T 57 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

УДК 678.842:542.951

Н.Я. Кузьменко, А.Н. Кузьменко

МЕТОД РАСЧЕТА УСРЕДНЕННОЙ СУММАРНОЙ ФОРМУЛЫ ПРОДУКТОВ ГИДРОЛИТИ-ЧЕСКОЙ ЭТЕРИФИКАЦИИ АЛКИЛ-, АРИЛТРИХЛОР- И ТЕТРАХЛОРСИЛАНОВ

(Украинский государственный химико-технологический университет) e-mail: ukrphs@ua.fm

Разработан метод расчета усредненной суммарной формулы олигомерных продуктов, образующихся при гидролитической этерификации алкил-, арилтрихлор- и тетрахлорсиланов. Эта методика облегчает использование таких продуктов в реакциях синтеза новых соединений и трактовку свойств полимерных материалов на их основе.

Ключевые слова: силаны, гидролитическая этерификация, усредненная суммарная формула

ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Индивидуальные соединения ортокремниевой кислоты (хлор-, алкокси-, гидрид-, гидрокси- и др.) широко используют в реакциях переэтерификации, как с целью получения самих эфиров ортокремниевой кислоты, так и продуктов полного или частичного замещения в них алкоксигрупп на функциональные группы другого типа; при получении олигомерных смол, линейных или сшитых полиорганосилоксанов [1-3].

Причем, рассчитать формулу конечного, особенно олигомерного, продукта реакции, например, при гидролитической этерификации моно- или дифункциональных мономеров практически не составляет труда, определив предварительно их молекулярную массу и процент массовых концевых функциональных групп.

При использовании в таких реакциях тетра- или трехфункциональных мономеров задача становится чрезвычайно затруднительной, поскольку, наряду с основной реакцией, одновременно протекают и ряд других, побочных, которые приводят к получению смеси трудноразделимых продуктов. Да и сами такие продукты отличаются между собой не только длиной цепи, а и структурой звеньев, входящих в молекулу, их строением и соотношением таких звеньев, в зависимости от глубины протекания реакций.

Поскольку в используемых исходных мономерах связи ≡Si–O– поляризованы [1], то, как на стадии синтеза исходных, например, эфиров, в реакторе, при фильтрации «сырца» от солянокислой соли, при последующей дистилляции или вакуумдистилляции, так и при фасовке готового продукта в тару и при хранении при контакте с влагой воздуха могут иметь место ряд побочных реакций, протекающих одновременно и параллельно с основной по схемам:

- $\equiv Si Cl + HOH \iff \equiv Si OH + HCl$ (A)
- $\equiv Si Cl + HOR \iff \equiv Si OR + HCl \tag{6}$
- $\equiv Si OH + ClSi \equiv \leftrightarrow \equiv Si O Si + HCl$ (B)
- $\equiv Si OH + HOSi \equiv \iff Si O Si \equiv +H_2O \qquad (\Gamma)$
- $\equiv Si OH + ROSi \equiv \implies Si O Si \equiv +ROH$ (II)
- $\equiv Si Cl + ROSi \equiv \leftrightarrow \equiv Si O Si \equiv +RCl$ (E)

$$R - OH + HCl \Longrightarrow RCl + H_2O \tag{M}$$

и т.д., приводящие к олигомеризации и снижению выхода индивидуального целевого продукта – соответствующего алкоксипроизводного ортокремниевой кислоты. С повышением количества влаги, вступающей в контакт как с исходными, промежуточными, так и целевыми продуктами, доля и молекулярная масса образующихся олигомерных продуктов растет, если при использовании дифункциональных исходных мономеров в таком случае образуются:

 или соединения линейного типа со стабильным составом элементарного повторяющегося звена в цепи;

или циклические продукты разной величины цикла, которые при их выделении и последующем раскрытии цикла легко превращаются в линейные продукты того же состава, что и в первом случае.

В случае использования в качестве исходных тетра- или трехфункциональных мономеров, процессы олигомеризации, по вышеприведенным реакциям, существенно усложняют структуры получаемых продуктов. Такие продукты уже не являются гомологическим рядом, а от целевого соединения отличаются не только молекулярной массой, но и структурой звеньев, входящих в олигомерную цепь (линейных, типа: \equiv Si–O–Si \equiv ;

внутримолекулярноциклизованных, типа:



лестничных, типа:



их количеством и соотношением, в зависимости от глубины протекающих в системе реакций гидролитической конденсации [4, 5].

Доля структур последнего типа, с углублением процесса гидролитической поликонденсации растет, достигая максимума. Именно этот факт, наблюдаемый при гидролитической этерификации четырех- или трехфункциональных галоидных соединений кремния, вызвал затруднения в описании полученных олигомерных продуктов единой формулой, которая хорошо согласовывалась бы с экспериментальными данными.

В одной из работ [6], в таких случаях, для характеристики получаемых олигомерных продуктов гидролитической этерификации приводится суммарная формула, типа:

$$\left\lfloor RSiO_{\frac{3-x}{2}}(OR')_{x}\right\rfloor_{n},$$

где -OR' – остаток низкомолекулярного алифатического насыщенного спирта ряда $C_1 \div C_4$; R – радикал (алкил - $C_1 \div C_9$, арил-, винил-, 3,3'3''-трифторпропил и т.д.), у атома кремния или -OR'; x – коэффициент, характеризующий количество алкоксигрупп в звене; $\frac{3-x}{2}$ – коэффициент при атоме кислорода, характеризующий степень формирования в такой макромолекуле внутримолекулярноциклизованных и лестничных структур; n – количество элементарных звеньев в молекуле олигомера.

При x=3, а n=1 формула приобретает вид, характерный для индивидуального производно-го типа:

 $RSi(OR')_3$.

Однако нами не обнаружено ссылок на метод расчета коэффициентов «*x*» и «*n*» в приведенной усредненной формуле.

Поскольку получаемые олигомерные продукты и сами по себе представляют не меньший интерес, наряду с индивидуальными эфирами ортокремниевой кислоты (а в ряде случаев, с их использованием, получены полимерные материалы с более высокими характеристиками), разработка метода расчета таких коэффициентов, в суммарной формуле, является актуальной.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Условия гидролитической этерификации [соотношение $C_6H_5SiCl_3$: этиловый спирт : вода, (в молях), температура и продолжительность процесса, условия выделения конечного продукта реакции и его характеристики] приведены в работе [4].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим предлагаемый метод расчета коэффициентов «х» и «л» на примере гидролитической этерификации фенилтрихлорсилана (ФТХС), с получением в качестве целевого продукта полифенилэтоксисилана (ПФЭС).

Для определения значений «х» и «л» в усредненной формуле, введем следующие условные обозначения:

 – «х» – коэффициент при функциональной алкоксигруппе определенного типа (в нашем случае – при этоксигруппе);

 $- \ll x \cdot n \gg -$ общее количество функциональных алкоксигрупп в молекуле олигомерного продукта (в нашем случае – этоксигрупп);

– «к» – массовое процентное содержание функциональных алкоксигрупп (в нашем случае – этоксильных) в молекуле олигомерного продукта, найденное экспериментально, титрометрическим способом по методике [7];

 – «А» – молекулярная масса повторяющегося элементарного звена в молекуле олигомерного продукта;

 – «*M*» – молекулярная масса остатка функциональной алкоксигруппы (в нашем случае
 – этоксильной);

– «MM» – молекулярная масса выделенного олигомерного продукта, определенная эбуллиоскопическим, криоскопическим методами или полученная графическим путем (из предварительно найденных и построенных в виде калибровочного графика функциональных зависимостей: $MM = f(n_D^{20})$ или $MM = f(\kappa)$, в частности, для разных заместителей у атома кремния, приведенных в работах [4, 5]);

– «*n*» – усредненная степень поликонденсации выделенного олигомерного продукта. На первом этапе рассчитаем значение показателя «*n*» из формулы:

$$n = \frac{MM}{A} \tag{1}$$

Теоретическое массовое процентное содержание функциональных алкоксигрупп (в нашем случае – этоксильных) в олигомерном продукте рассчитаем по формуле:

$$k = \frac{M' \cdot x \cdot n \cdot 100}{MM}, (\% \text{ macc.})$$
(2)

а молекулярную массу повторяющегося элементарного звена в цепи олигомерного продукта по формуле:

$$A = M_{(C_6H_5)} + M_{(Si)} + M_{(O)} \cdot \left(\frac{3-x}{2}\right) + M' \cdot x \quad (3)$$

где $M(C_6H_5)$, $M_{(Si)}$, $M_{(O)}$ – масса фенильного радикала атомов кремния и кислорода соответственно.

Например, для получаемого образца полифенилэтоксисилоксана, при гидролитической этерификации C₆H₅SiCl₃ водным этиловым спиртом определенной концентрации:

 $M(C_6H_5) = 77,06; M_{(Si)} = 28,06; M_{(O)} = 16; M = 45,02.$ Тогда:

$$A = 77,06 + 28,06 + 16 \cdot \left(\frac{3-x}{2}\right) + 45,02 \cdot x = 77,06 + 28,06 + 8 \cdot 3 + 45,02 \cdot x = 77,06 + 28,06 + 8 \cdot 3 - 8 \cdot x + 45,02 \cdot x = 76,02 \cdot x = 77,06 + 28,06 + 8 \cdot 3 - 8 \cdot x + 45,02 \cdot x = 77,06 + 28,06 + 8 \cdot 3 - 8 \cdot x + 45,02 \cdot x = 77,06 + 28,06 + 8 \cdot 3 - 8 \cdot x + 45,02 \cdot x = 77,06 + 28,06 + 8 \cdot 3 - 8 \cdot x + 45,02 \cdot x = 77,06 + 28,06 + 8 \cdot 3 - 8 \cdot x + 45,02 \cdot x = 77,06 + 28,06 + 8 \cdot 3 - 8 \cdot x + 45,02 \cdot x = 77,06 + 28,06 + 8 \cdot 3 - 8 \cdot x + 45,02 \cdot x = 77,06 + 28,06 + 8 \cdot 3 - 8 \cdot x + 45,02 \cdot x = 77,06 + 28,06 + 8 \cdot 3 - 8 \cdot x + 45,02 \cdot x = 77,06 + 28,00 + 28,00 + 8 \cdot 3 - 8 \cdot x + 45,02 \cdot x = 77,06 + 28,00 + 28,$$

 $+45,02 \cdot x = 129,12 + 37,02 \cdot x;$

Подставив найденное значение «*A*» в формулу (1), найдем значение показателя «*n*»:

$$n = \frac{MM}{A} \tag{4}$$

Для нашего примера:

ł

$$n = \frac{MM}{129,12 + 37,02 \cdot x}$$

Найдем значение показателя «*n*» из формулы (2):

$$n = \frac{\kappa \cdot MM}{100 \cdot M' \cdot x} \tag{5}$$

Приравняв между собою значения показателя «*n*», полученные из формулы (4) и (5), получим равенство:

$$\frac{MM}{A} = \frac{\kappa \cdot MM}{100 \cdot M' \cdot x} \tag{6}$$

Преобразуем его, сократим обе части равенства на величину «*MM*» и получим:

$$MM \cdot 100 \cdot M' \cdot x = A \cdot \kappa \cdot MM$$
, откуда:
 $x = \frac{A \cdot k}{100 \cdot M'}$ (7)

Для нашего примера:

$$x = \frac{(129,12+37,02 \cdot x) \cdot k}{100 \cdot M'} = \frac{129,12 \cdot k + 37,02 \cdot x \cdot k}{100 \cdot 45,02}$$
или
$$x = \frac{129,12 \cdot k + 37,02 \cdot k \cdot x}{4502}$$

$$4502 \cdot x = 129,12 \cdot k + 37,02 \cdot k \cdot x$$
$$4502 \cdot x - 37,02 \cdot k \cdot x = 129,12 \cdot k$$
$$x \cdot (4502 - 37,02 \cdot k) = 129,12 \cdot k$$
$$x = \frac{129,12 \cdot k}{4502,0 - 37,02 \cdot k}$$

Подставив в эту формулу значения «к», найденное экспериментальным путем, вычислим «х», а затем, подставив значение «х» в формулу (5), найдем «л».

Таким образом, для определения коэффициентов суммарной усредненной формулы, реально полученных олигомерных продуктов гидролитической этерификации фенилтрихлорсилана этиловым спиртом определенной объемной концентрации на основе экспериментально найденных значений «к» и «*MM*», рассчитываем параметры «х» и «*n*» и проверяем адекватность таких расчетных характеристик для олигомерного продукта экспериментальным данным.

Например, для олигомерного полифенилэтоксисилоксана, полученного гидролитической этерификацией C₆H₅SiCl₃ этиловым спиртом (96% по объему концентрации), получено:

 $n_{\rm D}^{20}$ = 1,4900; $MM_{
m sóynuomemp}$ = 403; κ = 36,6% macc. (-OC₂H₅).

