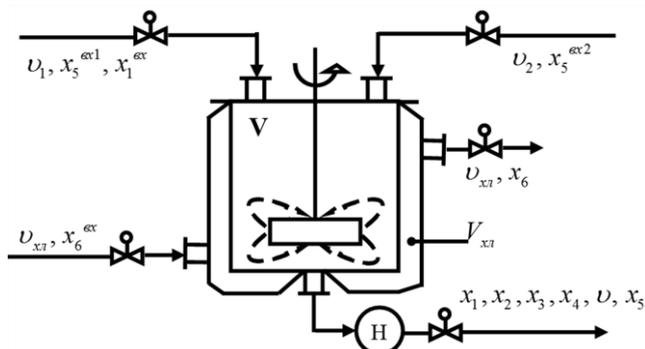


Рис. 1. Принципиальная схема объекта управления
Fig. 1. The schematic representation of the control object

На рис. 1 введены следующие обозначения: $x_1^{вх}$ – концентрация исходного реагента; v_1, v_2 – расходы исходного реагента и разбавителя; $x_5^{вх1}, x_5^{вх2}$ – температуры исходного реагента и разбавителя; v – расход смеси на выходе; $v_{хл}$ – расход хладагента в рубашке; $x_6^{вх}$ – температура хладагента на входе в рубашку; x_1, x_2, x_3, x_4 – концентрации веществ А, В, С, D; x_5 – температура в реакторе, x_6 – температура хладагента; V – объем аппарата, $V_{хл}$ – объем рубашки.

Цель функционирования реактора – получение целевого компонента В с заданной концентрацией (x_2) при определенных (оптимальных) значениях конструктивных и технологических параметров. Отсюда, основная задача системы управления объектом заключается в стабилизации концентрации целевого вещества и температуры процесса на заданном оптимальном уровне ($\overline{x_2}, \overline{x_5}$) в условиях действия внешних и внутренних возмущений. Кроме того, в условиях рыночной экономики периодически изменяется спрос на целевой продукт и, следовательно, периодически необходимо изменять производительность по этому веществу, то есть переходить с одной производительности на другую [2].

Для решения задачи синтеза алгоритма

управления многомерным объектом необходима его математическая модель, приведенная ниже:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{d\tau} &= R_1 + \frac{v_1 x_1^{ex}}{V} - \frac{v x_1}{V}; & \frac{dx_2}{d\tau} &= R_2 - \frac{v x_2}{V}; \\ \frac{dx_3}{d\tau} &= R_3 - \frac{v x_3}{V}; & \frac{dx_4}{d\tau} &= R_4 - \frac{v x_4}{V}; \\ \frac{dx_5}{d\tau} &= \frac{v_1 x_5^{ex1}}{V} + \frac{v_2 x_5^{ex2}}{V} - \frac{v x_5}{V} + \frac{R_2 \Delta H}{\rho C} - \frac{K_T F_T (x_5 - x_6)}{V \rho C}; \\ \frac{dx_6}{d\tau} &= \frac{v_{хл} x_6^{ex}}{V_{хл}} - \frac{v_{хл} x_6}{V_{хл}} + \frac{K_T F_T (x_5 - x_6)}{V_{хл} \rho_{хл} C_{хл}}; & x_i|_{\tau=0} &= x_i^0, \end{aligned} \quad (1)$$

где $v = v_1 + v_2$ (при $V = \text{const}$); ΔH – тепловой эффект реакции, отнесенный к скорости образования вещества В; K_T – коэффициент теплопередачи; F_T – поверхность теплопередачи; $\rho, \rho_{хл}$ – плотности реакционной смеси и хладагента; $C, C_{хл}$ – теплоемкости реакционной смеси и хладагента; $k_i = k_{i0} \cdot e^{-E_i / (R \cdot (x_5 + 273.15))}$ – константы скорости соответствующих стадий; $R_i, i=1,4$ – скорости изменения концентраций компонентов А, В, С, D соответственно. Выражения для скоростей реакций по исходному реагенту А и целевому продукту В различаются в зависимости от типа реакции:

$$(\text{I}) R_1 = -k_1 x_1; R_2 = k_1 x_1 - k_2 x_2,$$

$$(\text{II}) R_1 = -k_1 x_1 - k_3 x_1; R_2 = k_1 x_1 - k_2 x_2,$$

$$(\text{III}) R_1 = -k_1 x_1 + k_3 x_2; R_2 = k_1 x_1 - k_2 x_2 - k_3 x_2.$$

Качественный анализ системы обыкновенных дифференциальных уравнений (1) показывает: она нелинейная в силу нелинейности кинетики реакций (R_i) при неизотермическом режиме работы аппарата; на концентрации компонентов А и В и скорости их изменения не влияют концентрации веществ С и D, а концентрации веществ А и В и температура взаимосвязаны и, следовательно, из системы уравнений (1) можно исключить уравнения для x_3 и x_4 .

Управлять концентрацией компонента В предполагается путем изменения подачи разбавителя – v_2 , приводящего к изменению концентрации веществ и времени пребывания их в аппарате, при $V = \text{const}$. Регулирование температуры возможно осуществлять изменением подачи хладагента – $v_{хл}$.

Непосредственно, в качестве управляющих воздействий целесообразно выбрать отклонения расходов v_2 и $v_{хл}$ от их значений в статике

$$\Delta v_2 = v_2^0 \cdot u_1, \Delta v_{хл} = v_{хл}^0 \cdot u_2,$$

где u_1 и u_2 – безразмерные управления, изменяющиеся в интервале $[-1; +1]$, что соответствует изменению расходов v_2 и $v_{хл}$ в интервалах $v_2 = [0; 2v_2^0], v_{хл} = [0; 2v_{хл}^0]$.

Для проведения синтеза алгоритма стаби-

лизации концентрации целевого компонента и температуры модель (1) представим в виде:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{d\tau} &= R_1 + \frac{v_1 x_1^{ex}}{V} - \frac{x_1}{V} (v_1 + v_2 + u_1 v_2); \\ \frac{dx_2}{d\tau} &= R_2 - \frac{v_1 + v_2 + u_1 v_2}{V} x_2; \\ \frac{dx_5}{d\tau} &= \frac{v_1 x_5^{ex1} + v_2 x_5^{ex2}}{V} + \frac{u_1 v_2}{V} x_5^{ex2} - x_5 - \\ &\quad - \frac{v_1 + v_2}{V} x_5 + \frac{R_2 \Delta H}{\rho C} - \frac{K_T F_T (x_5 - x_6)}{V \rho C}; \\ \frac{dx_6}{d\tau} &= \frac{v_{xl} x_6^{ex} - x_6}{V_{xl}} + \frac{u_2 v_{xl} x_6^{ex} - x_6}{V_{xl}} + \\ &\quad + \frac{K_T F_T (x_5 - x_6)}{V_{xl} \rho_{xl} C_{xl}}; x_i|_{\tau=0} = x_i^0, \end{aligned} \quad (2)$$

где $v_2 = v_2^0$, $v_{xl} = v_{xl}^0$.

С точки зрения теории автоматического управления реактор является многомерным, нелинейным и многосвязным объектом управления. Вопросы синтеза систем автоматической стабилизации и управления химическими реакторами для поддержания оптимальных условий работы рассматривались, в основном, в линейной постановке [3,4].

В данной статье задача синтеза алгоритма векторного управления концентрацией и температурой решается с точки зрения современной науки об управлении, т.е. с учетом нелинейности и многосвязности математической модели объекта [5].

Синтез закона управления предлагается осуществлять с использованием методов синергетической теории управления, а именно: метода аналитического конструирования агрегированных регуляторов на основе процедуры рассмотрения параллельно-последовательной совокупности инвариантных многообразий [6].

Ранее в работах [7,8] решались задачи аналитического синтеза алгоритмов стабилизации температуры или концентрации целевого вещества реакции в химическом реакторе.

С учетом того факта, что управление u_1 непосредственно входит в уравнение для концентрации x_2 , а управление u_2 не присутствует в уравнении для температуры, а входит в правую часть уравнения для x_6 , то на первом этапе процедуры синергетического синтеза предлагается ввести в рассмотрение следующие макропеременные:

$$\begin{aligned} \psi_1 &= x_2 - \bar{x}_2; \\ \psi_2 &= x_6 + v(x_5), \end{aligned} \quad (3)$$

где \bar{x}_2 – заданное значение концентрации компонента В, $v(x_5)$ – некоторая функция, определяемая в дальнейшем.

Изменение макропеременных ψ_i при пере-

ходе изображающей точки системы в фазовом пространстве из произвольного начального положения в окрестность многообразий $\psi_1 = 0$ и $\psi_2 = 0$ под воздействием управлений u_1 и u_2 подчиняется функциональному уравнению:

$$T_i \cdot \frac{d\psi_i(\tau)}{d\tau} + \psi_i(\tau) = 0, \quad i = 1, 2. \quad (4)$$

где T_i – постоянная времени. Это уравнение устойчивой экстремали, доставляющей минимум оптимизируемому функционалу J :

$$J = \int_0^{\infty} \left(\sum_{i=1}^2 T_i^2 \left(\frac{d\psi_i}{d\tau} \right)^2 + \psi_i^2 \right) d\tau.$$

С учетом (3) система (4) примет вид:

$$T_1 \frac{dx_2}{d\tau} + x_2 - \bar{x}_2 = 0;$$

$$T_2 \left[\frac{dx_6}{d\tau} + \frac{\partial v(x_5)}{\partial x_5} \frac{dx_5}{d\tau} \right] + x_6 + v(x_5) = 0. \quad (5)$$

В силу уравнений модели объекта (2), система (5) запишется следующим образом:

$$\begin{aligned} R_2 - \frac{(v_1 + v_2) \bar{x}_2}{V} - \frac{u_1 v_2 \bar{x}_2}{V} &= - \frac{(\bar{x}_2 - \bar{x}_2)}{T_1}; \\ f_6 + b_2 u_2 + \frac{\partial v(x_5)}{\partial x_5} (x_5 + \alpha_1 x_6) &= - \frac{x_6 + v(x_5)}{T_2}, \end{aligned} \quad (6)$$

где

$$\begin{aligned} f_5 &= \frac{v_1 x_5^{ex1} + v_2 x_5^{ex2}}{V} + \frac{u_1 v_2}{V} x_5^{ex2} - x_5 - \frac{v_1 + v_2}{V} x_5 + \frac{R_2 \Delta H}{\rho C} - \alpha_1 x_5; \\ f_6 &= \frac{v_{xl} x_6^{ex} - x_6}{V_{xl}} + \alpha_2 x_6 - \alpha_2 x_5; \end{aligned}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_T F_T}{V \rho C}; \quad \alpha_2 = \frac{K_T F_T}{V_{xl} \rho_{xl} C_{xl}}; \quad b_2 = \frac{v_{xl} x_6^{ex} - x_6}{V_{xl}}.$$

Из (6) получим выражения для векторного закона управления:

$$\begin{aligned} u_1 &= \frac{V R_2}{v_2 x_2} - \frac{v_1}{v_2} - 1 + \frac{V}{T_1 v_2 x_2} (x_2 - \bar{x}_2); \\ u_2 &= - \frac{(x_6 - v(x_5))}{T_2 b_2} - \frac{\partial v(x_5)}{\partial x_5} \left(\frac{f_5 + \alpha_1 x_6}{b_2} \right) - \frac{f_6}{b_2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Управления u_1 и u_2 переводят изображающую точку в окрестность пересечения многообразий $\psi_1 = \psi_2 = 0$. При этом реализуется связь: $x_2 = \bar{x}_2$, $x_6 = -v(x_5)$, и наблюдается эффект «сжатия фазового пространства», т.е. снижения размерности системы (2). В результате уравнения декомпозированной системы примут вид:

$$\begin{aligned} \frac{dx_1}{d\tau} &= R_1 + \frac{v_1 x_1^{ex}}{V} - \frac{x_1}{V} (v_1 + v_2 + u_1 v_2); \\ \frac{dx_5}{d\tau} &= f_5 - \alpha_1 v(x_5). \end{aligned} \quad (8)$$

Под воздействием внутреннего управления

$v(x_5)$ происходит движение ИТ системы (8) вдоль пересечения многообразий $\psi_1=\psi_2=0$ в окрестность следующего многообразия $\psi_3=0$. Сформируем макропеременную ψ_3 с учетом цели управления температурой в реакторе: $\psi_3 = \bar{x}_5 - x_5$.