Находим по формуле (7) значение показателя «х»:

$$x = \frac{129,12 \cdot 36,6}{4502,0 - 36,6 \cdot 37,02} = \frac{4725,79}{3147,07} = 1,5$$

По формуле (5) находим значение показателя «*n*»:

$$n = \frac{\kappa \cdot MM}{100 \cdot M' \cdot x} = \frac{36,6 \cdot 403}{100 \cdot 45,02 \cdot 1,5} = \frac{14749,8}{6753,8} = 2,18$$

Для выделенного олигомерного продукта с вышеприведенными параметрами, записываем усредненную формулу:

$$\left[C_{6}H_{5}SiO_{0,75}(OC_{2}H_{5})_{1,5}\right]_{2,18}.$$

Проверяем соответствие расчетных характеристик данным, полученным экспериментально. Исходя из приведенной формулы, рассчитываем молекулярную массу олигомерного продукта:

MM=(77,06+28,06+16·0,75+45,02·1,5)·2,18=402,53.

k

Определяем расчетное содержание этоксигрупп в олигомерном продукте:

$$=\frac{45,02\cdot 1,5\cdot 2,18\cdot 100}{402,53}=36,57\%$$
 macc.

Как видим, сходимость расчетных характеристик (MM=402,53; κ =36,57% масс.) и полученных экспериментальным путем (MM=403,0; κ =36,6% масс.) достаточно хорошая, что подтверждает высокую точность разработанной методики. Ошибка по показателю «MM» составляет:

$$\frac{(403 - 402,53) \cdot 100}{403} = 0,11\%$$

Ошибка по показателю «к» составляет:

$$\frac{(36,6-36,53)\cdot 100}{36,6} = 0,08\%$$

В случае участия в реакции гидролитической этерификации спиртами ряда C_1 ÷ C_4 тетрахлорсилана (при получении «этилсиликатов» различных марок), усредненная суммарная формула получаемых олигомерных продуктов принимает вид:

$$\left[(RO)SiO_{\frac{3-x}{2}}(OR)_{x}\right]_{n}.$$

При этом методика расчета остается прежней, но вводятся некоторые уточнения:

- показатель «к» рассчитываем по формуле:

$$k = \frac{M' \cdot (x+1) \cdot n \cdot 100}{MM}, (\% \text{ macc.})$$
$$A = M_{(OR)} + M_{(Si)} + M_{(O)} \cdot \left(\frac{3-x}{2}\right) + M' \cdot x$$

- показатель «*n*» рассчитываем по формуле:

$$n = \frac{\kappa \cdot MM}{100 \cdot M' \cdot (x+1)}$$

с» - по формуле:

- показатель «х» - по формуле: $x = \frac{A \cdot k}{100 \cdot M'}$

Следует подчеркнуть, что результаты, полученные вышеописанным методом, хорошо согласуются с экспериментальными на начальном этапе гидролитической этерификации (для олигомерных продуктов с молекулярной массой ~ до 600-1000, в зависимости от природы радикала у атома кремния и природы алкоксигруппы), когда у атома кремния в структуре олигомера присутствуют функциональные группы только одного типа (алкоксильные).

С углублением процесса гидролитической этерификации, путем увеличения количества воды, вводимой в реакционную среду, в олигомерных продуктах появляются функциональные группы другого типа (-OH) и в расчетную формулу необходимо вводить соответствующую поправку «(-OH)_у». Причем, сумма коэффициентов «x + y» во всех случаях не будет превышать «З».

Несмотря на хорошую сходимость расчетных и экспериментальных данных, необходимо отметить, что во избежание целенаправленного допущения ошибки, необходимо дополнительно пользоваться при характеристике выделенных олигомеров и ИК- спектральным анализом. При появлении в ИК спектре целевого продукта полосы поглощения в области 3600-3200см⁻¹, характерной для гидроксильной группы у атома кремния, даже очень слабой интенсивности, появляется ошибка в методике расчета, и в формулу необходимо вводить новый член «(-OH)_у» и учитывать его при выполнении самих расчетов.

Обычно члены «(-OR)_x» и «(-OH)_y» взаимосвязаны между собой. С увеличением глубины процесса гидролитической этерификации, содержание -OR групп, в % масс. падает, а содержание -OH групп, в % масс., начиная с определенной величины соотношения хлорсилан : вода, сначала только появляется в виде следов на ИК спектрах и даже трудно улавливается при тетраметрическом определении, но в дальнейшем возрастает, вплоть до полного исчезновения в продукте (-OR) групп.

выводы

Таким образом, разработанная методика расчета усредненной формулы олигомерных продуктов, получаемых гидролитической этерификацией три- и тетрахлоридов кремния спиртами ряда С1÷С4 определенной объемной концентрации, позволяет с достаточной точностью установить их структуру, более достоверно характеризовать полученные олигомеры по величине органосилоксанового блока (в пределах до появления у атома кремния гидроксильных групп), и управлять, в дальнейшем, реакциями по замещению оставшихся алкоксильных групп (частично или полностью) на радикалы (с функциональными группами другой природы или без них), а также обеспечивать анализ свойств получаемых на их основе полимеров, в зависимости от структуры и величины формируемого органосилоксанового блока.

ЛИТЕРАТУРА

- Андрианов К.А. Методы элементоорганической химии. Кремний. М.: Наука. 1968. 699 с.;
 Andrianov К.А. Methods of elementorganic chemistry. Silicon. М.: Nauka. 1968. 699 p (in Russian).
- Андрианов К.А., Хананашвили Л.М. Технология элементоорганических мономеров и полимеров. М.: Химия. 1973. 400 с.;
 Andrianov K.A., Khananashvili L.M. Technology of ele-

mentorganical momomers and polymers. M.: Khimiya. 1973. 400 p. (in Russian).

- Тематический обзор: модификация резин кремнийорганическими соединениями. Серия: производство шин. Вып. 3. М.: ЦНИИ ТЭ нефтехим. 1995. 72 с.; Thematic review: modification of rubbers with siliconorganic compounds. Series: Tire manufacture. N. 3. М.: TSNII Neftekhim. 1995. 72 p. (in Russian).
- Кузьменко Н.Я. // Журн. прикл. химии. 1999. Т. 72. Вып. 3. С. 493-500; Ku'zmenko N.Ya. // Zhurn. Prikl. Kimii. 1999. V. 72. N 3. P. 493-500 (in Russian).
- 5. Бурмистр М.В., Кузьменко А.Н., Кузьменко Н.Я. // Вопросы химии и хим. технологии. ГВУЗ УГХТУ. Днепропетровск. 2002. № 3. С. 26-31; Burmistr M.V., Ku'zmenko N.Ya., Ku'zmenko A.N. // Vopr. Khim. Khim. Tekhnol. State Institution of Higher Education USChTU. Dnepropetrovsk. 2002. N 3. P. 26-31 (in Russian).

 Монсеев А.Ф., Деглина С.А., Якушева Т.М. Полиорганосилоксановые модификаторы органических полимеров. Листок технической информации. М.: НИИТЭХИМ. 1971. С. 4;

Moiseev A.F., Deglina S.A., Yakusheva T.M. Polyorganic siloxanes modifyers of organical polymers. Sheat of technical information. M.: NIITEKhIM. 1974. P. 4 (in Russian).

 Крешков А.П. Практическое руководство по анализу мономерных и полимерных кремнийорганических соединений. М.: Госхимиздат. 1962. С. 315-316; Kreshkov A.P. The practical instruction on analysis of monomers and polymers siliconorganic compounds. M.: Goskhimizdat. 1962. P. 315-316 (in Russian).

Кафедра химической технологии высокомолекулярных соединений

УДК 541.572.128

Г.В. Осипова, О.А. Петров, В.Е. Майзлиш, Т.А. Мартынюк

КИСЛОТНЫЕ СВОЙСТВА ТЕТРА-4-(СУЛЬФАНИЛ-4'-[N,N-ДИБУТИЛ-БЕНЗАМИД])ФТАЛОЦИАНИНА

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

Изучено кислотно-основное взаимодействие тетра-4-(сульфанил-4'-[N,N-дибутилбензамид])фталоцианина с азотсодержащими основаниями и с диметилсульфоксидом в бензоле. Установлена зависимость кислотных свойств замещенного фталоцианина от природы основания. Показано, что комплексы с переносом протонов тетра-4-(сульфанил-4'-[N,N-дибутилбензамид])фталоцианина обладают высокой кинетической устойчивостью в протоноакцепторных средах.

Ключевые слова: тетра-4-(сульфанил-4'-[N,N-дибутилбензамид])фталоцианин, кислотноосновное взаимодействие, комплексы с переносом протонов, азотсодержащие основания, диметилсульфоксид, электронные спектры поглощения

В последнее время фталоцианины, благодаря необычному строению и уникальным свойствам, находят все более широкое применение в нелинейной оптике, катализе окислительно-восстановительных процессов и медицине. Они проявляют полупроводниковые и жидкокристаллические свойства и рассматриваются в качестве перспективных материалов в сенсорных устройствах. Всестороннее исследование кислотных свойств фталоцианинов в различных по основности средах во многом определяет не только их успешное практическое применение, но и позволяет расширить спектр полезных свойств этих макроциклов.

В связи с этим, в данной работе впервые исследовано состояние тетра-4-(сульфанил-4'-[N,N-дибутилбензамид])фталоцианина [H₂PcR₄] в системе азотсодержащее основание (В) – бензол (диметилсульфоксид (ДМСО)). В качестве основания были взяты пиридин, 2-метилпиридин, морфолин, *н*-бутиламин (BuNH₂), диэтиламин, *трет*-бутиламин и пиперидин (Pipy).

В предварительных опытах было установлено, что в среде бензола электронный спектр по-

глощения (ЭСП) H_2PcR_4 содержит в видимой области две хорошо разрешенные Q_x - и Q_y -полосы с $\lambda_I = 711$ нм и $\lambda_{II} = 678$ нм, соответственно (рис. 1), что указывает на D_{2h} симметрию π -хромофора молекулы.



При введении в бензольный раствор добавок *н*-бутиламина и пиперидина в количестве более 3.81 и 3.83 (моль/л), соответственно, в ЭСП H_2PcR_4 регистрируется нерасщепленная Q-полоса с $\lambda = 687$ нм (рис. 2).





Рис. 2. Электронный спектр поглощения H₂PcR₄ в системе *н*бутиламин – бензол при [BuNH₂] = 4.05 моль/л и T = 298 K Fig. 2. Electron absorption spectrum of H₂PcR₄ in *n*-butylamine – benzene system at [BuNH₂] = 4.05 mol/l and 298 K



Рис. 3. Изменение энергий ВЗМО и НСМО в процессе кислотной ионизации тетраазапорфиринового макроцикла
Fig. 3. Changes in HOMO and LUMO energies in a course of acid ionization of the tetraazaporphyrin macrocycle

Этот факт указывает на повышение эффективной симметрии макроциклического π -хромофора от D_{2h} до D_{4h} (рис. 3) в результате сильной дестабилизации низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) π_1^* и особенно высшей заполненной молекулярной орбитали (ВЗМО) π_1 [1] и означает, что H₂PcR₄ проявляет свойства двухосновной NH-кислоты по отношению к *н*-бутиламину и пиперидину.

Образующиеся при этом комплексы с переносом протонов – H₂PcR₄·2BuNH₂ и H₂PcR₄·2Pipy не подвергаются распаду с течением времени в отличие от комплексов β-замещенных и β,β-тетрабензоаннелированных тетраазапорфиринов в системе В – бензол [2-4]. Согласно [5,6], в этих комплексах протоны от NH-групп, связанные с молекулами оснований, располагаются аксиально над и под плоскостью макроцикла на оси симметрии четвертого порядка, что является необходимым условием соблюдения высокой симметрии распределения зарядов [7]. При этом степень переноса протонов от NH-кислоты к акцепторному центру основания зависит от электронного и геометрического строения взаимодействующих молекул, т.е. от их силы и стерических возможностей, а также от диэлектрической проницаемости среды. Так, в малополярном бензоле полная передача протонов от NH-групп тетра(3-нитро-5-*трет*бутил)фталоцианина к основанию, приводящая к возникновению разделенных растворителем ионных пар с последующей их диссоциацией не наблюдается [5]. Кислотно-основное взаимодействие ограничивается либо стадией образования Нкомплекса (Н-ассоциата I), либо ионного комплекса (ион-ионного ассоциата), представляющего собой Н-связанную ионную пару (II)



При плавном изменении протонодонорных и протоноакцепторных свойств молекул-партнеров кислотно-основное равновесие (1) может смещаться в сторону образования более или менее полярной структуры. Следует ожидать, что аналогичное строение имеют комплексы H₂PcR₄·2BuNH₂ и H₂PcR₄·2Pipy в системе бензол – *н*-бутиламин (пиперидин).

Дальнейшие исследования показали, что электронный спектр поглощения H₂PcR₄ в системе бензол – пиридин (2-метилпиридин, морфолин, диэтиламин, трет-бутиламин) аналогичен таковому в бензоле (рис. 1). При этом повышение температуры от 298 до 353 К в зависимости от природы основания не оказывает влияния на характер ЭСП H₂PcR₄. Этот факт не является неожиданным, если принять во внимание, что кислотно-основное взаимодействие с участием макроциклов тетраазапорфиринового типа достаточно сильно зависит от величины рК_а и геометрического строения основания. Так, максимальной реакционной способностью при взаимодействии с H₂PcR₄ обладают нбутиламин (рК_а=10.60 [8]) и пиперидин (рК_а=11.23 [8]), которые являются достаточно сильными акцепторами протона. Образование комплексов с переносом протонов H₂PcR₄·2BuNH₂ и H₂PcR₄·2Pipy при 298 К происходит предельно быстро со скоростями, не позволяющими измерить их обычными кинетическими методами. Напротив, стерическое экранирование неподеленной электронной пары атома азота в В объемными алкильными заингибирует местителями процесс кислотноосновного взаимодействия. В отличие от н-бутиламина перенос протонов от NH-групп H₂PcR₄ к близким по основности трет-бутиламину (рК_а=10.45 [8]) и диэтиламину (рК_а=10.93 [8]) не происходит. Аналогичная картина наблюдается с уменьшением pК_a оснований на ~2.5 порядка при переходе от пиперидина к морфолину. В бензольном растворе H₂PcR₄ также не вступает во взаимодействие с пиридином (рК_а=5.23 [8]) и 2-метилпиридином (рК_а=5.97 [8]) вследствие их слабовыраженной протоноакцепторной способности

Исследование состояния тетра-4-(сульфанил-4'-[N,N-дибутилбензамид])фталоцианина в системе кислородсодержащее основание – бензол показало, что в среде ДМСО электронный спектр поглощения H_2PcR_4 содержит в видимой области нерасщепленную Q-полосу с $\lambda = 687$ нм, как и в системе бензол – BuNH₂ (Pipy) (рис. 2), характерную для D_{4h} -симметрии π -хромофора молекулы.

Показательно, что, образующийся в результате кислотно-основного взаимодействия, комплекс с переносом протонов – H₂PcR₄·2ДМСО обладает достаточно высокой кинетической устойчивостью. В этом комплексе, судя по данным [6], протоны от NH-групп связаны с пиррольным и пирролениновым атомами азота, а также со стерически доступным атомом кислорода молекул ДМСО посредством водородных связей. Они располагаются на оси симметрии четвертого порядка, проходящей через центр симметрии макроциклического дианиона [7].



[H₂PcR₄) •2 ДМСО]

Более детальные исследования позволили установить, что в сильно протоноакцепторных средах комплекс H₂PcR₄·2ДМСО не подвергается деструкции с течением времени в отличие от комплексов β-замещенных и β,β-тетрабензоаннелированных тетраазапорфиринов с диметилсульфоксидом [3]. Об этом свидетельствует характер ЭСП H₂PcR₄·2ДМСО, который не претерпевает изменений в течение 10 ч при Т=333 К в ДМСО с добавками н-бутиламина и пиперидина в количестве 9.63 и 9.60 моль/л соответственно. Это обстоятельство дает основание полагать, что в комплексе Н₂РсR₄·2ДМСО протоны от NH-групп достаточно прочно удерживаются внутрициклическими атомами азота, что не позволяет молекулам азотсодержащих оснований вступать с ДМСО в конкурентную реакцию за протон [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетра-4-(сульфанил-4'-[N,N-дибутилбензамид])фталоцианин получен деметаллированием соответствующего комплекса магния, синтезированного аналогично [10]. Диметилсульфоксид выдерживали в течение 24 ч над прокаленным MgSO₄ и CaO, а затем перегоняли под уменьшенным давлением (2-3 мм рт. ст., т. кип. 50 °C). Азотсодержащие основания подвергали двукратной очистке согласно [11]. Для проведения спектрофотометрических измерений в термостатируемую кювету спектрофотометра U – 2001 / U – 2010 UV / Vis помещали свежеприготовленный раствор H₂PcR₄ с постоянной концентрацией в бензоле (ДМСО) и добавляли переменные количества аминов.

ЛИТЕРАТУРА

- Stuzhin P., Khelevina O., Berezin B. Phthalocyanines: Properties and Applications. New York: VCH Publ. Inc. 1996. V. 4. P. 23-77.
- Петров О.А., Осипова Г.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 3-10; Petrov O.A., Osipova G.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 2. P. 3-10 (in Russian).
- Петров О.А. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 4. С. 681-690; Petrov O. A. // Zhurn. Obshcheiy. Khimii. 2013. V. 83. N 4. P. 681-690 (in Russian).
- Петров О.А., Осипова Г.В., Кузмина Е.Л. // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 6. С. 1018-1022; Petrov O.A., Osipova G.V. Kuzmina E. L. // Zhurn. Obshcheiy. Khimii. 2011. V. 81. N 6. P. 1018-1022 (in Russian).
- 5. Петров О.А., Глазунов А.В. // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 9. С. 1597 - 1602;

Petrov O. A., Glazunov A.V. // Zhurn. Fiz. Khim.. 2006. V. 80. N 9. P. 1597-1602. (in Russian).

 Петров О.А. Реакционная способность тетраазапорфиринов в процессах кислотно-основного взаимодействия и образования молекулярных комплексов. Дисс. ... д.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2004. 264 с.; **Petrov O. A.** Reactivity of tetraazaporphyrins during the acid-base interaction and formation of molecular complexes. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo: ISUCT. 2004. 264 p (in Russian).

- Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н. Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника. 1968. 520 с.; Gurinovich G.P., Sevchenko A.N., Solovyov K.N. Spectroscopy of chlorophyll and related compounds. Minsk: Nauka i Tekhnika. 1968. 520 p. (in Russian).
- Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия. 1964. 179 с.;
 Albert A., Sergeant E. Ionization constants of acids and bases. М.: Khimiya. 1964. 179 p (in Russian).
- Петров О.А. // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 6. С. 1006-1012; Petrov O. A. // Zhurn. Obshcheiy. Khimii. 2013. V. 83. N 6. P. 1136-1142 (in Russian).
- Журавлева Ю.М., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П., Ананьева Г.А., Усольцева Н.В. // Жидкие кристаллы и их практич. использование. 2012. Вып. 2 (40). С. 5-19; Zhuravleva Yu.M., Maiyzlish V.E., Shaposhnikov G.P., Anan'eva G.A., Usol'tseva N.V. // Zhidkie krisstally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie. 2012. N 2 (40). P. 5-19 (in Russian).
- Титце Л., Айхер Г. Препаративная органическая химия. М.: Мир. 1999. 704 с.; Tittse L., Aikher G. Preparative Organic Chemistry. М.: Mir. 1989. 704 p. (in Russian).

Кафедра органической химии, кафедра технологии тонкого органического синтеза, кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений

УДК 544.654.076.324.2:546.21

Д.А. Филимонов, М.И. Базанов, Т.Ф. Юдина, Т.В. Ершова, Д.В. Щенников

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОРАСШИРЕННОГО ГРАФИТА В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ

(Ивановский государственный химико-технологический университет) e-mail: daf81@mail.ru

Методом циклической вольтамперометрии в щелочном растворе проведено исследование электрохимических и электрокаталитических свойств терморасширенного графита (ТРГ). Представлены данные выбора условий исследований. Проведена оценка электрокаталитической активности ТРГ в реакции восстановления молекулярного кислорода в щелочном растворе, определено эффективное число электронов для данного процесса. Представлены данные по выбору оптимальных соотношений компонентов активных масс для электродов.

Ключевые слова: циклическая вольтамперометрия, терморасширенный графит, щелочная среда

В настоящее время углеродные материалы (УМ) широко используются в различных областях науки и техники (адсорбция, катализ, проточные и компактные электроды, футеровочные и уплотнительные листы, шумо-, тепло-, радиационноизолирующие экраны, синтез, машиностроение, вакуумная техника и др.), что предопределяет неослабевающий интерес к ним со стороны исследователей. Данные о структуре и свойствах различных форм углерода и их производных постоянно развиваются и систематизируются, что нашло отражение в ряде работ [1-4].

В последние десятилетия прогресс модифицирования углерода через образование соединений внедрения графита (СВГ) позволил создать новые материалы с уникальным сочетанием физико-химических свойств. Ряд СВГ применяется для получения терморасширенного графита (ТРГ), представляющего собой углеродные пеноструктуры [1]. Его высокая хемо- и термостабильность, наряду с регулируемой электро- и теплопроводностью, пористостью, развитой удельной поверхностью создают перспективы для создания материалов многофункционального назначения [1-4]. Уплотнения, футеровки, катализаторы, адсорбенты, огнезащитные композиты, гибкие нагреватели и многое другое на основе ТРГ, благодаря уникальному сочетанию свойств материала и возможности их целенаправленного изменения, довольно распространены в современных высокотехнологичных отраслях промышленности. Многообразные области применения ТРГ и материалов на его основе, возрастающий спрос потребителей стимулируют развитие технологии производства и переработки СВГ.

В работе впервые приведены результаты исследования, полученные с использованием метода циклической вольтамперометрии в щелочном растворе, электрохимических свойств ТРГ. Образцы терморасширенного графита получены на кафедре технологии электрохимических производств ИГХТУ по методикам, подробно описанным в [3-4].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимические исследования выполнены в 0,1 М водном растворе едкого кали квалификации "х.ч.", аналогично [5-6].

Регистрацию данных производили с использованием персонального компьютера. Измерения проводили в стеклянной трехэлектродной электрохимической ячейке. В качестве поляризующего электрода использовали платиновый электрод. Электродом сравнения служил насыщенный хлоридсеребряный электрод. В тексте и на рисунке потенциалы приведены относительно данного электрода. Относительная погрешность в определении значений редокс-потенциалов не превышает 3%. Фиксация потенциалов максимумов для наблюдаемых процессов осуществлялась с точностью ±0,005 В с использованием компьютера.

Рабочий электрод состоял из углеграфитового стержня, боковая поверхность которого изолирована фторопластовой оболочкой. На торцевую часть электрода наносили тонкий слой активной массы – углеродный носитель (ТРГ) и фторопласт (марки ФП-4Д). Для исследования отбирались различные массы ТРГ (120, 100, 75, 50, 25, 10, 5, 1 мг). В дальнейшем, соответственно, используем обозначения ТРГ-120, ТРГ-100, ТРГ-75 и т.д. Образцы для исследования готовили путем механического смешения компонентов на ультразвуковой мешалке. После завершения эксперимента слой активной массы легко удалялся, и операция нанесения нового слоя могла повторяться многократно.

Циклические *I*,*E*-кривые были измерены в интервале +0,5 ÷ -1,4 В последовательно в атмосфере аргона (99,99%) и кислорода при скорости изменения потенциала (V) от 5 до 100 мВ/с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены *I*,*E*-кривые, полученные для электродов, содержащих в активной массе ТРГ-100 в атмосфере аргона и дикислорода (предельное насыщение).



Рис. 1. I-Е-кривые для электрода, содержащего в активной массе ТРГ-100. V=20 мВ/с. 1- отдувка аргоном; 2- насыщение дикислородом



Характерной особенностью зависимостей тока от потенциала при введении кислорода в электролит является значительное увеличение тока в области потенциалов -0,2 ÷ -0,6 В на катодной части кривой. Это обусловлено протеканием процесса электровосстановления молекулярного кислорода.

Характер зависимостей тока в максимуме электровосстановления дикислорода $I_p^{O_2}$ от количества циклов (времени насыщения электролита кислородом) (таблица) и $I_{O_2}^{max} - \sqrt{V}$ (рис. 2) свидетельствует о диффузионном контроле в механизме процесса электровосстановления молекулярного кислорода.



Fig. 2. The dependence of the $I_{O_2}^{max}$ on \sqrt{V} for the electrode with the TEG-75

С течением времени (после 15 циклов, более 40 минут насыщения электролита дикислородом) процесс электровосстановления кислорода выходит из-под диффузионного контроля и протекает по 2-х электронной реакции, что подтверждается данными расчета эффективного числа электронов (n) (таблица), выполненным с использованием уравнения Рэндлса – Шевчика [7-9]: $I_p = 272 n^{3/2} S C_A D_A{}^{1/2} V^{1/2}$,

где I_p – максимальный ток (ток пика), (А); S – поверхность электрода, (см²); С_А – концентрация вещества А, (моль/л); D_A – коэффициент диффузии, (cm^2/c) ; V – скорость сканирования, (B/c).