Используя функциональное уравнение типа (4), в силу уравнений декомпозированной модели (8), формула для внутреннего управления запишется следующим образом

$$v(x_5) = \frac{f_5}{\alpha_1} + \frac{x_5 - \bar{x}_5}{\alpha_1 T_3}. \quad (9)$$

Используя (9), получено выражение для частной производной $\partial v / \partial x_5$.

Таким образом, векторный закон управления состоит из выражений (7), (9) и формулы для $\partial v / \partial x_5$.

Параметрами настройки являются величины T_1, T_2, T_3 . Значения этих параметров определяют качество и время переходных процессов управления. Условие асимптотической устойчивости системы в целом относительно макропеременных ψ_i имеет вид $T_i > 0$, т.к. изменение ψ_i описывается уравнением свободного движения аperiodического звена 1-го порядка (4). Асимптотическая устойчивость изменения регулируемых переменных при движении вдоль многообразий проверяется подстановкой u_1 во второе уравнение системы (2) и v – во второе уравнение системы (8):

$$\frac{dx_2}{d\tau} = R_2 - \frac{\left(v_1 + v_2 + \left(\frac{VR_2}{v_2 x_2} - \frac{v_1}{v_2} - 1 + \frac{V}{T_1 v_2 x_2} (x_2 - \bar{x}_2) \right) v_2 \right) x_2}{V};$$

$$\frac{dx_5}{d\tau} = f_5 - \alpha_1 \left(\frac{f_5}{\alpha_1} + \frac{x_5 - \bar{x}_5}{\alpha_1 T_3} \right).$$

После преобразования получаем: $T_1 \cdot \frac{dx_2}{d\tau} + x_2 = \bar{x}_2; T_3 \cdot \frac{dx_5}{d\tau} + x_5 = \bar{x}_5$. Данные уравнения имеют вид аperiodического звена, решение которого носит затухающий характер, т.е. $x_2|_{\tau \rightarrow \infty} = \bar{x}_2, x_5|_{\tau \rightarrow \infty} = \bar{x}_5$, при $T_2, T_3 > 0$.

Исследовались 2 варианта реализации алгоритма управления (7), (9).

I вариант. Осуществляется измерение всех переменных состояния объекта, текущие значения которых используются для расчета управляющего воздействия.

II вариант. Измеряются только концентрация целевого вещества и температура в реакторе. Остальные переменные состояния, входящие в закон управления, считаются не наблюдаемыми. Их значения при расчете управляющего воздействия принимаются постоянными и равными их

значениям в статике.

Исследовались инвариантность системы к возмущениям, ковариантность с заданием. Структура закона для всех типов реакций одинакова, отличие только в выражении для R_2 :

$$R_2 = k_1 x_1 - k_2 x_2 \text{ реакции I, II};$$

$$R_2 = k_1 x_1 - k_2 x_2 - k_3 x_2 \text{ реакция III}.$$

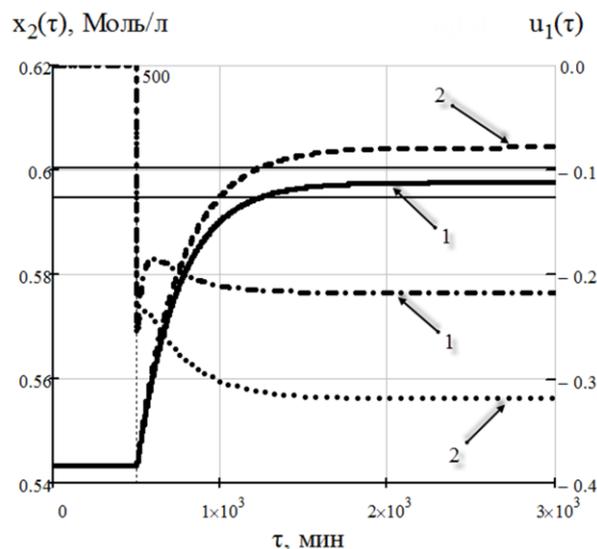


Рис. 2. Переходные процессы регулируемых переменных и управлений при ступенчатом изменении задания $\Delta \bar{x}_2 = 0.1 \cdot x_2^0, \Delta \bar{x}_5 = 0.1 \cdot x_5^0$; 1 – I вариант реализации алгоритма управления; 2 – II вариант реализации алгоритма управления; — - изменение концентрации целевого вещества В; - - - - изменение управляющего воздействия u_1
Fig. 2. Transitions process of the output variables and controls at the step disturbance of the task $\Delta \bar{x}_2 = 0.1 \cdot x_2^0, \Delta \bar{x}_5 = 0.1 \cdot x_5^0$; 1 – the first version of a control algorithm; 2 – the second version of a control algorithm; — - change in the target compound (B) concentration; - - - - change in the control action u_1

Установлено, что изменение переменных состояния и управлений для всех типов реакций совпадают при отработке системой возмущений и задающего воздействия. Поэтому на рис.2 приведены переходные процессы для реакции параллельно-последовательного типа при реализации обоих вариантов алгоритма управления.

Результаты моделирования показали, что система характеризуется наличием существенной статической ошибки, т.е. не обладает достаточной точностью при реализации II варианта алгоритма управления. В связи с этим, синтезирован астатический закон стабилизации концентрации целевого вещества В и температуры в реакторе. Для этой цели модель объекта (2) дополняется уравнениями, характеризующими введение интегральной составляющей:

$$\frac{dz_1}{d\tau} = x_2 - \bar{x}_2, \quad \frac{dz_2}{d\tau} = x_5 - \bar{x}_5, \quad (10)$$

где \bar{x}_2 – заданное значение концентрации компонента В, \bar{x}_5 – заданное значение температуры в реакторе, $z_1 = \int_0^\infty (x_2 - \bar{x}_2) dt$, $z_2 = \int_0^\infty (x_5 - \bar{x}_5) dt$.

Используя метод аналитического конструирования агрегированных регуляторов [6], получено выражение для закона управления:

$$u_1 = \frac{VR_2}{v_2 x_2} - \frac{v_1}{v_2} - 1 + \frac{V(\gamma_1 + 1)(x_2 - \bar{x}_2) + \gamma_1 z_1 V}{T_1 v_2 x_2};$$

$$u_2 = -\frac{(x_6 - v(x_5))}{T_2 b_2} - \frac{\partial v(x_5)}{\partial x_5} \left(\frac{f_5 + \alpha_1 x_6}{b_2} \right) - \frac{f_6}{b_2}; \quad (11)$$

$$v(x_5) = \frac{f_5}{\alpha_1} + \frac{(x_5 - \bar{x}_5)(T_3 \gamma_2 + 1) + \gamma_2 z_2}{\alpha_1 T_3}.$$

Для нахождения алгоритма управления, была использована процедура рассмотрения параллельно-последовательной совокупности инвариантных многообразий: $\psi_1 = (x_2 - \bar{x}_2) + \gamma_1 z_1$, $\psi_2 = x_6 + v(x_5)$, $\psi_3 = (x_5 - \bar{x}_5) + \gamma_2 z_2$, где γ_1, γ_2 – настроечные параметры, отвечающие за вклад интегральной составляющей, \bar{x}_2 – заданное значение концентрации вещества В, \bar{x}_5 – заданное значение температуры в реакторе, $v(x_5)$ – некоторая функция определяемая в дальнейшем.

С целью исследования работоспособности алгоритма векторного управления проведено имитационное моделирование замкнутой системы “объект-управляющее устройство”. При моделировании использовали значения технологических и конструктивных параметров объекта, приведенные ранее. Настройки регуляторов: $T_1=250$, $T_2=300$, $T_3=100$, $\gamma_1 = \gamma_2 = 0,03$.

Результаты моделирования показали, что при I и II вариантах реализации алгоритма управления, система асимптотически устойчива, инвариантна к возмущениям, ковариантна с задающим воздействием по каналам управления и характеризуется отсутствием статической ошибки.

Ниже приведены переходные процессы в системе для реакции параллельно-последовательного типа при реализации II варианта алгоритма управления.

Методами синергетической теории управления решена в нелинейной постановке задача синтеза векторного алгоритма управления концентрацией целевого вещества и температурой процесса для типовых реакций в реакторах идеального смешения. Показана эффективность синтезированных законов автоматического регулирования с астатической составляющей для случая не полной наблюдаемости объекта.

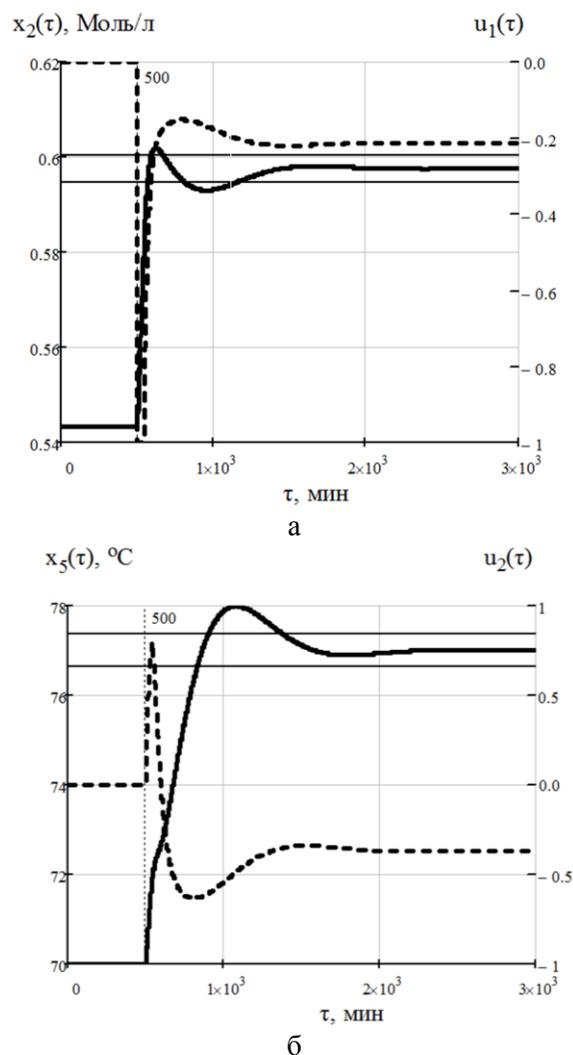


Рис. 3. Переходные процессы регулируемых переменных и управлений для астатического закона при ступенчатом изменении задания $\Delta \bar{x}_2 = 0.1 \cdot x_2^0$, $\Delta \bar{x}_5 = 0.1 \cdot x_5^0$: а) — изменение регулируемой переменной x_2 ; ---- - изменение управляющего воздействия u_1 ; б) — изменение регулируемой переменной x_5 ; ---- - изменение управляющего воздействия u_2