При расчете были взяты следующие величины [5-6]: S = 0,071 см²; C(O₂) = 1,34·10⁻³ моль/л; $D(O_2) = 2,601 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{c}.$

Таблица

Время насыщения электролита молекулярным кислородом и электрохимические параметры процесса электровосстановления дикислорода

Table. Time of the electrolyte saturation with molecular oxygen and electrochemical parameters of the process of the electroreduction of molecular oxygen

Номер цикла	Время насыщения, мин	$\begin{array}{c}I_{p}^{O_{2}}\cdot10^{5},\\A\end{array}$	n
3	9.5	0.672	0.5±0.2
7	22.2	1.570	0.9±0.2
10	31.6	2.631	1.3±0.2
15	47.6	4.820	1.9±0.2
20	66.7	5.591	2.1±0.2
25	79.3	5.610	2.1±0.2
30	100	5.612	2.1 ± 0.2

Данные (таблица) свидетельствуют о том, что корректный расчет эффективного числа электронов возможен только в условиях установления адсорбционного равновесия для молекул кислорода, находящихся в объеме раствора и на поверхности электрода [4-9].

Вид кривой 2 (рис. 1), свидетельствует, что

процесс электровосстановления дикислорода протекает по последовательному механизму через образование пероксида водорода (на катодном ходе наблюдаются 2 волны - образование пероксида водорода и его дальнейшее электровосстановление).

Анализ данных (рис. 3 и 4) показывает, что наиболее эффективно использование в составе модельного гидрофобизированного электрода ТРГ-75 (выход на постоянное значение величины потенциала полуволны процесса электровосстановления дикислорода ($E_{1/2}^{O_2}$) и значений эффективного числа электронов (n)).







Рис. 4. Зависимость эффективного числа электронов (n) для процесса электровосстановления дикислорода от массы ТРГ (m) Fig. 4. The dependence of electrons effective number (n) for electroreduction process with molecular oxygen on the TEG weight (m)

По результатам электрохимических исследований рассчитано оптимальное количество активной массы на единицу видимой поверхности электрода (мг/см²). Данная величина составила 1063 мг/см².

Таким образом, проведено исследование электрохимических свойств терморасширенного графита в щелочной среде. Полученные результаты открывают перспективу использования исследованного ТРГ в химических источниках тока с

воздушной (кислородной) деполяризацией в качестве альтернативной замены углероду техническому элементному (УТЭ ТУ-14-7-24-80) [5-6].

ЛИТЕРАТУРА

- Фиалков А.С. Углерод. Соединения и композиты на его основе. М.: Аспект Пресс. 1997. 718 с.; Fialkov A.S. Carbon. Compounds and composites on its base. М.: Aspect Press. 1997. 718 p. (in Russian).
- Charlier M.F., Charlier A. // Chem. Phys. Carbon. 1987. V. 20. P. 59-202.
- Юдина Т.Ф., Скурихин А.А., Ершова Т.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 81-83; Yudina T.F., Skurikhin A.A., Ershova T.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 7. P. 81-83 (in Russian).
- Юдина Т.Ф. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 7. С. 103-107; Yudina T.F. // Elektrokhimiya. 2001. V. 37. N 7. P. 103-107 (in Russian).
- 5. Филимонов Д.А., Турчанинова И.В., Базанов М.И., Ефимова С.В., Койфман О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 45-49;

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра аналитической химии

Filimonov D.A., Turchaninova I.V., Bazanov M.I., Efimova S.V., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 12. P. 45-49 (in Russian).

- Филимонов Д.А., Самолетов О.В., Базанов М.И., Семейкин А.С., Петров А.В. // Электрохимическая энергетика. Т. 9. № 2. 2009. С. 91-94;
 Filimonov D.A., Samoletov O.V., Bazanov M.I., Semeikin A.S., Petrov A.V. // Elektrokhimicheskaya Energetika. 2009. V. 9. N 2. P. 91-94 (in Russian).
- Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. М.: Наука. 1984. 253 с.; Tarasevich M.R. Electrochemistry of carbon materials. М.: Nauka. 1984. 253 p. (in Russian).
- Майрановский В.Г. Электрохимия порфиринов М.: Наука. 1987. С. 127-181;
 Maiyranovskiy V.G. Electrochemistry of porphyrins. M: Nauka. 1987. P. 127-181 (in Russian).
- Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. М.: Мир. 1974. 552 с.; Galus Z. Theoretical fundamentals of electrochemical analysis. M.: Mir. 1974. 552 p. (in Russian).

УДК 66.095:661.721

Л.Н. Морозов, К.Е. Котова, А.И. Смирнов, С.И. Уменушкина

ДЕГИДРИРОВАНИЕ МЕТАНОЛА ДО ФОРМАЛЬДЕГИДА НА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ZnO·CuO·K₂O/SiO₂

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

В работе исследованы каталитические свойства нанесенных модельных образцов, содержащих оксиды цинка, меди и калия в реакции дегидрирования метанола для получения формальдегида. Наряду с целевой реакцией, протекает ряд побочных, сопровождающихся зауглераживанием катализатора. Усложнение состава цинксодержащих катализаторов путем введения оксидов меди и калия приводит к улучшению их селективности в отношении целевого продукта.

Ключевые слова: метанол, формальдегид, гетерогенный катализ

При дегидрировании метанола на гетерогенных катализаторах в качестве продуктов рассматриваются метилформиат и формальдегид. Оба эти вещества широко используются далее при получении полимерных материалов, поэтому вопросы исследования механизма этих реакций и подбора катализаторов достаточно подробно освещены в литературе [1]. Метилформиат образуется на медьсодержащих катализаторах в диапазоне температур 200-300 °С, где в качестве промоторов используются щелочные металлы. Для получения формальдегида предложен более широкий круг гетерогенных катализаторов, причем температурный диапазон их работы существенно выше. Для этой цели пригодны катализаторы, содержащие оксиды цинка, титана, натрия, в том числе и нанесенные системы на основе пористого диоксида кремния [2,3], в то же время, их селективность и стабильность кажутся недостаточными для промышленного использования. Дегидрирование метанола до формальдегида констатировано как на определенных гранях монокристаллов меди, так и на модельных медьсодержащих катализаторах, причем имеет место некоторая конкуренция маршрутов образования формальдегида и метилформиата [4-6]. Разложение адсорбированного метанола на оксиде цинка также сопровождается образованием формальдегида, однако температурный диапазон данной реакции существенно выше, чем на медных системах [7]. Медь-цинковая композиция является основой низкотемпературных катализаторов для синтеза метанола и паровой конверсии монооксида углерода. Причем, оксид цинка, наряду с функцией диспергирования, обеспечивает возможность обратимых фазовых переходов медного компонента и резервуара активного водорода в каталитическом процессе [8]. Относительно инертный пористый оксид кремния, включающий небольшие концентрации калия проявляет каталитические свойства при разложении метанола с образованием формальдегида при температурах ~500°С [9]. Таким образом, в реакции дегидрирования метанола можно ожидать синергетического эффекта при введении в состав катализатора данных компонентов. Технически это несложно реализовать в катализаторах нанесенного типа.

В данной работе нанесенные катализаторы готовили путем пропитки мелкой фракции (0.15-0.25 мм) носителя – пористого силикагеля (ШСМ) аммиачно-карбонатными растворами меди, цинка и калия с различной концентрацией и соотношением компонентов. Образцы высушивали при температуре 100 °С и прокаливали при 400 °С. В настоящем сообщении приводятся результаты исследования каталитической активности модельных образцов с постепенным усложнением их состава в ряду: ZnO/SiO₂, ZnO·K₂O/SiO₂, ZnO·CuO·K₂O/SiO₂. Coдержание калия в данных образцах составляло ~3.0 мас.%, а цинка ~4.0 мас.%, тогда как соотношение между медью и цинком изменяли в широких пределах. Определение каталитических свойств образцов проводили в исходной газовой смеси, содержащей ~4.5 об.% СН₃ОН в аргоне, при объемной скорости потока 90000 ч⁻¹. Продуктами, которые фиксировались методами газовой хроматографии и фотоколориметрии, в данной серии экспериментов являлись: формальдегид, водород и диметиловый эфир.

Температуру в реакторе повышали ступенчато от 300 до 500 °C, с интервалом 50 °C. На каждом температурном интервале делали несколько отбор проб, чтобы убедиться в достижении стационарности процесса, так как ранее было установлено, что нанесенные медьсодержащие катализаторы на основе диоксида кремния достаточно долго выходят на стационарное значение активности, что сопровождается изменением их селективности от метилформиата к формальдегиду [6]. Поскольку термостабильность меди в условиях промышленного катализа невысокая, в образцах представляемой серии ее концентрацию делали относительно небольшой, а температурный диапазон измерения активности был расширен до 500 °C.

Как оказалось, на каждой температурной ступени степень конверсии метанола также несколько меняется при выдержке в реакционной среде, что, очевидно, обусловлено процессом формирования активного состояния катализатора (рис.1). Наибольшая общая степень переработки метанола наблюдается на более простом образце ZnO/SiO₂, и здесь же в течение опыта выделяется заметное количество углерода. При этом производительность катализатора по водороду оказывается существенно выше, чем по формальдегиду, тогда как, согласно стехиометрии реакции, они образуются в эквимолярном соотношении:



 $CH_3OH \rightarrow CH_2O + H_2$

(1)

Рис. 1. Зависимости степени конверсии метанола при температуре 400 °C (2-4) и 450 °C (1'-4') от времени опыта на катализаторах: 1- ZnO/SiO₂, 2- ZnO·K₂O/SiO₂, 3- ZnO·CuO·K₂O/SiO₂ (Cu/Zn~0.5), 4- ZnO·CuO·K₂O/SiO₂ (Cu/Zn~0.5)

Fig. 1. The methanol conversion degree at 400 °C (2-4) and 450 °C (1'-4') as a function of running time on catalysts:
1- ZnO/SiO₂, 2- ZnO·K₂O/SiO₂, 3- ZnO·CuO·K₂O/SiO₂

(Cu/Zn~0.05), 4- ZnO·CuO·K₂O/SiO₂ (Cu/Zn~0.5)

Введение в состав катализаторов калия и, далее, меди снижает общую степень конверсии метанола. В то же время, поскольку превращение меанола происходит по нескольким маршрутам, растет их производительность по формальдегиду и уменьшается разница в количествах образующихся формальдегида и водорода (рис. 2,3). Дегидрирование метанола является эндотермической реакцией, поэтому повышение температуры увеличивает равновесную концентрацию формальдегида, однако недостаточная стабильность данных катализаторов пока не позволяет устойчиво работать при более высоких температурах.





 Fig. 2. The products yield as a function of the temperature of the ZnO-K₂O/SiO₂catalysts: 1- formaldehyde, 2- hydrogen, 3- dimethyl ether, 4- methanol conversion degree



Рис. 3. Температурные зависимости производительности катализатора ZnO-CuO-K₂O/SiO₂ (Cu/Zn~0.05): 1– формальдегид, 2– водород, 3- диметиловый эфир, 4– степень конверсии метанола

Fig. 3. The products yield as a function of the temperature of the ZnO-CuO-K₂O/SiO₂catalysts (Cu/Zn~0.05): 1- formaldehyde, 2-hydrogen, 3- dimethyl ether, 4- methanol conversion degree

Степень зауглероживания катализаторов, содержащих калий, существенно снижается, что хорошо заметно даже визуально. При этом также подавляется маршрут образования диметилового эфира путем дегидратации метанола:

$$2CH_3OH \rightarrow CH_3 - O - CH_3 + H_2O \qquad (2)$$

Производительность катализатора, содержащего оксид калия – ZnO·K₂O/SiO₂, по диметиловому эфиру снижается с 1.2 до 0.06 мкмоль/с·г при температуре опыта 450 °C. Данная реакция в разной степени ускоряется рядом кислотных катализаторов, поэтому промотирование соединениями щелочного металла для увеличения основности активной поверхности являлось одной из причин внесения калия в состав катализатора, т.к. диметиловый эфир при получении формальдегида является нежелательным побочным продуктом.

Образование углерода можно описать простым уравнением следующей химической реакции:

$$CH_3OH \rightarrow C + H_2O + H_2 \tag{3}$$

В то же время ее механизм на поверхности катализатора более сложный и включает этапы образования нескольких углеводородных частиц. Так, при разложении метанола на поверхности меди с разной степенью окисления, методами отражательной ИК-спектроскопии обнаружены полимерные углеводороды, которые авторы идентифицировали как полиоксиметилен [10]. В этой связи, процесс формирования медьсодержащих катализаторов в данной реакционной среде следует рассматривать как восстановление оксидных соединений меди и образование поверхностных углеводородов. Причем количество последних может быть достаточно большим, поскольку с увеличением загрузки катализатора время выхода на стационарный режим работы зависит от состава исходной газовой смеси и пропорционально его объему [6].

Избыточное количество водорода может быть также обусловлено протеканием реакции разложения метанола на вещества, являющимися исходными при его синтезе:

$$CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$$
 (4)

Однако высокая степень конверсии метанола не соответствует интегральной селективности катализатора по формальдегиду и избыточному объему водорода, что, по всей видимости, обусловливается длительным нестационарным процессом его формирования, сопровождающимся дополнительным расходованием реагентов. Тем не менее, можно констатировать, что с увеличением содержания меди в катализаторе общая степень переработки метанола уменьшается (рис. 1), а селективность в отношении формальдегида увеличивается. Однако низкая термостабильность медного компонента приводит к снижению производительности катализатора (таблица). Поэтому в данной системе медный компонент можно рассматривать как промотор для оксида цинка, поскольку он вводится в существенно меньшем количестве. В этом случае более высокая активность катализатора сохраняется при высоких температурах (~500 °С).

Таблица

		/F		Каталитические свойства				
N⁰	Тип котопираторо	Химический	Степень	епень Производительность, мкмоль/с.г		Селективность		
Π/Π	тип катализатора	состав, мас.%	конверсии	Формальде-	Водород	Диметиловый	по формальде-	
			метанола, %	гид	водород	эфир	гиду, %	
1	ZnO·K ₂ O/SiO ₂	Zn-4.0	69.0	15.0	194	0.15	46.4	
		K~3.0	07.0	15.0	17.1	0.15	10.1	
2	ZnO·CuO·K ₂ O/SiO ₂	K~3.0 Cu/Zn~0.05	75.0	19.9	21.0	0.13	56.0	
3	ZnO·CuO·K ₂ O/SiO ₂	K~3.0 Cu/Zn~0.5	71.0	15.3	15.6	0.07	61.2	

Каталитические свойства модельных нанесенных образцов при 500 °C *Table*. Catalytic properties of model supported samples at 500 °C

Таким образом, цинксодержащие нанесенные катализаторы на основе пористого силикагеля обеспечивают дегидрирование метанола до формальдегида, однако селективность их невысокая и катализатор в процессе эксплуатации постепенно зауглероживается. Промотирование данной системы оксидами меди и калия улучшает как активность, так и селективность катализатора в отношении целевого продукта. Процесс выхода системы на стационарный режим работы оказывается достаточно длительным, и более глубокое понимание его физической сущности требует дополнительного исследования.

ЛИТЕРАТУРА

- Шелдон Р.А. Химические продукты на основе синтезгаза. М.: Химия. 1987. 248 с.; Sheldon R.A. Chemicals from Synthesis Gas. М.: Khimiya. 1987. 248 p. (in Russian).
- 2. Усачев Н.Я., Круковский И.М., Канаев С.А. // Нефтехимия. 2004. Т. 44. № 6. С. 411-427;

Кафедра технологии неорганических веществ

Usachev N.Ya., Krukovskiy I.M., Kanaev S.A. // Neftekhimiya. 2004. V. 44. N 6. P. 411-427 (in Russian).

- Music A., Batista J., Levec J. // Appl.Catalysis. 1997. V. 165. N 1. P. 115-131.
- Chen A.K., Masel R. // Surf. Science. 1995. V. 343. N 1. P. 17-23.
- 5. **Zhang R., Sun Y., Peng S.** // Fuel. 2002. V. 81. N 11. P. 1619-1624.
- Морозов Л.Н., Махонько С.В., Павличенко П.С., Попов М.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. N 1. С. 56-58;
 Morozov L.N., Makhon'ko S.V., Pavlichenko P.S., Popov M.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 1. P. 56-58 (in Russian).
- Chan L., Griffin J.L. // Surf. Science. 1985. V. 155. N 3. P. 400-412.
- Юрьева Т.М., Плясова Л.М., Кригер Т.А., Макарова О.В. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36. № 5. С. 769-773; Yurieva T.M., Plyasova L.M., Kriger T.A., Makarova O.V. // Kinetika i Kataliz. 1995, V. 36. N 5. P. 769-773 (in Russian).
- Matsumura Y., Hashimoto K., Yoshida S. // J. Catalysis. 1986. V. 100. N 3. P. 392-400.
- Sakata Y., Domen K., Maruya K., Orishi T. // Appl. Surf. Science. 1989. V. 35. N 3. P. 363-370.

А.В. Твардовский*, В.В. Набиулин*, А.А. Фомкин

КИНЕТИКА АДСОРБЦИОННОЙ ДЕФОРМАЦИИ ГРАНУЛИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МИКРОПОРИСТОГО АДСОРБЕНТА ПРИ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ ИЗ ПОТОКА ГАЗА-НОСИТЕЛЯ

(*Тверской государственный технический университет, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН) e-mail: tvardovskiy@tstu.tver.ru

Впервые исследована волновая сорбострикция микропористого углеродного адсорбента AP-В при адсорбции н-гексана, н-нонана и четыреххлористого углерода из потока газа-носителя азота в интервале температур 373-473 К.

Ключевые слова: адсорбция, адсорбент, адсорбционная деформация адсорбентов, дилатометрический метод измерения относительной линейной адсорбционной деформации, кинетика адсорбционной деформации

ВВЕДЕНИЕ

При решении прикладных задач представляет интерес процесс поглощения газов и паров из потока малосорбирующегося газа-носителя неподвижным слоем адсорбента в динамическом режиме, который является типичным процессом, например, для рекуперации органических растворителей. При протекании через микропористый адсорбент смеси газов избирательность адсорбции компонентов и различие их коэффициентов внутренней диффузии (в порах адсорбента) приводит к возникновению волн адсорбционной деформации. В работе получены данные по изменению линейных размеров адсорбента при физической адсорбции различных адсорбтивов. В литературе данное явление обозначают понятием адсорбционная деформация [1-3] или адсорбционно-стимулированная деформация [4].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования выбран адсорбент АР-В, изготовленный из каменноугольной пыли и смолы методом парогазовой активации [5] – типичный представитель класса рекуперационных активных углей, широко применяемых в промышленности для улавливания паров органических растворителей с последующей их десорбцией и возвратом растворителей в технологический процесс. Структурно-энергетические характеристики адсорбента АР-В: удельный объем микропор $W_o = 0.26$ см³/г, характеристическую энергию адсорбции Е_о=15.8 кДж/моль, эффективную полуширину микропор $x_o=0.76$ нм определяли по изотерме адсорбции паров бензола при температуре 293 К с помощью расчетного аппарата теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ) [6].

Исследование кинетики адсорбционной деформации микропористого углеродного адсорбента АР-В при адсорбции нормальных углеводородов и их смесей из потока газа-носителя азота проводилось на установке, разработанной в ИФХЭ РАН [7,8]. Перед началом измерений адсорбент в виде столбика длиной 183 мм, составленного из пришлифованных торцами цилиндрических гранул диаметром 3.4 мм, помещали в поток газаносителя с расходом 2 см³/с при температуре 523 К. Далее адсорбент выдерживали при температуре опыта при постоянном расходе газа-носителя 2 см³/с до постоянной величины механического напряжения адсорбента. Вещество или смесь углеводородов вводили в испаритель, где при температуре испарителя 473 К вещество испарялось и уносилось потоком газа-носителя в проточный дилатометр с адсорбентом. При попадании в адсорбент смеси газа-носителя и анализируемого вещества адсорбент деформировался. Деформация сорбента с помощью индуктивного преобразователя регистрировалась на персональном компьютере с интервалом в одну секунду.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1,2 представлены зависимости величин относительной линейной адсорбционной деформации адсорбента от времени при адсорбции CCl₄ из потока газа-носителя азота.

Из рис. 1,2 следует, что величина изменения линейного размера гранулы адсорбента при постоянном расходе газа-носителя зависит от концентрации компонента и температуры. Это согласуется с данными, полученными в равновесных условиях [9]. Отсутствие области контракции на изотермах в неравновесных условиях, вероятно, обусловлено различными начальными условиями эксперимента. В равновесных условиях адсорбент находится в вакууме и адсорбция первых молекул адсорбата приводит к резкому изменению поверхностного натяжения и, соответственно, более резкой реакции адсорбента.



Рис. 1. Изотермы относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента АР-В при адсорбции ССІ₄ при количестве вводимого вещества в испаритель 0.4 мл и расходе газа-носителя азота 2 см³/с при температурах, К: 1-373; 2-398; 3-438; 4-473

Fig. 1. Isotherms of relative linear adsorption deformation of carbon adsorbent AR-V under adsorption of CCl_4 at the amount of introdiced substance in an evaporator of 0.4 ml and the flow of the carrier-gas (nitrogen) of 2 cm³/s at temperatures, K: 1-373; 2-398; 3-438; 4-473



Рис. 2. Изотермы относительной линейной адсорбционной деформации углеродного адсорбента АР-В при адсорбции CCl₄ при температуре 453 К и расходе газа-носителя азота 2 см³/с для количества вводимого вещества в испаритель, мл: 1-0.4; 2 – 0.25; 3 – 0.125

Fig. 2. Isotherms of relative linear adsorption deformation of carbon adsorbent AR-V under adsorption of CCl₄ at the temperature 453 K and flow of the carrier gas (nitrogen) of 2 cm³/s for the amount of introduced substance in an evaporator, ml: 1-0.4; 2 – 0.25; 3 – 0.125

В динамических условиях адсорбент находится в потоке газа-носителя, при этом часть свободной поверхностной энергии адсорбента скомпенсирована молекулами газа-носителя и система находится при избыточном давлении порядка 2 атм. Таким образом, конкурирующая адсорбция молекул газа-носителя и адсорбата приводит к расширению адсорбента в динамических условиях. Из совместного рассмотрения изотерм относительной линейной адсорбционной деформации для различных адсорбатов следует, что время деформационного отклика (ВДО) для каждого вещества разное при одинаковых объеме вводимого вещества и температуре, что обусловлено разницей коэффициентов диффузии молекул адсорбата в пористой структуре адсорбента. При подборе веществ с различными ВДО можно наблюдать волны адсорбционной деформации (рис. 3).

Анализ показал, что ВДО, соответствующие максимуму деформации, при адсорбции смеси коррелируют с ВДО индивидуальных компонентов: левый соответствует *н*-гексану, правый – *н*-нонану. Величины максимумов деформации индивидуальных веществ выше на 10-20%, чем в смеси при одинаковых объемах вводимых веществ.



деформации углеродного адсорбента АР-В при адсорбции бинарной смеси *н*-гексана/*н*-нонана (50:50 – объемные) из потока газа- носителя азота при расходе 2 см³/с. Кривые соответствуют количеству вводимой жидкой смеси 0,25 мл при температурах опытов, К: 1-438; 2 - 453; 3 – 473

Fig. 3. Isotherms of relative linear adsorption deformation of carbon adsorbent AR-V under adsorption of binary mixture of *n*-hexane-*n*-nonane (50:50 on volume) from flow of carrier-gas (nitrogen) at flow of 2 cm³/s. Curves correspond to amount of introduced liquid mixture of 0.25 ml at temperatures, K of : 1-438; 2-453; 3-473

выводы

Учет деформации адсорбентов при адсорбции позволит построить строгую теорию, корректно описывающую процессы, протекающие на поверхности и в объеме сопредельных фаз, а также может служить фактором сокращения скорости старения адсорбентов, что особенно важно при короткоцикловых режимах адсорбции и десорбции.

ЛИТЕРАТУРА

 Фомкин А.А., Пулин А.Л. // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 2. С. 336-338;
 Fomkin А.А., Pulin А.L. // Izv. RAN. Ser. Khim. 1996. N 2. P. 336-338 (in Russian).

- Красильникова О.К., Сарылова М.Е., Фалко Л.А. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1992. № 1. С. 23-28; Krasilnikova O.K., Sarylova M.E., Falko L.A. // Izv. RAN. Ser. Khim. 1992. N 1. Р. 23-28 (in Russian).
- 3. **Tvardovskiy A.V.** Sorbent Deformation. Amsterdam, Boston, London etc.: Academic Press. 2006. 286 p.
- Школин А.В., Фомкин А.А. // Коллоид. журн. 2009. Т. 71. № 1. С. 116-121;
 Shkolin A.V., Fomkin А.А. // Kolloid. Zhurn. 2009. V. 71.

Shkolin A.V., Fomkin A.A. // Kolloid. Zhurn. 2009. V. /1. N 1. P. 116-121 (in Russian).

- Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия. 2000. 352 с.; Mukhin V.M., Tarasov A.V., Klushin V.N. Active carbons of Russia. M.: Metallurgiya. 2000. 352 p. (in Russian).
- Дубинин М.М. Адсорбция и пористость. М.: ВАХЗ. 1972. 127 с.;
 Dubinin M.M. Adsorption and porosity. М.: VAKhZ. 1972.

Dubinin M.M. Adsorption and porosity. M.: VAKnZ. 1972. 127 p. (in Russian).

Кафедра общей физики

 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).

8. Фомкин А.А., Школин А.В. // ДАН. 2008. Т. 423. № 1. С. 80-84;

Fomkin A.A., Shkolin A.V. // DAN. 2008. V. 423. N 1. P. 80-84 (in Russian).

 Набиулин В.В., Фомкин А.А., Твардовский А.В. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2012. Т. 48. № 4. С. 333-336; Nabiulin V.V., Fomkin A.A., Tvardovskiy A.V. // Fiziko-

Nabiulin V.V., Fomkin A.A., Ivardovskiy A.V. // Fizikokhimiya Poverkhnosti i Zashchita Materialov. 2012. V. 48. N 4. P. 333-336 (in Russian).