Fig. 3. Transitions process of the output variables and controls for the step disturbance of the task $\Delta \bar{x}_2 = 0.1 \cdot x_2^0$, $\Delta \bar{x}_5 = 0.1 \cdot x_5^0$: а) — change in controlled variable x_2 ; ---- - change in the control action u_1 ; б) — change in controlled variable x_5 ; ---- - change in the control action u_2

ЛИТЕРАТУРА

1. Лебедев Н.Н., Манаков Н.М., Швец В.Ф. Теория технологических процессов основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Химия. 1984. 376 с.;
Lebedev N.N., Manakov N.M., Shvets V.F. The theory of technological processes of basic organic and petrochemical synthesis. M.: Khimiya. 1984. 376 p. (in Russian).
2. Лабутин А.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 1. С. 117-122;
Labutin A.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1999. V. 42. N 1. P. 117-122 (in Russian).
3. Дудников Е.Г. Автоматическое управление в химической промышленности. М.: Химия. 1987. 368 с.;

- Dudnikov E.G.** Automatic Control in the Chemical Industry. M.: Khimiya. 1987. 368 p. (in Russian).
4. **Краммерс Х., Вестертерп К.** Химические реакторы. Расчет и управление. М.: Химия. 1967. 264 с.;
Kramers H., Westerterp K. Elements of chemical reactor design and operation. M.: Khimiya. 1967. 264 p. (in Russian).
5. **Красовский А.А.** Синергетика и проблемы теории управления. Под ред. А.А. Колесникова. М.: ФИЗМАТЛИТ. 2004. С. 13-34;
Krasovskiy A.A. Synergetics and problems in control theory. Ed. A. A. Kolesnikov. M.: FIZMATLIT. 2004. P. 13-34 (in Russian).
6. **Колесников А.А.** Синергетическая теория управления. М.: Энергоатомиздат. 1994. 344 с.;
Kolesnikov A.A. Synergetic control theory. M.: Energoatomizdat. 1994. 344 p. (in Russian).
7. **Лабутин А.Н., Кукушкин А.В.** // Изв. вузов. Экономика, финансы и управление производством. 2010. № 4. С. 76-82;
Labutin A.N., Kukushkin A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Economica, finansy i upravlenie proizvodstvom. 2010. N 4. P. 76-82 (in Russian).
8. **Лабутин А.Н., Семёнов Ю.В.** // Изв. вузов. Экономика, финансы и управление производством. 2010. № 4. С. 82-89;
Labutin A.N., Semenov Y.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Economica, finansy i upravlenie proizvodstvom. 2010. N 4. P. 82-89 (in Russian).

Кафедра технической кибернетики и автоматике

УДК 541.183

А.В. Твардовский*, В.В. Набулин*, А.А. Фомкин

МОДЕЛЬ И УРАВНЕНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ ДЕФОРМАЦИИ МИКРОПОРИСТОГО АДСОРБЕНТА

(*Тверской государственный технический университет,
Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН)
e-mail: tvardovskiy@tstu.tver.ru

В работе предложены модель и уравнение адсорбционной деформации микропористых адсорбентов с произвольно изогнутыми щелевидными микропорами, позволяющие связать величину деформации в одной микропоре с изменением размеров всего адсорбента. На основании расчета деформации в одной микропоре определены величины деформации всего адсорбента. Расчеты сопоставлены с экспериментальными данными по линейной адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента AP-B при адсорбции четыреххлористого углерода в широком интервале равновесных давлений.

Ключевые слова: адсорбция, адсорбент, адсорбционная деформация адсорбентов, dilatометрический метод, линейная деформация

ВВЕДЕНИЕ

Большинство современных теоретических подходов, используемых в настоящее время при интерпретации экспериментальных данных по равновесной адсорбции в пористых телах, пренебрегает адсорбционной деформацией адсорбента. Адсорбцию газов и паров, как правило, изучают в предположении инертности твердого тела. Однако адсорбционная деформация пористых твердых тел может оказывать существенное влияние на термодинамические функции адсорбционной системы, обратимость адсорбционных процессов, а также механические свойства адсорбента.

При адсорбции на «жестких» адсорбентах, таких как активированные угли и цеолиты, их от-

носительная линейная адсорбционная деформация составляет, как правило, около 1%. Несмотря на то, что адсорбционная деформация невелика, из-за высокого модуля всестороннего сжатия твердого тела энергия, затрачиваемая на его деформацию, достаточно велика и должна учитываться при расчетах адсорбционных процессов.

В работах [1-5] предложены модели адсорбционной деформации микропористого адсорбента с цилиндрическими и плоскими щелевидными порами. На основании данных моделей построена модель адсорбционной деформации микропористых адсорбентов с произвольно изогнутыми щелевидными микропорами и проведен расчет.

МОДЕЛЬ

Предположим, что микропористый углеродный адсорбент AP-B имеет однородную микропористую структуру. В первом приближении последний рассмотрим в виде параллелепипеда с равномерно распределенными непересекающимися произвольно изогнутыми щелевидными микропорами. При этом предполагается, что щелевидные микропоры имеют равную площадь сечения, и расстояние между центрами соседних микропор является постоянной величиной. Схематичное изображение моделируемого адсорбента представлено на рис. 1.

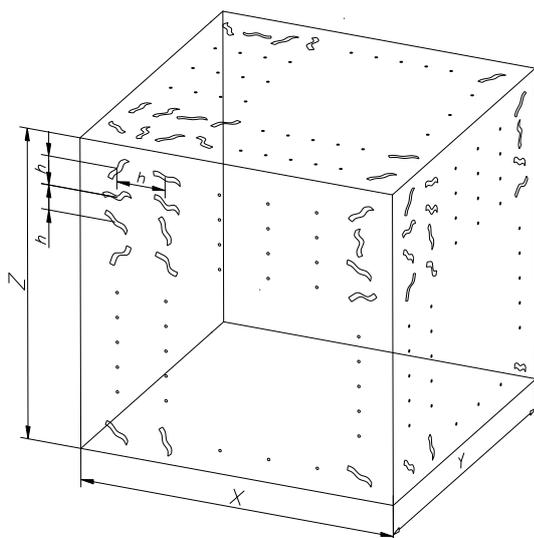


Рис. 1. Модель микропористого адсорбента
Fig. 1. Model of microporous adsorbent

Начальный объем моделируемого образца равен:

$$V_0 = xyz,$$

где x , y и z – линейные размеры адсорбента.

Считая, что деформация является изотропной, объем в условиях свободного расширения (сжатия) можно найти как:

$$V = x \left(1 + \frac{\Delta x}{x}\right) \cdot y \left(1 + \frac{\Delta y}{y}\right) \cdot z \left(1 + \frac{\Delta z}{z}\right)$$

или

$$V = V_0 \left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right)^3,$$

где $\Delta l/l = \Delta x/x = \Delta y/y = \Delta z/z$ – относительные линейные деформации адсорбента вдоль соответствующих осей. Выражение, связывающее изменение его объема относительной линейной деформацией $\Delta l/l$:

$$\Delta V = V_0 \left[\left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right)^3 - 1 \right] \quad (1)$$

Начальный объем микропор адсорбента:

$$V_{\Pi,0} = s k_{\Pi} (N_x N_y z + N_x N_z y + N_y N_z x),$$

где s – площадь сечения микропоры; k_{Π} – коэффициент, учитывающий извилистость микропор; N_x , N_y и N_z – количество микропор вдоль каждого направления. С учетом того, что $N_x = x/h$, $N_y = y/h$, $N_z = z/h$:

$$V_{\Pi,0} = k_{\Pi,0} V_0,$$

где $k_{\Pi,0} = 3sk_{\Pi}/h^2$ – начальная пористость адсорбента; h – начальное расстояние между центрами микропор.

Объем микропор при изотропной деформации рассчитывается следующим образом:

$$V_{\Pi} = s \left(1 + \frac{\Delta d}{d}\right)^2 k_{\Pi} \left(N_x N_y z \left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right) + N_x N_z y \left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right) + N_y N_z x \left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right) \right),$$

или

$$V_{\Pi} = V_0 k_{\Pi,0} \left(1 + \frac{\Delta d}{d}\right)^2 \left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right).$$

Соответственно изменение объема микропор:

$$\Delta V_{\Pi} = V_0 k_{\Pi,0} \left[\left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right) \left(1 + \frac{\Delta d}{d}\right)^2 - 1 \right], \quad (2)$$

где d – эффективная ширина микропоры; $\Delta d/d$ – относительная линейная деформация микропоры.

Если плотность твердой фазы адсорбента является неизменной, то справедливо равенство правых частей выражений (1) и (2):

$$\left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right)^3 - 1 = k_{\Pi,0} \left[\left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right) \left(1 + \frac{\Delta d}{d}\right)^2 - 1 \right]$$

или

$$\left(1 + \frac{3\Delta l}{l} + 3\left(\frac{\Delta l}{l}\right)^2 + \left(\frac{\Delta l}{l}\right)^3\right) - 1 = k_{\Pi,0} \left[\left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right) \left(1 + \frac{2\Delta d}{d} + \left(\frac{\Delta d}{d}\right)^2\right) - 1 \right].$$

Поскольку относительная линейная деформация адсорбента является малой величиной [6,7], мы можем пренебречь величиной второго и более порядка малости и окончательно записать:

$$\frac{3\Delta l}{l} \approx k_{\Pi,0} \left[\left(1 + \frac{\Delta l}{l}\right) \left(1 + \frac{2\Delta d}{d}\right) - 1 \right]$$

или

$$\frac{\Delta l}{l} = \frac{2k_{\Pi,0} \frac{\Delta d}{d}}{3 - k_{\Pi,0} \left(1 + 2\frac{\Delta d}{d}\right)} \quad (3)$$

Следовательно, можно утверждать, что относительная линейная деформация моделируе-

мого образца квазилинейно связана с относительным изменением размеров микропор. В соответствии с уравнением (3), мы можем ограничиться детальным рассмотрением только одной микропоры. Рассчитав деформацию в одной микропоре, можно оценить относительную линейную адсорбционную деформацию всего адсорбента.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В опытах использовали гранулированный микропористый углеродный адсорбент AP-B рекуперационного типа, изготовленный из каменноугольной пыли и смолы методом парогазовой активации [8]. Структурно-энергетические характеристики адсорбента AP-B: удельный объем микропор $W_0 = 0.26 \text{ см}^3/\text{г}$, характеристическую энергию адсорбции $E_0 = 15.8 \text{ кДж/моль}$, эффективную полуширину микропор $x_0 = 0.76 \text{ нм}$ определяли по изотерме адсорбции паров бензола при 293К с помощью расчетного аппарата теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [9].

Перед началом измерений адсорбции и адсорбционной деформации адсорбент регенерировали в вакууме при температуре 453К в течение 10 часов до достижения остаточного давления 0.8 Па. В качестве адсорбтива использовали четыреххлористый углерод марки «х.ч.» для хроматографии (массовая доля $\text{CCl}_4 - 99.85 \%$; воды – не более 0.003 %).