УДК 665.766.2:547.431.2

М.Г. Велиев, С.А. Мустафаев, Н.А. Мамедова, А.Г. Шахмамедова, Н.К. Ниязова

СИНТЕЗ ПРЕДЕЛЬНЫХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ ЭФИРОВ НЕФТЯНЫХ НАФТЕНОВЫХ КИСЛОТ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ СВОЙСТВ

(Азербайджанская государственная нефтяная академия) e-mail: mveliyev@mail.ru

Были представлены результаты систематических исследований получения предельных и непредельных моно- и бис-эфиров нефтяных нафтеновых кислот. Показаны возможности синтеза с высокими выходами моно-эфиров нефтяных нафтеновых кислот взаимодействием нафтената нефтяных нафтеновых кислот (щелочные отходы) с 1,4бутан- и 14-бутиндиолами в условиях межфазного катализа в присутствии триэтилбензиламмонийхлорида. Полученные эфиры нефтяных нафтеновых кислот подвергались различным химическим превращениям – с образованием функциональнозамещенных производных, которые обладают антимикробными и модифицирующими свойствами.

Ключевые слова: нафтеновая кислота, хлорангидриды, глицидиловые эфиры, бутиндиол, триэтилбензиламмонийхлорид, оксирановое кольцо, перевинилирование

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что нефтяные нафтеновые кислоты и их производные используются в качестве антикоррозионных добавок к смазкам, пластификаторов и модификаторов к полимерным материалам, ингибиторов кислотной коррозии, компонентов лаков и т.д., которые свидетельствуют о широких возможностях этих кислородсодержащих соединений, выделенных из дистиллятов первичной переработки нефти и открывают большие перспективы получения на их основе новых реакционноспособных функциональнозамещенных соединений [1-5]. Следует отметить, что создание новых реакционноспособных и функциональнозамещенных веществ заданной структуры на базе доступного и дешевого сырья (отходов переработки нефти), способных легко вступать в различные химические превращения с получением новых продуктов с необходимыми комплексными свойствами, являются актуальными. В экологическом плане исследования в этом направлении также можно считать актуальными [6-9].

В свете вышеизложенных, продолжая исследования в этом направлении [10-12] в данной работе были разработаны методы синтеза предельных и непредельных сложных эфиров нефтяных нафтеновых кислот, содержащие различные функциональные группы, а также изучение их химических превращений, антимикробных и модифицирующие свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры изученных соединений сняты на спектрометре UR-20 в диапазоне 400-3600 см⁻¹ в тонком слое. Спектры ПМР записаны на спектрометре Tesla BS-487 в растворе CCl₄, рабочая частота 80 МГц, внутренний стандарт – гексаметилдисилоксан. Ход реакции полученных соединений контролировался методом TCX на пластинках Silufol UV-366, элюент-пентан. Оптическая плотность жидкой фазы измерялась на приборе «Spekol-10» при l=1 см, λ =364 нм. Физико-химические свойства синтезированных соединений приводятся в табл. 1–4.

Таблица 1 Физико-химические свойства щелочных отходов Table 1. Physical and chemical properties of alkaline wastes

Tuble 1. 1 Hystein and chemical properties of a	Runne wastes
Показатели	Содержание
1	2
Содержание органической части в щелочных отходах, % (мас.)	20,2
Кислотное число органической части, мг КОН/г	200,4
Содержание нафтеновых кислот в щелочных отходах, % (мас.)	16,6
Кислотное число чистых нафтеновых ки- слот, мг КОН/г	232,7
Содержание неомыляемых в щелочных отходах, % (мас.)	2,4
Содержание нафтеновых кислот в органи- ческой части, % (мас.)	86,1
Содержание неомыляемых в органической части, % (мас.)	13,9
Молекулярная масса нафтеновых кислот	240,7
Содержание NaOH, % (мас.):	
свободный	0,45
связанный	2,90
Общая щелочность, % (мас.)	3,35

Сырьем данных исследований служили щелочные отходы от очистки керосино-газойлевых фракций, хлорангидриды и натриевые соли (щелочные отходы), 1,4-бутан- и 1,4-бутиндиолы. Щелочные отходы предварительно очищались от нейтральных углеводородов и фенолов, физикохимические свойства которых приведены в табл. 1. Физико-химические свойства очищенных

нефтяных нафтеновых кислот приведены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-химические свойства очищенных нефтяных нафтеновых кислот

Table 2. Physical and chemical properties of purified oil naphthene acids

Плотность, ρ_4^{20} , кг/м ³	953,7
Коэффициент преломления, n_d^{20}	1,4663
Содержание чистых нафтеновых кислот, % (мас.)	99,8
Кислотное число, мг КОН/г	235,7
Молекулярная масса	237,7
Йодное число, мг йода на 100 г прод.	2,9
Вязкость, мм ² /с	
при 50 °С,	v ₅₀ =27,08
при 100 °C,	<i>v</i> ₁₀₀ =4,17

В качестве исходного сырья использовали хлорангидриды нефтяных нафтеновых кислот, которые были синтезированы по известной методике [6,13], взаимодействием нефтяных нафтеновых кислот с треххлористым фосфором, физикохимические свойства которых даны в табл. 3.

Таблица З

Физико-химические свойства хлорангидридов нефтяных нафтеновых кислот

Table 3. Physical and chemical properties of the chloranhydride of oil naphthenic acids

Пределы выкипания, °С/кПа	80-160
Выход, % (мас.)	90,3
Плотность ρ_4^{20} , кг/м ³	1006,3
Коэффициент преломления, n_d^{20}	1,4543
Содержание хлора, % (мас.)	12,6
Молекулярная масса	273,7

Предельные и непредельные эфиры нефтяных нафтеновых кислот (ННК) и их производных (I-XV) получены следующими методиками, физико-химические свойства которых приведены в табл. 4.

Синтез моно- и бис- эфиров (I-IV) ацилированием хлорангидридов ННК с бутан- и бутиндиолами. Ацилирование проводилось в трехгорловой колбе, снабженной механической мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой. В реакционную колбу помещали соответствующие количества спирта и растворителя, и через капельную воронку по каплям подавали хлорангидриды кислот. Избыток хлорангидридов необходим для более полного протекания ацилирования. Начало реакции определяли по бурному выделению хлористого водорода. После прекращения выделения хлористого водорода реакционную смесь нагревали еще 15-20 мин. По окончании реакции реакционную смесь промывали сначала водой, а затем слабым раствором карбоната натрия и еще раз водой, высушивали над хлористым кальцием и дважды перегоняли под вакуумом. Получены соединения (I-IV) с выходами 65-70 % (мас.).

Синтез моногликолевых эфиров (I, III) взаимодействием нафтената натрия с бутан- и бутин- диолами. Взаимодействие нафтенатов натрия (щелочных отходов) с двухатомными спиртами в условиях межфазного катализа триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ). Количество двухатомных спиртов, взятое для реакции, составляло примерно в 2,5 раза больше стехиометрического, так как, кроме реагирующего компонента они выполняли и роль растворителя. Результаты проведенных опытов показали, что максимальные выходы целевых эфиров достигаются при 80-100 °C. продолжительность реакции 6-8 ч, количество катализатора 15-20 % от реакционной массы и концентрации водного раствора нафтенатов натрия 60 %. После отстаивания реакционную массу отделяли от катализатора декантацией. Катализатор промывали растворителем, фильтрат соединяли с соединенной массой, затем отделяли водный слой. Полученный раствор эфиров промывали водой до нейтральной реакции, осушали хлористым кальцием, растворитель удаляли, остаток подвергали перегонке в вакууме и получали (I, III) с выходами 80-90 % (мас.).

Синтез карбоновых кислот (V, VI) окислением моно- эфиров 1,4-бутан- и 1,4- бутиндиол (I, III). В трехгорловую колбу поместили 0,005 моль моно-эфира 1,4-бутан и 1,4-бутиндиола (I, III) и 20 мл ацетона, затем при перемешивании постепенно прибавляли окислительную смесь, состоящую из 15 г хромового ангидрида, 8,5 г концентрированной серной кислоты и 20 мл воды. Температуру реакционной смеси поддерживали 35-40 °C. Содержимое колбы перемешивали еще 7 ч при комнатной температуре, затем разбавляли водой, экстрагировали эфиром и высушивали над прокаленным сульфатом магния. После отгонки эфира остаток перегоняли в вакууме, при этом выделено 75,6 % (V) и 80,3 % (VI).

Синтез виниловых эфиров карбоновых кислот нафтенового ряда (VII, VIII). В колбу поместили 0,05 моль монокарбоновой кислоты нафтенового ряда (V, VI), смесь катализаторов (1,6 г уксуснокислой ртути и 0,7 г эфирата трехфтористого бора) при перемешивании, добавили 0,2 моль винилацетата и перемешивали в течение 30 ч. После вакуумной перегонки выделены виниловые эфиры (VII, VIII) с выходами 65-80 % (мас.).

Синтез глицидиловых эфиров взаимодействием бутиноксиэфира ННК с эпихлоргидрином (IX, X). К 0,15 моль бутил(бутин)оксиэфира ННК (I, III), содержащего 0.2 мл эфирата трехфтористого бора, при перемешивании и охлаждении (0-5 °C) прибавляли 0,065 моль этилхлоргидрина. Реакционную смесь перемешивали 5 ч при 22-25 °C. Затем удаляли из реакционной смеси легкокипящие вещества и остаток по каплям вводили в колбу, содержащую раствор диэтилового эфира и 25 г тонкоизмельченного едкого калия. После подачи остатка реакционную смесь перемешивали еще 5 ч при 13-15 °С. После обработки растворитель удалили и продукт перегоняли в вакууме, выделили вещества (IX, X) с выходами 75-80 % (мас.).

Синтез аминоспиртов нафтенового ряда (XI, XII). Смесь 0,012 моль соединений (IX, X) и 0,036 моль диэтиламина перемешивали в присутствии 2 мл воды в течение 12 ч при 50 °С, а затем экстрагировали эфиром и сушили поташом. После отгонки растворителя вакуумной разгонкой выделяли 80 % вещества (XI, XII).

Таблица 4

Физико-химические свойства синтезированных эфиров ННК (I-XV)

Table 4. Physical and chemical properties of the synthesized esters of oil naphthene acids

Номер соеди- нения	Пределы выкипания при (0,4- 0,5) кПа	n_{d}^{20}	$\rho_4^{\ 20}, \kappa r/m^3$	T_{aacr} °C	К.ч., мг КОН/г	Эфирное число	Вязкость, v _{50°C,} мm ² /c
1	2	3	4	5	6	7	8
Ι	180-200	1,4740	998,2	-57	2,80	310,6	15,6
II	145-170	1,4803	896,6	-55	0,90	166,7	-
III	200-220	1,4795	100,10	-52	3,05	345,4	16,03
IV	180-210	1,4837	928,7	-38	2,10	220,6	-
V	195-210	1,4790	999,5	-58	2,95	320,4	-
VI	155-190	1,4810	907,9	-48	1,07	195,7	-
VII	139-145	1,4850	1069,5	-	0,25	-	23,3
VIII	165-188	1,4825	981,0	-58	0,19	-	-
IX	170-195	1,4898	121,8	-24	0,18	-	45,5
Х	110-120	1,5616	988,9	-28,5	0,17	-	6,0
XI	115-122	1,4919	996,7	-22	0,22	-	5,2
XII	120-140	1,5110	1020,5	-29	0,22	-	4,6
XIII	180-205	1,4895	1025,5	-18	-	-	-
XIV	200-220	1,5010	1237,3	-13	-	-	-
XV	120-130	1,5100	1021,2	-	0,15	-	4,2

Синтез диоксалана нафтенового ряда (XIII, XIV). К смеси 0,14 моль ацетона, содержащего 0,2 мл эфирата трехфтористого бора, добавляли 0,01 моль соединения (IX, X). При этом наблюдалось небольшое повышение температуры. После суточного стояния реакционную смесь тщательно обрабатывали насыщенным водным раствором поташа, отделяли органический слой, сушили над MgSO₄ и разгонкой в вакууме выделяли 70-75 % (мас.) вещества (XIII, XIV).

Синтез кремнийпроизводного нафтенового ряда (XV). В реакционную колбу загружали 0,05 моль эфира нафтеновой кислоты аллилового ряда, 25 мл бензола, 0,2 катализатора 0,1 Н раствора H₂PtCl₆ в изопропиловом спирте и добавляли 0,05 моль метилдиэтилгидрид силана, нагревали в течение 10 ч при 80-85 °C и оставляли на ночь. После отгонки растворителя остаток перегоняли в вакууме. Выход эфира составляет 75,8% (мас.) (XV).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Получение предельных и непредельных моно- и бис- эфиров нефтяных нафтеновых кислот на основе реакции ацилирования хлорангидридов последних с бутандиолом и бутиндиолом проводилось при различных условиях. Установлено, что при мольном соотношении хлорангидрид:диол: :триэтиламин (1:1:2), при температуре 40-60 °С и продолжительности реакции 90-120 минут образуются моно- эфиры (I и III) с выходами 65-75 % (масс.), а при соотношении хлорангидрид:диол: :триэтиламин (2,5:1:2) образуются бис- аддукты (II, IV), с выходами 70-80 % (мас.).