Равновесные величины адсорбционной деформации адсорбента AP-B при адсорбции четыреххлористого углерода в интервале давлений от 1 Па до 14 кПа измеряли с помощью дилатометра индуктивного типа на дилатометрической установке, описанной ранее [10]. Дилатометрические измерения проводили с погрешностью не более $\pm 2.16 \%$ при чувствительности дилатометра $3 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$. В качестве образца использовали гранулы углеродного адсорбента AP-B цилиндрической формы диаметром $3.4 \pm 0.1 \text{ мм}$ и высотой $3.2 \pm \pm 0.05 \text{ мм}$, уложенные в один слой, масса навески составляла 0.1316 г.

Равновесные величины адсорбции четыреххлористого углерода на адсорбенте AP-B в интервале давлений от 1 Па до 14 кПа измеряли гравиметрическим методом на полуавтоматической адсорбционной вакуумной установке, изготовленной в ИФХЭ РАН. Величину адсорбции измеряли с погрешностью не более 0.01 ммоль/г при доверительной вероятности 95 %. В качестве образца использовали гранулы углеродного адсорбента AP-B цилиндрической формы высотой $4 \div 6 \text{ мм}$ и диаметром $3.4 \pm 0.1 \text{ мм}$, масса навески образца адсорбента составила 0.2793 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В данной модели микропора адсорбента условно разбивалась на одинаковые фрагменты, в которых могло находиться не более 300 молекул. Далее рассматривалось последовательное заполнение адсорбентом всех фрагментов до полного заполнения всего объема микропоры. В данной модели было принято, что все микропоры одинаковы и имеют ширину порядка 1.6 нм. Таким образом, в сечении микропоры могло расположиться не более трех молекул адсорбата четыреххлористого углерода.

Относительную линейную деформацию микропоры при упругой деформации в случае локализованной адсорбции можно определить следующим образом:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{E} \cdot (\pm \sigma \cdot N), \quad (4)$$

где N – текущее число молекул адсорбата во фрагменте микропоры, σ – результирующее давление, вызываемое адсорбированными молекулами, обусловленное силами типа «адсорбент – адсорбат» и «адсорбат – адсорбат» в данном фрагменте.

Уравнение (4) можно представить следующим образом:

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{1}{E} \cdot (-\sigma_1 N_1 + \sigma_2 N_2), \quad (5)$$

где σ_1 – давление, вызываемое адсорбированными молекулами N_1 в данном фрагменте при взаимодействии со стенками микропоры, σ_2 – давление, вызываемое в данном фрагменте адсорбированными молекулами N_2 , непосредственно не контактирующими со стенками микропоры; E – модуль Юнга. Величина модуля Юнга $E = 1 \cdot 10^9 \text{ Па}$ выбиралась в диапазоне возможных значений для углеродных материалов.

На основании экспериментальных данных относительной линейной деформации адсорбента можно рассчитать величины σ_1 и σ_2 на начальном и конечном этапе процесса адсорбции. В начале процесса адсорбции молекулы адсорбата отсутствуют в микропоре, поэтому $N_1, N_2 \cong 0$. Далее, при последовательном заполнении микропоры молекулами адсорбата величины N_1 и N_2 задавались так, чтобы наблюдалась максимальная корреляция между теоретическими и экспериментальными данными. Очевидно при этом, что $N = (aN_{max})/a_{max}$, где $N = N_1 + N_2$ и $N_{max} = 300$ – соответственно текущее и максимальное количество молекул адсорбата во фрагменте микропоры, a и a_{max} – соответственно текущая и максимальная величина адсорбции. При полном заполнении фрагмента микропоры $N_1 = 200, N_2 = 100$.

Данные моделирования относительной линейной адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента AP-B при адсорбции четыреххлористого углерода представлены на рис. 2.

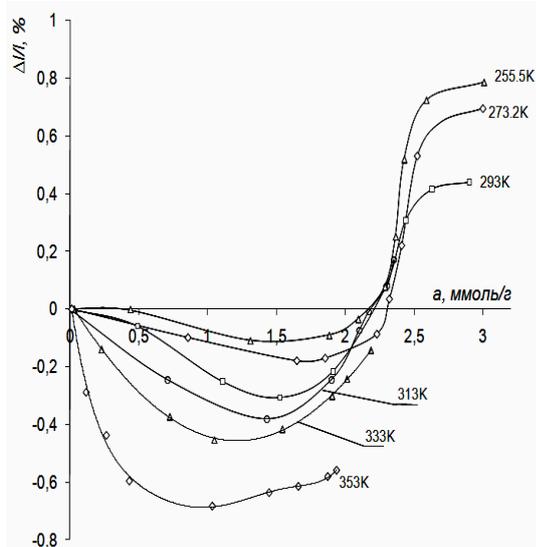


Рис. 2. Зависимость относительной линейной деформации углеродного адсорбента AP-B от величины адсорбции паров четыреххлористого углерода при температурах T, K : 254.85; 273.2, 293; 313; 333; 353. Экспериментальные данные обозначены символами. Сплошные линии – расчет по модели.

Fig. 2. The dependence of relative linear deformation of AP-B carbon adsorbent on the adsorption value of carbon tetrachloride vapors at temperatures, T, K : 254.85; 273.2, 293; 313; 333; 353. Symbols-experimental data. Solid lines – calculation on model

ВЫВОДЫ

Предложенная модель и уравнение адсорбционной деформации микропористого адсорбента предоставляет возможность смоделировать процесс заполнения фрагмента микропоры при адсорбции молекулами адсорбата, рассчитать деформацию одной микропоры и определить величину деформации всего адсорбента.

На основании приведенного выше уравнения, смоделирована адсорбционная деформация микропористого углеродного адсорбента AP-B

при адсорбции четыреххлористого углерода (в диапазонах температур и давлений от 254.85 до 353 K и 0,001 Па до 14 кПа соответственно). Выявлена хорошая корреляция полученных результатов моделирования и результатов экспериментальных исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дергунов П.И., Яковлев В.Ю., Твардовский А.В. // Вестник ТГТУ. 2004. С. 105-109; Dergunov P.I., Yakovlev V.Yu., Tvardovskiy A.V. // Vestnik TGTU. 2004. P. 105-109 (in Russian).
2. Дергунов П.И., Твардовский А.В., Фомкин А.А., Яковлев В.Ю. // Инж.-физ. журн. 2005. Т. 78. С. 78-83; Dergunov P.I., Tvardovskiy A.V., Fomkin A.A., Yakovlev V.Yu. // Inzh.-fiz. Zhurn. 2005. V. 78. P. 78-83 (in Russian).
3. Заливин С.Н., Твардовский А.В., Клиnger А.В., Фомкин А.А. // ЖФХ. 2008. Т. 82. № 2. С. 398-400; Zhalivin S.N., Tvardovskiy A.V., Klinger A.V., Fomkin A.A. // Zhurn. Fiz. Khimii. 2008. V. 82. N 2. P. 398-400 (in Russian).
4. Заливин С.Н., Твардовский А.В., Клиnger А.В., Фомкин А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 2. С. 28-31; Zhalivin S.N., Tvardovskiy A.V., Klinger A.V., Fomkin A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 2. P. 28-31 (in Russian).
5. Заливин С.Н. // Вестник ТГТУ. 2007. № 11. С. 131 – 135; Zhalivin S.N. // Vestnik TGTU. 2007. № 11. P. 131-135 (in Russian).
6. Yakovlev V.Yu., Fomkin A.A., Tvardovsi A.V. // J. Colloid Interface Sci. 2003. V. 268. P. 33-36.
7. Fomkin A.A. // Adsorption. 2005. V. 11. P. 425-436.
8. Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Metallurgiya. 2000. 352 с.; Mukhin V.M., Tarasov A.V., Klushin V.N. Active Carbons of Russia. M.: Metallurgiya. 2000. 352 p. (in Russian).
9. Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАНХЗ. 1972. 127 с.; Dubinin M.M. Adsorption and porosity. M.: VAKHZ. 1972. 127 p. (in Russian).
10. Школин А.В., Фомкин А.А., Пулин А.Л., Яковлев В.Ю. // Приборы и техника эксперимента. 2008. № 1. С. 163-168; Shkolin A.V., Fomkin A.A., Pulin A.L., Yakovlev V.Yu. // Pribory i tekhnika eksperimenta. 2008. N 1. P. 163-168 (in Russian).

УДК 546.726

А.И. Орехова, А.М. Халемский, Т.М. Шерстобитова, Б.С. Коган, А.В. Иванов

РЕАГЕНТ-ОКИСЛИТЕЛЬ МАРКИ «ФЕРНЕЛ» ДЛЯ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ И ОЧИСТКИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

(Уральский государственный медицинский университет,

Урал Процесс инжиниринг компания,

Уральский научно-исследовательский химический институт с опытным заводом)

e-mail: alevt.orekhova2011@yandex.ru; fortex-upec@mail.ru; tatyana_sherstobitova@mail.ru;

b.s.kogan@gmail.com; a.v.i.@el.ru

В статье приведены результаты изучения состава и некоторых физико-химических свойств реагента «Фернел», а также его испытаний для очистки промышленных вод от CN, As(III), Cu, Zn, Mn, W. Реагент обладает высокой окислительной активностью из-за наличия ферратов калия или натрия. Продуктом восстановления ферратов щелочных металлов является высокодисперсный оксид железа (III), имеющий высокую адсорбционную способность, что, вероятно, способствует повышению степени очистки воды.

Ключевые слова: ферраты, очистка воды, обезвреживание водных растворов

Состояние водных ресурсов во многом определяет качество жизни людей, а также влияет на экономику страны. Россия обладает огромными водными богатствами: по водным запасам она занимает второе место в мире, на ее территории находится около 6 тысяч рек и озер. Наша страна входит в число мировых лидеров по запасам столь дефицитного продукта, как пресная вода. В настоящее время проблема очистки воды как питьевой, так и промышленно-технической стоит очень остро. Можно с уверенностью утверждать, что проблема очистки воды является фундаментальной современной научной проблемой.

Для очистки и обеззараживания природных и сточных вод используются различные реагенты: соединения марганца (KMnO_4 , MnO_2), хлора (Cl_2 , HClO , $\text{Ca}(\text{ClO})_2$), кислорода (O_3 , H_2O_2) и многие другие. Большинство из них обладают сильной окислительной активностью. Недостаток их использования – вторичное загрязнение воды продуктами восстановления, образование и накопление в воде токсичных, в том числе и хлорорганических соединений.

Новым и весьма перспективным методом очистки воды является применение реагентов на основе ферратов щелочных металлов [1, 2].

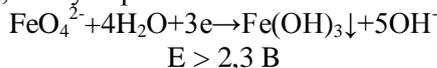
Авторами [3-5] предложен и впервые синтезирован реагент «Фернел», содержащий ферраты щелочных металлов и щелочь. Назначение реагента – очистка и доочистка природных, сточных и питьевых вод и их обеззараживание. Основными компонентами реагента являются феррат калия K_2FeO_4 (25,2-40,3 масс %) и щелочь КОН (47,2-68,1 масс %).

Сырьем для производства реагента «Фернел» являются отходы металлургических и металлообрабатывающих производств. В качестве соединений щелочных металлов используют сульфаты и гидроксиды натрия или калия или промышленные отходы, их содержащие. Технология получения фернела включает две стадии. На первой стадии решается задача получения полупродукта путем растворения железа в расплавах сульфатов натрия или калия и перевода его в состав оксидных соединений. При этом образуются многофазные продукты, которые содержат оксид железа (III) и феррит калия. Получение полупродукта осуществляют при 850-1100°C. На второй стадии осуществляется синтез феррата калия из полупродуктов в расплавах гидроксида калия в присутствии барботируемого воздуха (кислорода).

Особенностями получаемого реагента по сравнению с другими известными реагентами являются:

1. Хорошая растворимость в воде при температурах 5-35°C [6].

2. Высокая окислительная активность, сильнее, чем у перманганата калия:



3. Способность очищать воду от органических и неорганических веществ, обладающих восстановительными свойствами.

4. Высокая адсорбирующая способность получаемого продукта реакции – аморфного осадка гидроксида железа (III), очистка сточных вод от токсичных веществ, не обладающих восстановительными свойствами, например, ионов цветных металлов [6].

5. Хорошо известная и работающая система очистки вод от осадка $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [7].

6. Отсутствие вторичного загрязнения водных растворов [5,6].

В настоящее время физико-химические и химические свойства полупродукта и реагента «Фернел» не изучены; получение этих данных будет полезно для совершенствования технологии получения реагента и выдачи рекомендаций по его использованию.

Целями настоящего исследования явились: определение фазового состава полупродукта и реагента «Фернел»; проведение дериватографического и пикнометрического исследования последнего; выбор физико-химических методов анализа для последующего изучения изменения окислительной активности фернела при его хранении; апробирование фернела для очистки сточных вод металлургических предприятий Свердловской области.

Первая часть работы посвящена сравнению химического и фазового состава фернела. Рентгенофазовый анализ осуществляли с помощью РФА D2 Phaser Bruker. Для рентгенофазового анализа были отобраны пробы полупродукта и реагента, синтезированные на опытном участке (г. Ревда Свердловской области).

В табл. 1 приведен фазовый состав полупродукта и фернела по данным рентгенофазового анализа. Как видим из данных табл. 2, полупродукт состоит, в основном, из оксида железа (II), (III) и метаферрита натрия. Фернел, помимо щелочи и феррата (VI), содержит феррат (IV) и метаферрит калия.

Вторая часть работы посвящена изучению тепловых эффектов и фазовых превращений при нагревании фернела, а также измерению пикно-

метрической плотности реагента. Дериватографический анализ проводили на дериватографе Q-1500Д, модернизированного с АЦП. Плотность измеряли с помощью гелиевого пикнометра типа 1305, Micromeritics, USA.

Таблица 1

Фазовый состав (масс. %) полупродукта и реагента «Фернел»

Table 1. The phase composition of FERNEL reagent

| Полупродукт | «Фернел» |
|---------------------------------|---------------------------------|
| Fe_3O_4 – 32,17 | K_2FeO_4 – 7,79 |
| KFeO_2 – 53,36 | K_2FeO_3 – 7,13 |
| K_2SO_4 – 14,47 | KFeO_2 – 9,31 |
| | KOH – 75,77 |

На дериватограмме фернела присутствуют пять эндотермических эффектов, температура плавления фернела составила 965°C [8].

Для расшифровки фазового состава образцов при температурах завершения эффектов отбирали пробы фернела, которые подвергали рентгенофазовому анализу. Данные приведены в табл. 2.

Таблица 2

Фазовый состав образцов «Фернела», отобранных при температурах эффектов превращения при нагревании последнего от 20 до 1000°C

Table 2. Phase composition (wt. %) of FERNEL samples taken at temperatures of transformations under heating from 20 up to 1000°C

| Фазы | Температуры эффектов превращения, °C | | | |
|--------------------------|--------------------------------------|-------|-------|-------|
| | 120 | 300 | 500 | 870 |
| K_2FeO_4 | - | - | - | - |
| K_2FeO_3 | - | - | - | - |
| KFeO_2 | 18,99 | 18,66 | 17,35 | 49,00 |
| KOH | 81,01 | 81,34 | 82,65 | 51,00 |

Как видим из данных табл. 2, с ростом температуры от 20 до 1000°C полностью исчезают K_2FeO_4 и K_2FeO_3 в фернеле. Феррат (VI) и феррат (IV) разлагаются до 120°C. Содержание NaFeO_2 увеличивается, а содержание щелочи уменьшается. Уменьшение содержания щелочи с повышением температуры свидетельствует о расплавлении последней (подплавление образца наблюдалось уже при 500°C).

Плотность фернела, определенная с помощью гелиевого пикнометра типа 1305, составила $2,37 \pm 0,01 \text{ г/см}^3$.

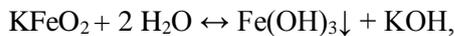
Параллельно с рентгенофазовым анализом твердого фернела проводили потенциометрическое и кондуктометрическое титрование водного раствора реагента. Потенциометрическое титрование солью Мора использовали для определения фаз-окислителей, потенциометрическое и кондук-

тометрическое титрование хлороводородной кислотой – для определения щелочей.

Электрохимические методы выбраны для анализа по двум причинам:

1) раствор феррела интенсивно окрашен в глубокий фиолетовый цвет;

2) в ходе его титрования соляной кислотой вследствие изменения pH и гидролиза метаферрита калия



в ходе титрования раствора феррела солью Мора $K_2FeO_4 + 3FeSO_4 + 4KOH + 4H_2O \rightarrow 4Fe(OH)_3 \downarrow + 3K_2SO_4$

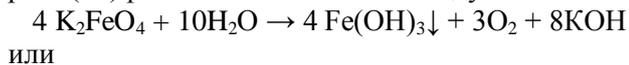
$K_2FeO_3 + FeSO_4 + 3 H_2O \rightarrow 2 Fe(OH)_3 \downarrow + K_2SO_4$ выпадает осадок гидроксида железа (III) и система становится мутной, т.е. гетерогенной.

На кривых потенциометрического титрования раствора феррела солью Мора обнаружены 2 точки эквивалентности. Предполагаем, что первая точка соответствует восстановлению феррата (VI), вторая – восстановлению феррата (IV). При хранении феррела в темноте в закрытой пластмассовой посуде в течение 7 месяцев содержание феррата (VI) снижается в 4 раза.

Результаты анализа гидроксида калия, полученные различными электрохимическими методами сопоставимы друг с другом и с результатами рентгенофазового анализа образца: массовая доля щелочи в образце потенциометрического титрования, кондуктометрического титрования составила 75,77; 78,68; 78,40 % соответственно.

Полученные при исследовании данные позволяют провести анализ возможных превращений одной фазы феррела в другую.

Реагент является химически очень активным, и как следствие, неустойчивым. За счет феррата (VI) реагент легко окисляет воду:



или

Разложение твердого феррата (VI) на метаферрит и кислород начинается практически сразу же после его получения, поэтому не рекомендовано его хранение более 3-4 месяцев.

Фаза K_2FeO_3 является более неустойчивой

по сравнению с ферратом (VI): в твердом виде, при хранении во влажном воздухе, а также в растворе феррат (IV) диспропорционирует на феррат (VI) и метаферрит:

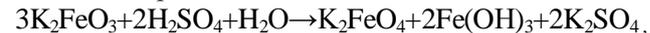


При растворении в воде феррата (IV) возможно появление солей железа (III) или гидроксида железа (III):

в кислой среде до $pH \leq 3$



в слабо-кислой, нейтральной и слабо-щелочной среде

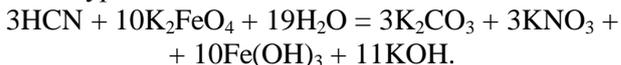


Фаза $KFeO_2$ ($NaFeO_2$) содержится в ферреле по нескольким причинам: 1) из-за неполного окисления полупродукта в продукт, 2) вследствие разложения феррата (VI) с образованием кислорода, 3) вследствие диспропорционирования феррата (IV).

Заключительным исследованием явилась апробация реагента для очистки сточных вод, содержащих цианиды, мышьяк (III), вольфрам, медь, цинк, марганец.

Цианиды – это высокотоксичные вещества, новый стандарт требует их нулевого содержания в переработанной воде. Для очистки от цианидов были взяты пробы стоков двух предприятий. Результаты определения цианид-ионов в пробах фотометрическим методом с пиридином и барбитуровой кислотой представлены в табл. 3.

Очистка стоков от цианид-ионов является очень эффективной и предположительно описывается уравнением:



Для очистки от мышьяка отобраны стоки ОАО «СУМЗ» (г. Ревда), содержащие около 10 мг/л As. После очистки вод реагентом «Феррел» суммарное содержание мышьяка (III) и (V) стало менее предела обнаружения атомно-эмиссионным анализом (менее 0,001 мг/л). pH различных проб стоков, очищенных от мышьяка, соответствовало нейтральной среде.

Таблица 3

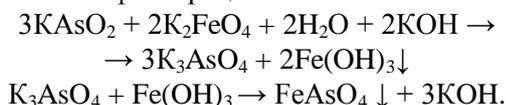
Применение реагента «Феррел» для очистки от цианид-ионов
Table 3. FERNEL reagent application for purification from cyanide-ions

| Предприятие | Проба | Содержание исходное, мг/л | Содержание после очистки, мг/л | Степень очистки, % | pH после очистки | Предел обнаружения, мг/л |
|--|-------|---------------------------|--------------------------------|--------------------|------------------|--------------------------|
| ЗАО «Амур», участок «Гальваника», г. Новоуральск | № 1 | 0,4 | <0,005 | 98,80 | 9,5 | 0,005 |
| | № 2 | 0,8 | <0,005 | 99,34 | 9,5 | |
| | № 3 | 40,0 | <0,005 | 99,99 | 9,5 | |
| Завод «Исеть» г. Каменск-Уральский | № 4 | 1100 | <0,1 | 99,99 | 9,0 | |

Применение реагента «Фернел» для очистки от Cu, Zn, Mn, W
 Table 4. FERNEL reagent application for cleaning from Cu, Zn, Mn, W

| Предприятие | Проба | Элемент | Содержание исходное, мг/л | Содержание после очистки, мг/л | Степень очистки, % | pH после очистки | Предел обнаружения, мг/л |
|--|-------|---------|---------------------------|--------------------------------|--------------------|------------------|--------------------------|
| Завод твердых сплавов, г. Кировоград | № 5 | W | 19,2 | 0,15 | 99,22 | 7,0 | 0,05 |
| Левинский рудник, пруд - накопитель Северного фланга | № 6 | Cu | 13,4 | 0,09 | 99,33 | 7,8 | 0,01 |
| | | Zn | 970 | 0,60 | 99,94 | 8,5 | 0,01 |
| | | Mn | 250 | следы | ≈100 | 8,5 | 0,01 |
| Завод «Исеть» г. Каменск-Уральский | № 4 | Cu | 137 | 0,04 | 99,97 | 9,0 | 0,01 |

Степень очистки стоков от мышьяка также составила 99,99 %, что объясняется окислением метаарсенита до ортоарсената и последующим удалением малорастворимого ортоарсената железа (III) совместно с гидроксидом железа (III) отстаиванием и фильтрацией:



Результаты заключительного этапа проверки применения фернела для очистки вод от ионов металлов приведены в табл. 4. Для определения металлов использован атомно-эмиссионный анализ. Как указывалось выше, степень очистки вод от ионов металлов реагентом «Фернел» объясняется высокой адсорбционной способностью гидроксида железа (III).