где R – нафтеновый радикал, $R' = -(CH_2)_4 - (I, III), -CH_2C \equiv CCH_2 - (II, IV)$

Выявлено, что при взаимодействии 1,4бутандиола и 1,4-бутиндиола с хлорангидридами нефтяных нафтеновых кислот для подавления побочных реакций ацилирования, реакция проводилась в присутствии триэтиламина в среде растворителя – бензола (30% от реакционного объема).

Моно- эфиры нефтяных нафтеновых кислот 1,4-бутан- и 1,4-бутиндиола были также получены взаимодействием нафтенатов натрия с соответствующими диолами в условиях межфазного катализа в присутствии триэтилбензиламмонийхлорида (ТЭБАХ).

 $RCOONa + HOR'OH → RCOOR'OH (I, III), где R – нафтеновый радикал, <math>R' = -(CH_2)_4 - (I), -CH_2C = CCH_2 - (III)$

Исследования показали, что полученные моно- эфиры 1,4-бутандиола (I) и 1,4-бутиндиола (III) окисляются в присутствии окислительной смеси, состоящей из хромового ангидрида и серной кислоты, с образованием соответствующих кислот с выходами 80-90 % (мас.) по схеме:

$$R - COOR'CH_2OH \xrightarrow{GrO_3 / H_2SO_4} RCOOR'COOH$$

где R – нафтеновый радикал, $R' = -(CH_2)_3 - (V), -CH_2C \equiv C - (VI)$

Полученные монокарбоновые кислоты нафтенового ряда (V, VI), по разработанной нами ранее методике [11,14], взаимодействуют с винилацетатом в присутствии ацетата ртути и трехфтористого бора, на основе реакции перевинилирования образуют виниловые эфиры соответствующей кислоты (VII, VIII) с выходами 65-80 % (мас.).

RCOOR'COOH + CH₃COOCH = CH₂
$$\xrightarrow{BF_3 \cdot O(C_2H_3)_2}$$

(V, VI)
·RCOOR'COOCH = CH₂ + CH₃COOH
(VII, VIII)

где R – нафтеновый радикал, $R' = -(CH_2)_3 - (VII), -CH_2C = C - (VIII)$

В ИК спектрах синтезированных продуктов (VII, VIII) имеются интенсивные полосы поглощения в области 1725-1700 см⁻¹, характерные для С=О связи сложноэфирной группы, а также полоса поглощения в области 1640 см⁻¹, характерные для валентных колебаний двойной связи винильной группы. В ИК спектре (VIII) имеются также полосы поглощения в области 2230-2240 см⁻¹, характерные для тройной связи.

Были осуществлены некоторые химические превращения глицидиловых эфиров ННК по оксирановому кольцу с образованием новых производных. Глицидиловые эфиры ННК были получены взаимодействием бутилоксиэфира ННК с эпихлоргидрином в присутствии BF₃(C₂H₅)₂ с дальнейшим дегидрохлорированием полученного хлоргидрина в присутствии щелочи по схеме:

$$R - COOR'OH + CH_2 - CH - CH_2CI \xrightarrow{BF_3 \cdot O(C_2H_3)_2} O$$

$$(I-IH) \xrightarrow{O} R - COOR'OCH_2 - CH - CH_2CI \xrightarrow{KO} -HCI$$

$$R - COOR'OCH_2 - CH - CH_2$$

$$(IX, X) \xrightarrow{O} O$$

где R – нафтеновый радикал, $R' = -(CH_2)_{4-}$ (IX), – $CH_2C \equiv CCH_2-$ (X).

Строение полученного глицидилового эфира (IX) также подтверждено данными ИК и ПМР-спектрами. В ИК спектрах имеются интенсивные полосы поглощения 3050, 1255, 910 и 860 см⁻¹, характерные для эпоксидной группы. В ПМР спектрах имеются при δ 4,45-4,65 м.д. (2H, -OCH₂-) и при 2,20-3,00 м.д. (м), относящиеся к протону эпоксидного фрагмента (3H, —^{CH-CH2}).

Полученный глицидиловый эфир ННК взаимодействует с диэтиламином в присутствии воды и раскрытием оксиранового кольца. В результате образуется соответствующий аминоспирт (XI, XII) с выходом 80 % (мас.).

$$R - COOR'OCH_2 - CH - CH_2 - HN(C_2H_5)_2 \rightarrow O$$

$$(IX, X)$$

$$\rightarrow R - COOR'OCH_2CHCH_2N$$

$$| OH$$

$$OH$$

где R – нафтеновый радикал, $R' = -(CH_2)_4 - (XI), -CH_2C \equiv CCH_2 - (XII).$

В ПМР спектрах наблюдаются сигналы, относящиеся к протонам 2,29-2,33 м.д. (м) [2H, =N-CH₂-CH₃].

Также, на основе глицидилового эфира ННК (IX) получены производные 1,3-диоксалана (XI) взаимодействием ацетона на вышеописанный глицедиловый эфир (IX) в присутствии эфирата трехфтористого бора с образованием целевого продукта с выходом 70 % (мас.) по схеме:

$$R - COOR'OCH_2 - CH - CH_2 + CH_3 - C - CH_3 \xrightarrow{BF_3 \cdot O(C_2H_5)_2} (IX, X)$$

$$\rightarrow R - COOR'OCH_2 - CH - CH_2 (XII, XIV) \xrightarrow{O} (CH_3 - C - CH_3)$$

где R – нафтеновый радикал, $R' = -(CH_2)_{4^-}$ (XIII), $-CH_2C \equiv CCH_2 - (XIV)$.

Показано, что гидросилилирование винилового эфира ННК протекает в присутствии катализатора платинахлористоводородной кислоты в среде абсолютного бензола при 80-85 °C с образованием кремнийсодержащего эфира ННК с выходом 75,8 % (мас.) по схеме:

где R – нафтеновый радикал.

Строение полученных продуктов подтверждено ИК-спектральным анализом и данными ПМР. В ИК спектре (XII) обнаружены полосы поглощения в области 1160 см⁻¹, характерные для валентных колебаний С-О связи, исчезли полосы поглощения в области 2130 и 3300 см⁻¹, характерные для винильной группы. Также присутствуют полосы поглощения симметрических деформационных колебаний связи Si – C при 1240-1260 см⁻¹. В ПМР спектрах сигналы при δ 4,45 и δ 1,35 м.д. характерны для –OCH₂ и C(C₂H₅)₂ групп соответственно.

Были изучены антимикробные свойства синтезированных сложных эфиров (I-XV), испытания которых проводили методом серийных разведений. Испытуемые вещества брали в виде 1%-ного спиртового раствора.

В качестве тест-культур брали грамположительный (золотистый стафилококк), грамотрицательные (кишечная палочка, синегнойная палочка) и дрожжеподобный гриб рода кандида. В качестве питательной среды использовали МПА pH 7.2-7.4, а для кандида – среда Сабуро.

Микробная нагрузка во всех испытаниях составляла 1 млрд. микробных тел на 1 мл., в каждую пробирку добавляли по одной капле. Высевы проводились через каждые 10, 20, 30, 60 минут воздействия. Для сравнительного изучения активности изучаемых препаратов в качестве контроля брали известные препараты (этиловый спирт, риванол, фурацилин, нитрофунгин).

В результате испытаний была выявлена антимикробная активность испытуемых веществ (IX-XII) (табл. 5).

В отношении *St. aurus* препараты IX и XII обладали наибольшим бактерицидным действием в разведении 1:400 через 30 мин, в разведении 1:800 – через 60 мин воздействия. На *E-coli* наиболее активным оказалось соединение XI в разведении 1:400 через 20, 30, 60 мин воздействия. В отношении *Ps. aerus* наиболее сильным бактерицидным действием обладало соединение X в разведении 1:400 через 20, 30, 60 мин воздействия. В отношении *I*:400 через 20, 30, 60 мин воздействия. В отношении *I*:400 через 20, 30, 60 мин воздействия. В отношении *I*:400 через 20, 30, 60 мин воздействия. В отношении *Candida* наиболее активным было соединение XI в разведении 1:400 через 20, 30, 60 мин воздействия.

Полученные результаты позволяют сделать выводы, что названные вещества проявляют антимикробную активность, которая не уступает активности антимикробных препаратов. Это позволяет рекомендовать данные препараты для экспериментального испытания в качестве антисептика.

Полученные эфиры ННК (I-IV, VII-X) были испытаны в качестве модификаторов для эпоксидной смолы (ЭД-20). Установлено, что при введении вышеуказанных эфиров в качестве модификаторов 20-30 % мас. в состав смолы, отверждаемой малеиновым ангидридом с активной двойной и тройной связями сложноэфирной и эпоксидной группы, протекает их сшивка с модификаторами. Отверждение проводили при 90±5 °С в течение 6 ч в присутствии перекиси бензоила и диметиланилина. Выявлено, что наиболее эффективными модифицирующими свойствами обладают непредельные эфиры ННК (VII, VIII, X), которые приводят к значительному возрастанию предела прочности 590-620 кг/см² (59,0-62,0 МПА). Следует отметить, что предел прочности немодифицированных эпоксидных смол составляет 36 МПА, что согласуются с литературными данными [13].

Таблица 5

Антимикробная активность веществ (IX-XII)
Table 5. Antimicrobe activity of substances (IX-XII)

E-coli						
NG	10 мин	20 мин	30 мин	60 мин		
л⁰ прооы	1:100;1:200;1:400;1:800;1:1600	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5		
IX	+ + +	+ + +	+ + +	+ + +		
Х	+ + +	+ + +	+ + +	+ + +		
XI	+ + +	± + +	+ +	+ +		
XII	+ + +	+ + +	+ + +	+ + +		
спирт. контрол	+ + +	+ + +	+ + +	+ + +		
	St. auru	S				
	1:100;1:200;1:400;1:800;1:1600	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5		
IX	+ + +	±+ +	+ +	+ +		
Х	- + + + +	+ + +	± + +	±+ +		
XI	± + +	+ +	+ +	± +		
XII	- + + + +	+ + +	± +	+		
спирт. контрол	- + + + +	+ + +	+ + +	+ ++		
Ps aerus						
	1:100;1:200;1:400;1:800;1:1600	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5		
IX	+ + +	+ + +	+ + +	+ + +		
Х	+ + +	+ +	+ +	+ +		
XI	+ + +	+ + +	- +±+ +	± + +		
XII	- + + + +	- + + + +	+ + +	+ + +		
спирт. контрол	+ + +	+ + +	+ + +	+ + +		
	Candida	a				
	1:100;1:200;1:400;1:800;1:1600	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5	1 2 3 4 5		
IX	+ + +	+ + +	+ + +	+ + +		
X	+ + +	+ + +	+ + +	+ + +		
XI	+ + +	+ +	+ +	+ +		
XII	+ + +	+ + +	+ + +	+ + +		
спирт. контрол	+ + +	+ + +	+ + +	+ + +		

ЛИТЕРАТУРА

 Наметкин Н.С., Егорова Г.М., Хамаев В.Х. Нафтеновые кислоты и продукты их химической переработки. М. 1982. 184 с.;

Nametkin N.S., Egorova G.M., Khamaev V.Kh. Naphtene acids and products of its chemical processing. M. 1982. 184 p. (in Russian).

- Ниязов А.Н., Ораздурдыева Г., Вахабова Х.Д. Эфиры нафтеновых кислот. Ашхабад: Ылым. 1982. 124 с.; Niyazov A.N., Orazdurdyeva G., Vakhabova Kh.O. Esters of naphtene acids. Ashkhabad. Ylym. 1982. 124 p. (in Russian).
- Мамедова Т.А., Талыбов А.Г., Велиев Х.Р., Абдуллаева Н.Р., Аскерова Э.Н., Аббасов В.М. // Нефтехимия. 2011. Т. 51. № 3. С. 233-236; Mamedova T.A., Talybov A.Q., Veliev Kh.R., Abdullaeva N.R., Askerova E.N, Abbasov V.M. // Neftekhimiya. 2011. V. 51. N 3. P. 233-236 (in Russian).
- Мустафаев С.А.. Нафтеновые кислоты азербайджанских нефтей и их производные – получение, свойства и применение. Автореф. Дис. ... д.х.н. ИНХП АН Азербайджана. Баку. 2007. 39 с.;

Mustafaev S.A. Naphten acids of Azerbaijan oils and its derivatives- production, properties and use. Extended abstract of doctor dissertation for Chemical Science. Institute of oil chemical processes of Academy Sience of Azerbaijan. Baku. 2007. 39 p.