В заключении следует еще раз отметить, что высокая окислительная способность нового реагента «Фернел» объясняется наличием феррата (VI) и феррата (IV), присутствие которых доказано РФА, а высокая адсорбирующая способность реагента – образованием высокодисперсного осадка гидроксида железа (III).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Хенце М., Армоэс П., Лякуржансен Й., Арван Э.** Очистка сточных вод. Под ред. С.В. Каложного. М.: Мир. 2004; **Henze M., Armoes P., Ljakurjansen J., Arvan E.** Waster water purification. Ed. S.V. Kalyuzhnyi. M.: Mir. 2004. (in Russian).
2. **Jiahg J-Q, Lloyd B.** // Water Res. 2002. V. 36. P. 1397.
3. **Халемский А.М., Швец Э.М.** Патент № 2296110. РФ. № 2005125934; заявл. 15. 08.2005; опубл. 27.03.2007; Бюлл. Изобр. № 9. С. 12; **Khalemskiy A.M., Shvets E.M.** RF Pat. N 2296110. 2007. Bull. Izobr. N 9. P. 12 (in Russian).
4. **Халемский А.М., Паюсов С.А.** Патент РФ № 2221754. Способ и устройство для электровыделения тяжелых металлов из технологических растворов и сточных вод; **Khalemskiy A.M., Payusov S.A.** RF Pat. N 2221754.
5. **Халемский А.М., Смирнов С.В., Келнер Л.** Патент РФ № 2381180 2010. Бюлл. изобр. 2010. № 4.36. С. 9; **Khalemskiy A.M., Smirnov S.V., Kelner L.** RF Pat. N 2007137241. Bull. Izobr. 2010. N 4.36. P. 9 (in Russian).
6. **Орехова А.И., Халемский А.М., Вовнова Т.М., Коган Б.С.** // Цветная металлургия. № 4. 2013. С. 64; **Orekhova A.I., Khalemskiy A.M., Vovnova T.M., Kogan B.S.** // Tshvetnaya metallurgia. N 4. 2013. P. 64 (in Russian).
7. **Вершинин С. В., Мальцев Г. И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 7. С. 43-46; **Vershinin S.V., Maltsev G.I.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2010. V. 53. N 7. P. 43-46 (in Russian).
8. **Орехова А.И. Халемский А.М., Вовнова Т.М.** // Вестник УГМА. 2011. № 23. С. 32-33; **Orekhova A.I., Khalemskiy A.M., Vovnova T.M.** // Vestnik UGMA. 2011. N 23. P. 32-33 (in Russian).

Кафедра общей химии

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая,
коллоидная и высокомолекулярных соединений)

| | |
|---|----|
| Степачева А.А., Никошвили Л.Ж., Сульман Э.М. Изучение формирования активных центров палладийсодержащих наноструктурированных систем в процессе гидродеоксигенирования жирных кислот для производства биодизельного топлива второго поколения | 3 |
| Захаров О.В., Филиппов Д.В., Комаров А.А., Краснов А.И., Меркин А.А. Влияние состава растворителя на кинетические параметры реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола | 7 |
| Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П. Исследование железооксидного катализатора $K_2O \cdot nFe_2O_3$. II. Термодинамика сублимации K_2O | 12 |
| Нестерова Н.А., Панарин Е.Ф., Гаврилова И.И. Кинетические особенности гомополимеризации N-винилформамида (в воде и массе) | 16 |
| Осипчик В.С., Горбунова И.Ю., Костромина Н.В., Олихова Ю.В., Буй Д.М. Исследование процессов отверждения эпоксидных олигомеров..... | 19 |
| Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Гришин И.Д. Композиции на основе комплексов никеля и хлористого бензила как инициаторы и регуляторы радикальной полимеризации метилметакрилата | 22 |
| Рублинецкая Ю.В., Гукин А.Е., Слепушкин В.В., Ильиных Е.О. Исследование кинетики образования и растворения оксидных слоев на олове, свинце и их сплавах в процессе их поляризации в щелочных растворах методом локального электрохимического анализа..... | 29 |
| Баделин В.Г., Тарасова Г.Н., Тюнина Е.Ю. Исследование взаимодействия ароматических аминокислот с никотиновой кислотой и урацилом в водных растворах..... | 34 |
| Дорощук В.А., Мандзюк М.Г., Грицик Н.А., Демченко В.Я. Атомно-абсорбционное определение алюминия в природных водах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием | 37 |
| Шарифова С.К. Эпоксифиры ароматических кислот..... | 42 |
| Рувинский О.Е., Абрамова Н.С. Электрокатализ и комплексообразование в системах «кобальт (II), никель (II) – эриохром черный Т» | 45 |
| Исаева В.А., Репкин Г.И., Гессе Ж.Ф., Шарнин В.А. Термодинамические характеристики комплексообразования серебра (I) с глицинат-ионом и кислотно-основных равновесий лиганда в смесях воды с этанолом и диметилсульфоксидом | 49 |
| Абдуллин М.И., Глазырин А.Б., Басыров А.А., Куковинец О.С., Хамидуллина Г.И. Эпоксидирование синдиотактического 1,2-полибутадиена надкислотами | 54 |
| Хомутова Е.Г., Останина О.И. Кинетический каталитический тест-метод определения следовых количеств осмия | 59 |
| Мандзюк М.Г., Куницкая А.О., Куличенко С.А. Извлечение сульфазокрасителей в мицеллярные фазы цетилпиридиний хлорида | 62 |

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

| | |
|---|-----|
| Донцов М.Г., Балмасов А.В. Локальные токи при химическом полировании меди | 68 |
| Федосов С.В., Баканов М.О., Волков А.В., Сокольский А.И., Щепочкина Ю.А. Математическая модель динамики процесса порообразования при термической обработке пеностекольной шихты..... | 73 |
| Бабкина О.В., Алексеенко А.В., Немойкина А.Л. Получение монофиламентной нити и сополимера гликолевой и молочной кислот (PGLA 94/6) экструзионным способом | 79 |
| Вельбой М.А., Шарнина Л.В., Владимирцева Е.Л., Григорьева А.И. Обесцвечивание растворов прямых красителей в присутствии нерастворимых алюмосиликатов | 81 |
| Чиканов В.Н., Шалимов Ю.Н., Парфенюк В.И. Структурные изменения в двойных галогенидных системах с общим анионом и степенью окисления катионов 1+ и 2+ | 86 |
| Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Натареев С.В., Дубкова Е.А. Влияние плазменного модифицирования на сорбционные свойства льняного волокна | 91 |
| Шарипов Т.В., Мустафин А.Г., Гимаев Р.Н., Кудашева Ф.Х., Бадикова А.Д., Галиахметов Р.Н. Переработка отработанной серной кислоты – отхода производства высокооктанового бензина | 97 |
| Смирнова С.В. Оценка эффективности ряда производных крахмала в качестве клеящего компонента шихты..... | 102 |
| Мезина Е.А., Липатова И.М. Влияние природы наполнителя и механической активации на структуру полимерной матрицы в наполненных хитозановых пленках | 106 |
| Федосов С.В., Акулова М.В., Слизнева Т. Е., Краснов А.М. Механомагнитная активация водных растворов химических добавок как способ модифицирования мелкозернистого бетона | 111 |
| Бобков С.П., Смирнов С.С., Кокина Н.Р. Использование системного подхода при моделировании технологических процессов..... | 116 |
| Кукушкин А.В., Семенов Ю.В., Лабутин А.Н. Векторное управление реактором идеального смешения при проведении реакций различных типов | 119 |
| Твардовский А.В., Набиулин В.В., Фомкин А.А. Модель и уравнение адсорбционной деформации микропористого адсорбента | 124 |

ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

| | |
|--|-----|
| Орехова А.И., Халемский А.М., Шерстобитова Т.М., Коган Б.С., Иванов А.В. Реагент-окислитель марки «Фернел» для обезвреживания и очистки водных растворов | 128 |
|--|-----|

CONTENTS

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Stepacheva A.A., Nikoshvili L.Zh., Sulman E.M.

Active centers formation investigation of palladium-containing nanostructured systems in fatty acids hydrodeoxygenation process for second generation biodiesel production..... 3

Zakharov O.V., Filippov D.V., Komarov A.A., Krasnov A.I., Merkin A.A.

Solvent composition influence on kinetic parameters of reaction of 4-nitrotoluene liquid-phase hydrogenation..... 7

Kiselev A.E., Kudin L.S., Ilyin A.P.

Thermodynamics of sublimation of K_2O from $K_2O \cdot nFe_2O_3$ mechano-activated system.....12

Nesterova N.A., Panarin E.F., Gavrilova I.I.

Kinetic features of homopolymerization of N-vinylformamide (in water and in bulk).....16

Osipchik V.S., Gorbunova I.Yu., Kostromina N.V., Olikhova Yu.V., Buiy D.M.

Study of epoxy oligomers curing processes19

Grishin D.F., Valetova N.B., Grishin I.D.

Compositions on base of nickel and benzyl chloride as initiators and regulators of radical polymerization of methylmethacrylate22

Rublinetskaya Yu.V., Gukin A.E., Slepshkin V.V., Ilinykh E.O.

Investigation of formation kinetics and dissolution of oxide layers on tin, lead and their alloys in process of their polarization in alkaline solutions by local electrochemical analysis29

Badelin V.G., Tarasova G.N., Tyunina E.Yu.

Investigation of interaction of aromatic amino acids with nicotinic acid and uracil in aqueous solutions34

Doroshchuk V.O., Mandzyuk M.G., Ritsykn.O.G., Demchenko V.Ya.

Atomic-absorption determination of aluminum in natural waters after preliminary micellar extraction concentrating37

Sharifova S.K.

Epoxy esters of aromatic acids42

Ruvinskiy O.E., Abramova N.S.

Electrocatalysis and complex formation in systems «cobalt (II), nickel (II) – eriochrome black T».....45

Isaeva V.A., Repkin G.I., Gesse Zh.F., Sharnin V.A.

Thermodynamic parameters of complexation of silver (I) with glycinate ion and acid-base equilibria of ligand in mixtures of water with ethanol and dimethyl sulfoxide49

Abdullin M.I., Glazyrin A.B., Basyrov A.A., Kukovinets O.S., Khamidullina G.I.

Epoxidation of syndiotactic 1,2-polybutadiene with peracids.....54

Khomutova E.G., Ostanina O.I.

Kinetic catalytic test-method of osmium trace determination.....59

Mandzyuk M.G., Kunitskaya A.O., Kulichenko S.A.

Extraction of sulfo-azo dyes into micellar phases of cetylpyridinium chloride62

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Dontsov M.G., Balmasov A.V.

Local currents at copper chemical polishing68

Fedosov S.V., Bakanov M.O., Volkov A.V., Sokol'skiy A.I., Shchepochkina Yu.A.

Mathematical model of dynamics of pore-formation process at thermal processing foam glass charge73

| | |
|--|-----|
| Babkina O.V., Alekseenko A.V., Nemoiykina A.L. Obtaining monofilament fiber and glycolic and lactic acids copolymer (PGLA 94/6) by extrusion method | 79 |
| Velboiy M.A., Sharnina L.V., Vladimirtseva E.L., Grigorieva A.I. Discoloration of direct dyes solutions in presence of insoluble aluminum silicates | 81 |
| Chikanov V.N., Shalimov Yu.N., Parfenyuk V.I. Structural changes in binary halide systems with common anion and cations oxidation level of 1+ and 2+ | 86 |
| Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Natareev S.V., Dubkova E.A. Influence of plasma modifying on sorption properties of flax fiber | 91 |
| Sharipov T.V., Mustafin A.G., Gimaev R.N., Kudasheva F.Kh., Badikova A.D., Galiakhmetov R.N. Recycling of spent sulfuric acid - waste of production of high octane gasoline | 97 |
| Smirnova S.V. Estimation of efficiency of some starch derivatives as sizing component of size..... | 102 |
| Mezina E.A., Lipatova I.M. Influence of filler nature and mechanical activation on structure of polymer matrix in filled chitosan films | 106 |
| Fedosov S.V., Akulova M.V., Slizneva T.E., Krasnov A.M. Mechanical and magnetic activation of water solutions of chemical additives as fine-grained concrete modification way | 111 |
| Bobkov S.P., Smirnov S.S., Kokina N.R. Appliation of system approache at technological processes modeling | 116 |
| Kukushkin A.V., Semenov Yu.V., Labutin A.N. Vector control of well-mixed reactor for carrying out reactions of various types..... | 119 |
| Tvardovskiy A.V., Nabiulin V.V., Fomkin A.A. Model and equation of adsorption deformation of microporous adsorbent | 124 |

ECOLOGICAL PROBLEMS OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

| | |
|---|-----|
| Orekhova A.I., Khalemskiy A.M., Sherstobitova T.M., Kogan B.S., Ivanov A.V. Fernel - reagent-oxidizer for disinfection and purification of aqueous solutions..... | 128 |
|---|-----|

A B S T R A C T S

A.A. STEPACHEVA, L.Zh. NIKOSHVILI, E.M. SULMAN

ACTIVE CENTERS FORMATION INVESTIGATION OF PALLADIUM-CONTAINING NANO-STRUCTURED SYSTEMS IN FATTY ACIDS HYDRODEOXYGENATION PROCESS FOR SECOND GENERATION BIODIESEL PRODUCTION

The physicochemical investigation of palladium nanoparticles supported on polymeric matrix of hypercrosslinked polystyrene was carried out. The influence of structure and state of synthesized catalytic systems on the fatty acids hydrodeoxygenation process was studied.

Key words: hydroxygenation, palladium, nano particles

O.V. ZAKHAROV, D.V. FILIPPOV, A.A. KOMAROV, A.I. KRASNOV, A.A. MERKIN

SOLVENT COMPOSITION INFLUENCE ON KINETIC PARAMETERS OF REACTION OF 4-NITROTOLUENE LIQUID-PHASE HYDROGENATION

The solvent composition influence on 4-nitrotoluene liquid-phase hydrogenation kinetic parameters and quantitative ratios of the hydrogen adsorptive states was investigated at hydrogen elevated pressures. Amounts of the absorbed hydrogen, and also observed initial rates of reaction and rate constants in a field of the first order on compound being hydrogenated were determined. To reveal the interrelation between parameters of the hydrogen adsorptive states and solvents physicochemical parameters the skeletal nickel potentiometric titration was carried out in a mixed solvent of ethanol and water with the different content of organic component.

Key words: solvent, 4-nitrotoluene, skeletal nickel, hydrogenation, hydrogen individual forms

A.E. KISELEV, L.S. KUDIN, A.P. ILYIN

THERMODYNAMICS OF SUBLIMATION OF K_2O FROM $K_2O \cdot nFe_2O_3$ MECHANO-ACTIVATED SYSTEM

The results of mass spectrometry study of potassium oxide sublimation from the $K_2O \cdot nFe_2O_3$ system prepared by the mechanical activation method (MAM) as a base of catalyst, are presented. The vapor pressures over the samples of different compositions were measured and the enthalpies of sublimation of the samples in a form of K_2O were determined.

Key words: sublimation enthalpy, mass-spectrometry, vapor composition, mechanical-chemical activation, $K_2O \cdot nFe_2O_3$

N.A. NESTEROVA, E.F. PANARIN, I.I. GAVRILOVA

KINETIC FEATURES OF HOMOPOLYMERIZATION OF N-VINYLFORAMIDE (IN WATER AND IN BULK)

The kinetics of N-vinylformamide polymerization in a water and in a bulk with the use of azobisisobutyric acid dinitrile and hydrogen peroxide as initiators was studied by dilatometry. The orders of the reaction with respect to monomer and initiator were determined. Rate constants of polymerization reaction and activation energies were calculated.

Key words: N-vinylformamide, polymerization kinetics

V.S. OSIPCHIK, I.Yu. GORBUNOVA, N.V. KOSTROMINA, Yu.V. OLIKHOVA, D.M. BUIY

STUDY OF EPOXY OLIGOMERS CURING PROCESSES

At the present work the processes of epoxy oligomer curing were studied and the activation energy was determined by the rotational viscosimetry. The applicability of different methods to describe dependency of viscosity on the curing time of epoxy compositions was shown.

Key words: epoxy oligomers, curing, gel formation

D.F. GRISHIN, N.B. VALETOVA, I.D. GRISHIN
**COMPOSITIONS ON BASE OF NICKEL AND BENZYL CHLORIDE AS INITIATORS
AND REGULATORS OF RADICAL POLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE**

Peculiarities of methylmethacrylate polymerization were studied in the presence of nickel-containing catalysts (nickel dibromide bis (threephenyl phosphine, nickel dibromide) and benzyl chloride as initiator as well as with the use of polymethylmethacrylate as initiator synthesized on the $(PPh_3)_2NiBr_2/Zn/C_6H_5CH_2Cl$ system. The influence of concentration of initiating system was estimated on the polymerization kinetics and on the molecular-mass parameters of polymers. The polymer synthesized with participation of nickel complexes was shown to have the reaction site and it can be with the initiator for the processes of radical polymerization.

Key words: benzyl chloride, nickel dibromide bis (threephenyl phosphine), nickel dibromide, zinc dust, catalysis, radical polymerization, methylmethacrylate

Yu.V. RUBLINETSKAYA, A.E. GUKIN, V.V. SLEPUSHKIN, E.O. ILINYKH
**INVESTIGATION OF FORMATION KINETICS AND DISSOLUTION OF OXIDE LAYERS
ON TIN, LEAD AND THEIR ALLOYS IN PROCESS OF THEIR POLARIZATION IN ALKALINE
SOLUTIONS BY LOCAL ELECTROCHEMICAL ANALYSIS**

On the example of tin, lead and their alloys theoretical bases of local voltammetry of oxide layers forming on the metal surfaces during anodic polarization were considered.

Key words: local voltammetry, anodic polarization, anodic current, Folmer-Batler's equation, overpotential, oxide film resistance, exchange current

V.G. BADELIN, G.N. TARASOVA, E.Yu. TYUNINA
**INVESTIGATION OF INTERACTION OF AROMATIC AMINO ACIDS WITH NICOTINIC ACID
AND URACIL IN AQUEOUS SOLUTIONS**

The interaction of L-phenylalanine and L-tryptophan with nicotinic acid and uracil was studied in aqueous solutions at pH of 7.3 by UV-spectroscopy. The stoichiometry and the stability constants of the complexes were determined. The peculiarities of interaction of aromatic amino acids with acid and base ligands were revealed.

Key words: L-phenylalanine, L-tryptophan, nicotinic acid, uracil, complexation constants, UV-spectroscopy, aqueous solutions, pH=7.3

V.O. DOROSHCHUK, M.G. MANDZYUK, N.O. GRITSYK, V.Ya. DEMCHENKO
**ATOMIC-ABSORPTION DETERMINATION OF ALUMINUM IN NATURAL WATERS
AFTER PRELIMINARY MICELLAR EXTRACTION CONCENTRATING**

The micellar extraction of aluminum with chromazurol S in the presence of cationic surfactants with was studied. The optimal conditions of quantitative extraction of ternary complexes into surfactant-rich phase were found. The procedure of atomic absorption determination of aluminum in natural waters with preliminary micellar-extraction concentrating was developed.

Key words: aluminum, Triton X-114, micellar-extraction concentrating

S.K. SHARIFOVA
EPOXY ESTERS OF AROMATIC ACIDS

Mono ethoxy ester of 2- aceto benzoic acid, mono and di ethoxy esters of 2-hydroxy benzoic, 2-hydroxybenzoic, 4-amino-2-hydroxy benzoic and 4-sulfo-2-hydroxybenzoic acids were synthesized under the action of KOH on the mono-and dihydroxy esters at mole ratios of 1:1 and 2:1. The composition and structure of synthesized esters were established. Physical-chemical parameters of synthesized compounds were obtained.

Key words: mono-and dihydroxy esters of 2-acetoxybenzoic, 2-hydroxybenzoic, 4-sulfo-2-hydroxybenzoic, 4-amino-2-hydroxybenzoic acids

O.E. RUVINSKIY, N.S. ABRAMOVA
**ELECTROCATALYSIS AND COMPLEX FORMATION IN SYSTEMS «COBALT (II), NICKEL (II) –
ERIOCHROME BLACK T»**

The equilibrium and kinetics of complex formation in the systems «nickel (II) , cobalt (II) – Eriochrome black T» in a near-electrode layer was investigated using of polarographic methods for a dropping mer-

cury electrode. The total charge of reacting particles was also determined in a near- electrode layer and complex compositions were determined as well. The stability constants of complexes of nickel (II) and cobalt (II) with Eryochrom black T on the surface of the electrodes were calculated by several methods. The electrochemical behavior of systems «nickel (II), cobalt (II) – Eriochrome black T» was studied with the method of adsorption cathodic stripping voltammetry on glassy carbon electrode.

Key words: nickel, cobalt, complexation, equilibrium, electro-reduction, Eriochrome black T

V.A. ISAEVA, G.I. REPKIN, Zh.F. GESSE, V.A. SHARNIN

THERMODYNAMIC PARAMETERS OF COMPLEXATION OF SILVER (I) WITH GLYCINATE ION AND ACID-BASE EQUILIBRIA OF LIGAND IN MIXTURES OF WATER WITH ETHANOL AND DIMETHYL SULFOXIDE

The analysis of experimental data on change in a stability of silver (I) glycinate, change in enthalpies of protonation reactions of glycinate-ion and its complexation with Ag^+ ion was carried out for water solutions of dimethyl sulfoxide and ethanol. The change in ΔG° and ΔH° of reaction under consideration was revealed to determine with the enthalpy constituent and it changes for water solutions of ethanol and dimethyl sulfoxide is determined with the enthalpy and entropy constituent, respectively.

Key words: silver (I), glycinate-ion, mixed solvent, Gibbs energy, enthalpy, entropy, potentiometry, calorimetry

M.I. ABDULLIN, A.B. GLAZYRIN, A.A. BASYROV, O.S. KUKOVINETS, G.I. KHAMIDULLINA
EPOXIDATION OF SYNDIOTACTIC 1,2-POLYBUTADIENE WITH PERACIDS

The epoxidation of syndiotactic 1,2-PB by the action of trifluoroperacetic and meta-chloroperbenzoic acids was studied. At the epoxidation by trifluoroperacetic and meta-chloroperbenzoic acids the oxirane groups was found to form with the participation of the double $>\text{C}=\text{C}<$ bonds in the main and side chains of macromolecules. The conditions providing the obtaining 1,2-PB epoxidized polymers with a degree of functionalization of 33-35% were revealed.

Key words: modification, 1,2-polybutadiene, epoxidation, peracids, metha-chlorperbenzoic acid, trifluoroperacetic acid, functionalization degree

E.G. KHOMUTOVA, O.I. OSPANINA

KINETIC CATALYTIC TEST-METHOD OF OSMIUM TRACE DETERMINATION

The kinetic catalytic test-method of osmium trace determination was proposed. It is based on carrying out the indicator reaction of oxidation of arsenic (III) and neutral red by potassium bromate on a solid carrier. The determination optimum conditions were chosen. The determination is possible in a wide range of concentrations, from 2 to 2.0×10^{-5} $\mu\text{g/ml}$ of osmium. The detection limit is 5×10^{-6} $\mu\text{g/ml}$, the standard deviation does not exceed $s_r = 0.25$. The test-method is selective to most of non-ferrous metals. More than 100- multiple excesses of another platinum metals don't prevent. The validity of the method is confirmed by the "introduced-found" method and by determination results in the State Standard Sample.

Key words: test-method, catalytic reaction, osmium determination

M.G. MANDZYUK, A.O. KUNITSKAYA, S.A. KULICHENKO

EXTRACTION OF SULFO-AZO DYES INTO MICELLAR PHASES OF CETYLPYRIDINIUM CHLORIDE

The optimal conditions for obtaining liquid cationic micellar phases modified by electrolyte and salicylic acid were found. The reasonability of using such phases for extraction and determination of anionic forms of food sulfo-azo dyes was shown. The developed procedure for spectrophotometric determination of the orange yellow S and ponceau 4R after micellar extraction into cationic micellar phase was successfully tested at analysis of food.

Key words: micellar extraction, cetylpyridinium chloride, preconcentrating, food dyes

M.G. DONTSOV, A.V. BALMASOV

LOCAL CURRENTS AT COPPER CHEMICAL POLISHING

The electrochemical behavior of copper in phosphoric acid solution containing ammonium nitrate was studied. It is shown that at the dissolution of copper due to the concentration difference in different parts of the

surface the local current can flow. Its direction and magnitude depends on the water content in a solution and on the rate of mass transfer processes near the surface.

Key words: local current, chemical polishing, copper, phosphoric acid, diffusion EMF

S.V. FEDOSOV, M.O. BAKANOV, A.V. VOLKOV, A.I. SOKOL'SKIY, Yu.A. SHCHEPOCHKINA
MATHEMATICAL MODEL OF DYNAMICS OF PORE-FORMATION PROCESS AT THERMAL
PROCESSING FOAM GLASS CHARGE

Processes of the formation of porous structure of the foam glass were considered. The mathematical model describing the mechanism of formation of pores in a melt of foam glass charge at thermal processing was proposed. The model describes the dynamics of the process of pore formation and the growth of the radius and the volume of pores.

Key words: foamed glass, charge, porosity

O.V. BABKINA, A.V. ALEKSEENKO, A.L. NEMOIYKINA
OBTAINING MONOFILAMENT FIBER AND GLYCOLIC AND LACTIC ACIDS COPOLYMER
(PGLA 94/6) BY EXTRUSION METHOD

The method the obtaining the glycolic and lactic acids copolymer (PGLA with a ratio glycolide/lactide 94/6 wt.%) by the copolymer polymerization in a multizone extruder with simultaneous preparing the monofilament thread fibre is presented.

Key words: biopolymer, fiber, polyglycolid lactide, extrusion technology

M.A. VELBOIY, L.V. SHARNINA, E.L. VLADIMIRTSEVA, A.I. GRIGORIEVA
DISCOLORATION OF DIRECT DYES SOLUTIONS IN PRESENCE OF INSOLUBLE ALUMINUM
SILICATES

The sorption activity of clay minerals with respect to solutions of direct dyes was evaluated. The possibility of purification of used dyeing solutions by oxidative destruction was investigated.

Key words: aluminum silicates, clay minerals, sorption, direct dyes, hydrogen peroxide

V.N. CHIKANOV, Yu.N. SHALIMOV, V.I. PARFENYUK
STRUCTURAL CHANGES IN BINARY HALIDE SYSTEMS WITH COMMON ANION AND CA-
TIONS OXIDATION LEVEL OF 1+ AND 2+

In the article the deviations of the experimental liquidus curves from calculated on Schroeder equation liquidus curves were analyzed for binary halide systems with a common anion and oxidation level of cations of 1+ and 2+. The most informative factors affecting the interaction of halides and on the type of fusibility diagrams were determined. With the increase in positive deviations of the experimental liquidus curves from the calculated liquidus curves according to the equation Schroeder there is a transition from the ideal eutectic systems to eutectic systems inclined to the formation of solid solutions, and further to systems containing the limited solid solutions and solid solutions with a minimum at the liquidus curve. The most informative factors affecting the formation of solid solutions are the structure of the crystal lattice of components, electronic configuration and close sizes of cations. With the increase in the negative deviations of the liquidus curves it has a place of transition from the ideal eutectic systems to eutectic systems inclined to a complex formation in the melt, and then to state diagrams with a formation of compounds.

Key words: physical-chemical analysis, binary fusibility diagrams, halogens, liquidus curves deviations, cations polarizing action

T.E. NIKIFOROVA, V.A. KOZLOV, S.V. NATAREEV, E.A. DUBKOVA
INFLUENCE OF PLASMA MODIFYING ON SORPTION PROPERTIES OF FLAX FIBER

The influence of plasma modifying on sorption properties of short flax fiber with respect to Zn (II) ions was investigated. The modifying a flax fiber by gas-discharge plasma of atmospheric pressure and gas-discharge plasma of low pressure was discovered to result in the increase in a sorption capacity of a natural material and to reduction of sorption equilibrium time in "ZnSO₄ water solution – sorbent" system. It was noticed that modifying effect depends on discharge type.

Key words: sorption, plasma, flax fiber

*T.V. SHARIPOV, A.G. MUSTAFIN, R.N. GIMAEV, F.Kh. KUDASHEVA,
A.D. BADIKOVA, R.N. GALIAKHMETOV*
**RECYCLING OF SPENT SULFURIC ACID - WASTE OF PRODUCTION
OF HIGH OCTANE GASOLINE**

Integrated process of waste treatment of spent sulfuric acid (SSA) alkylation waste is represented including its neutralization, extraction separation of organic and inorganic phases and production of ammonium sulfate from the inorganic part. The methods of production of complex fertilizers from SSA were developed, as well as with the use of ammonium sulfate produced from waste. Organic waste residue was used to produce bitumen and fuel compositions, as a reagent for enhanced oil recovery and/or washing agents. A variant of residue's utilization by thermal decomposition was considered.

Key words: spent sulfuric acid, extraction, ammonium sulfate, nitrogen fertilizer, fuel composition, bitumen composition, complex fertilizer, recoverable oil, technical carbon, washing agent

S.V. SMIRNOVA
**ESTIMATION OF EFFICIENCY OF SOME STARCH DERIVATIVES AS SIZING COMPONENT
OF SIZE**

The influence of water-soluble starch ethers on frictional and deformation properties of sized cotton and polyester yarns was investigated. The high efficiency of starch derivatives application was shown as gluing component of size.

Key words: starch esters, sizing, frictional and deformation parameters

E.A. MEZINA, I.M. LIPATOVA
**INFLUENCE OF FILLER NATURE AND MECHANICAL ACTIVATION ON STRUCTURE
OF POLYMER MATRIX IN FILLED CHITOSAN FILMS**

The regularities of the influence of filler nature and mechanical activation of forming suspensions in rotary-pulse machine on physical-mechanical and sorption properties of composite films based on chitosan were studied. The mechanical-acoustic incorporation of fillers was shown to allow increasing in a strength of filled chitosan films more than 4 times.

Key words: chitosan, rotary-pulse machine, mechanical-acoustic action, fillers

S.V. FEDOSOV, M.V. AKULOVA, T.E. SLIZNEVA, A.M. KRASNOV
**MECHANICAL AND MAGNETIC ACTIVATION OF WATER SOLUTIONS OF CHEMICAL
ADDITIVES AS FINE-GRAINED CONCRETE MODIFICATION WAY**

Results of studies of the mechanical and magnetic activation of water and water solutions of chemical additives of wide spectrum of action on the structure and properties of cement compositions are presented. Regularities of increase in strength characteristics and other of quality factors of concrete prepared by the mechanical and magnetic activated water were found as well as peculiarities of hardening the modified concrete.

Key words: mechanical activation, magnetic action, compressive strength, water adsorption, superplasticizer, sodium thiosulfate, sodium silicate, thermogravimetric analysis, X-ray analysis, concrete structure

S.P. BOBKOV, S.S. SMIRNOV, N.R. KOKINA
APPLIATION OF SYSTEM APPROACHE AT TECHNOLOGICAL PROCESSES MODELING

This article discusses the possibility of a systematic approach to the development of mathematical models of technological processes. The use of multi-level abstraction of elements of complex systems is described. The place of discrete dynamical models in a form of cellular automata was shown in the hierarchy of mathematical models of the basic processes of chemical technology.

Key words: systems approach, mathematic simulation, discrete models, cellular automata

A.V. KUKUSHKIN, Yu.V. SEMENOV, A.N. LABUTIN
**VECTOR CONTROL OF WELL-MIXED REACTOR FOR CARRYING OUT REACTIONS
OF VARIOUS TYPES**

The paper deals with the synthesis of continuous stirred-tank reactor control vector algorithm for series, parallel-series and reversible types of reactions realization. Simulations of the closed-loop system "object - a control unit" were carried out for the purpose of studying functionality of control vector algorithm.

Key words: control vector algorithm, continuous stirred-tank reactor, control system synthesis, synergetic approach

A. V. TVARDOVSKIY, V. V. NABIULIN, A. A. FOMKIN

MODEL AND EQUATION OF ADSORPTION DEFORMATION OF MICROPOROUS ADSORBENT

In given article the model and equation of adsorption deformation of microporous adsorbents with the arbitrary bent slit-like micro pores was proposed. The equation allows connecting the deformation value in a single micropore with a size changes in all adsorbent. The values of deformation of all adsorbent were determined on the base of deformation calculation for single miropore. Calilations were compared with experimental data on linear adsorption deformation of microporous adsorbent of AP-B at adsorption of carbon tetrachloride for the wide range of equilibrium pressures.

Key words: adsorption, adsorbent, adsorbents linear deformation, dilatometric method, linear deformation

A. I. OREKHOVA, A. M. KHALEMSKIY, T. M. SHERSTOBITOVA, B. S. KOGAN, A. V. IVANOV

FERNEL - REAGENT-OXIDIZER FOR DISINFECTION AND PURIFIATION OF AQUEOUS SOLUTIONS

Current research studies composition and some physical-chemical properties of FERNEL™ reagent , as well as the reagent tests on industrial wastewaters cleaning from CN^- , As (III), Cu, Zn, Mn, W. The reagent has a high oxidizing activity due to presence of potassium (sodium) ferrates. Finely dispersed iron (III) oxide is a product of alkali metals ferrates reduction. Its high sorptive power serves to increase in a quality of water cleaning.

Key words: ferrates, water purification, sewage sanitation

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 заголовке 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 ВИНТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ**: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

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**