- Велиев М.Г., Мамедова Н.А., Мустафаев С.А. // Изв. вузов. Нефть и газ. 1999. № 3-4. С. 42-47; Veliev M.G., Mamedova N.A., Mustafaev S.A. // Izv. VU-Zov. Neft i Gas. 1999. N 3-4. P. 42-47 (in Russian).
- Mustafayev S.A., Veliyev M.G., Mamedova N.A. // IV Baku International Congress of Energy ecology economy. Baku. 1997. P. 50-55.
- Мустафаев С.А., Велиев М.Г., Мамедова Н.А. // Экоэнергетика. Баку. 2005. № 2. С. 31-33;
 Mustafaev S.A., Veliev M.G., Mamedova N.A. // Ekoenergetika. Baki. 2005. N 2. Р. 31-33 (in Russian).
 Велиев М.Г., Шатирова М.И., Аскеров О.В., Гахра-
- велиев М.Г., Шатирова М.И., Аскеров О.Б., Гахраманов Р.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 1. С. 59-62;
 Veliev M.G., Shatirova M.I., Askerov O.V., Gakhramanov R.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2001. V. 44. N 1. P. 59-62 (in Russian).

- Велиев М.Г., Мамедова Н.А., Мустафаев С.А. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 3. С. 247-252;
 Veliev M.G., Mamedova N.A., Mustafaev S.A. // Neftekhimiya. 2009. V. 49. N 3. P. 247-252 (in Russian).
- Велиев М.Г., Мамедова Н.А., Мустафаев С.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1999. Т. 42. Вып. 5. С. 115-118; Veliyev M.G., Mamedova N.A., Mustafaev S.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1999. V. 42. N 5. P. 115-118 (in Russian).
- 11. Велиев М.Г., Мустафаев С.А., Шахмамедова А.Г. Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннаж-

ной химии. Сб. научн. трудов. Беларусия. Минск. 2011. С. 290-297;

Veliev M.G., Mustafaev S.A., Shakhmamedova A.G. Chemical reactive, reagents and processes of small-tonnage chemistry. Collection of scientific works. Belarus. Minsk. 2012. P. 290-297 (in Russian).

- Shahmammadova A., Mustafayev S., Shatirova M., Veliyev M. // 26 National Chemistry Congress. Turkey. Mugla. 1-6 October 2012. P. 74.
- Керимов А.Х., Оруджева А.Т. // Пластические массы. 2013. № 3. С. 17-19; Kerimov A.Kh., Orudjeva А.Т. // Plasticheskie massy. 2013. N 3. P. 17-19 (in Russian).

Кафедра химии и технологии переработки нефти и газа

УДК 66.09

Е.В. Дорожко*, С.В. Кривощеков***, М.С. Юсубов***, А.М. Гурьев**, Е.В. Басова**

ОСАДИТЕЛЬНОЕ ВЫДЕЛЕНИЕ КИСЛОГО ПОЛИСАХАРИДА ИЗ ПОЛИСАХАРИДНОГО КОМПЛЕКСА АИРА БОЛОТНОГО

(*Национальный исследовательский Томский политехнический университет, **Сибирский государственный медицинский университет) e-mail: ksv_tsu@mail.ru; evd@tpu.ru; titan-m@mail.ru; belv12@mail.ru

Предложена схема осадительного выделения кислого полисахарида из полисахаридного комплекса аира болотного (Acoruscalamus L.). По предложенной схеме получен кислый полисахарид, дана его химическая характеристика, молекулярно-массовое распределение методом эксклюзионной хроматографии. Подтверждена структура кислого полисахарида (фракция V) с помощью метода ЯМР.

Ключевые слова: полисахаридный комплекс аира болотного, эксклюзионная хроматография, молекулярно-массовое распределение, кислый полисахарид

ВВЕДЕНИЕ

Полисахариды – биологически активные соединения растений, обладающие широким спектром фармакологической активности [1-3]. Выбор объекта данного исследования обусловлен перспективой использования фракций кислых полисахаридов AcoruscalamusL. в качестве препарата при комплексной терапии опухолевых заболеваний [4]. Последние экспериментальные исследования указывают также на возможность использования полисахаридных комплексов (ПСК) в качестве источника новых продуктов целевого назначения – таких как олигосахариды [5-8].

Известно, что процесс выделения и очистки индивидуальных полисахаридов является достаточно трудной задачей. Это связано с тем, что в растительном сырье полисахариды находятся в виде сложных смесей, как с низкомолекулярными, так и высокомолекулярными веществами. Используемые на сегодняшний день методы выделения и очистки кислых полисахаридов из ПСК растений с применением ионообменной и эксклюзионной хроматографии, ультрафильтрации, требуют больших трудозатрат, использования дорогостоящих реактивов и приборной базы [9-10].

В работе изучена возможность применения осадительного разделения для получения кислых полисахаридов аира болотного в качестве альтернативы использованию ионообменной хроматографии на DEAE-целлюлозе. Для этого использовалась способность кислых полисахаридов образовывать нерастворимые соли с ионами щелочноземельных металлов. Интерес к возможности применения осадительного выделения кислых и нейтральных полисахаридов определялся: экспрессностью и простотой процедуры разделения, дешевизной используемых реактивов и малой изученностью процессов разделения полисахаридных фракций из ПСК аира болотного с помощью осадителей.

РЕАКТИВЫ, ОБОРУДОВАНИЕ, МЕТОДЫ

ПСК аира болотного получен в Центре внедрения технологий СибГМУ г. Томск.

ПСК аира болотного получали путем экстракции 20 г измельченных корневищ с корнями аира болотного 400 мл воды очищенной с добавлением 2 мл концентрированной соляной кислоты (до pH 2-3) на кипящей водяной бане. Экстракцию вели в течение 1 ч, после чего экстракт охлаждали, остаток сырья отделяли путем фильтрации через тканевой фильтр, затем экстракт фильтровали через бумажный фильтр белая лента. Фильтрат упаривали в 5 раз на роторном испарителе при 40 °C. После полисахариды осаждали трехкратным объемом этилового спирта 95% (об) и оставляли при температуре +4 °С на 12 ч. Выпавший осадок полисахаридов отделяли фильтрацией через бумажный фильтр (белая лента) и растворяли в минимальном количестве воды очищенной при интенсивном перемешивании в течение 2 ч, затем раствор центрифугировали 15 мин при 5000 об/мин для удаления денатурировавших белков. Прозрачный раствор диализировали 48 ч против воды очищенной, меняя воду через 24 ч, после этого раствор замораживали и лиофильно сушили. Выход полисахаридов составил 4,32%.

Для осаждения кислого полисахарида из ПСК аира болотного использовались насыщенные растворы Ca(OH)₂, Sr(OH)₂ и Ba(OH)₂, приготовленные из гидроксидов марки «х.ч». В качестве вспомогательных реактивов в работе использовались: HCl, NaOH и H₂SO₄ марки «х.ч». Полноту осаждения кислых полисахаридов определяли по величине pH на лабораторном pH-метре (МАРК-901, Белоруссия). Для отделения осадков использовали центрифугирование растворов на центрифуге 3К30 («Sigma», Германия).

От низкомолекулярных примесей растворы кислых полисахаридов очищали методом диализа через полупроницаемую мембрану с диаметром пор 5-8 кДа при комнатной температуре в течение 48 ч в 50-кратном объеме воды очищенной, меняя воду через 24 ч. После диализа растворы замораживали и лиофильно высушивали на установке SP ScientificAdvantage EL-85 (США) при температуре -1°С в течение 24 ч.

Для характеристики молекулярно-массового распределения (ММР) фракций использовали жидкостной хроматограф UltiMate 3000 (Thermo, Германия) с рефрактометрическим детектором. Разделение проводилось на эксклюзионной колонке SUPELCOPROGELTM – TSKGMPW_{XL}, 300×7,8 mm, 13 μ m; подвижная фаза – вода, скорость потока – 1,0 мл/мин. Для калибровки эксклюзионной колонки использовали декстраны с молекулярными массами 1, 5, 12, 25, 50, 80, 150, 270, 410, 670 и 5000 кДа («Sigma-Aldrich», США).

Определение уроновых кислот проводили карбазол-серным методом (с добавлением сульфаминовой кислоты) по калибровочному графику, построенному для галактуроновой кислоты («Sigma-Aldrich», США) при λ =525±2 нм [11]. Измерение оптической плотности растворов проводили на спектрофотометре UNICO 2800 (США).

Идентификацию моносахаридов осуществляли в виде соответствующих триметилсилильных производных моносахаров после полного кислотного гидролиза 4М трифторуксусной кислотой при температуре 100°С в течение 5 ч в запаянных ампулах. Моносахариды в гидролизате идентифицировали методом ГЖХ-МС по совпадению времен удерживания и масс-спектров триметилсилилпроизводных стандартов и определяемых сахаров [12].

Для установления характера гликозидных связей между моносахаридами использовали ЯМР-спектрометрию ¹³С и ¹Н по изменению положения сигналов соответствующих атомов углерода и водорода на ЯМР-спектре. Спектры ЯМР (¹³С и ¹Н) записывали на приборах DRX-500 и DRX-300 («Bruker», Германия) для 1% растворов в D₂O.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фракции полисахаридов получали методом осадительного разделения. Для выбора оптимального осадителя ПСК обрабатывали насыщенными растворами Ca(OH)₂, Sr(OH)₂ и Ba(OH)₂, при интенсивном встряхивании в течение 10 мин до достижения величины pH 8,0. После чего растворы центрифугировали в течение 5 мин при 5000 об/мин. Надосадочную жидкость, содержащую нейтральные полисахариды (II), отделяли, а осадок (I) обрабатывали 5% раствором HCI и снова центрифугировали. В результате была получена фракция полисахаридов, растворимых в HCI (IV). Далее оставшийся осадок (III) обрабатывали 20% раствором NaOH при интенсивном встряхивании в течение 10 мин с последующей нейтрализацией (0,5% H_2SO_4) избытка щелочи и осаждения ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} в виде нерастворимых сульфатов. Полученный осадок отделяли центрифугированием. Фракцию (V) очищали от низкомолекулярных примесей путем диализа. Полученные растворы (II), (IV), (V) полисахаридов замораживали и лиофилизировали.

Таким образом, были получены фракции полисахаридов, растворимых в HCI (IV) и в NaOH (V). Схема выделения кислых полисахаридов из ПСК аира болотного представлена на рис. 1.



Рис. 1. Выделение кислых полисахаридов из полисахаридного комплекса аира болотного

Fig. 1. Isolation of acidic polysaccharides from the Acorus calamus L polysaccharide complex

Выход фракций полисахаридов в % от массы ПСК аира болотного представлен в табл. 1.

	Таблица 1
Выход фракций полисахаридов	из ПСК аира бо-
лотного	

Table 1. Polysaccharide fractions yied from the Acorus calamus L polysaccharide complex

Название фракции	Выход полисахаридов, % от массы ПСК
Полисахариды, растворимые в NaOH (V)	15,5 ±0,9
Полисахариды, растворимые в HCl (IV)	8,2±1,1
Нейтральные полисахариды (II)	60,5 ±0,7

Для определения гомогенности полученных фракций полисахаридов был использован метод эксклюзионной хроматографии.

Молекулярно-массовые характеристики фракций полисахаридов (III) и (V), полученные с использованием разных осадителей Ca(OH)₂, Sr(OH)₂ и Ba(OH)₂ представлены в табл. 2.

Таблица 2

Молекулярно-массовые характеристики фракций полисахаридов, выделенные с использованием осадителей: Ca(OH)₂, Ba(OH)₂ и Sr(OH)₂

Table 2. Molecular weight characteristics of polysaccharide fractions isolated using precipitators: Ca(OH)₂, Ba(OH)₂ and Sr(OH)₂

	2(011)2		
Наименование фракции кислых	Время удержива-	Относитель- ная площадь	Молеку- лярная мас-
полисахаридов	ния, мин	пика, %	са (ММ), кДа
Фракция (III)	5,43	24,36	740±40
осадитель	6,27	9,63	360±20
Ca(OH) ₂	9,15	65,58	25±3
Фракция (V)	5,19	45,49	740±40
осадитель	5,95	9,37	360±20
Ca(OH) ₂	9,01	41,54	25±3
Фракция (III)	5,67	44,58	740±40
осадитель	6,53	0,94	360±20
Sr(OH) ₂	9,17	53,49	25±3
Фракция (V)	5,12	91,8	740±40
осадитель Sr(OH) ₂	9,37	6,36	25±3
Фракция (III)	5,42	44,37	740±40
осадитель	6,24	0,59	360±20
Ba(OH) ₂	9,14	53,35	25±3
Фракция (V)	5,13	98,77	740±40
осадитель Ва(OH) ₂	9,269	1,23	25±3

Согласно данным табл. 2, установлено, что исследуемые фракции полисахаридов (IV) и (V) представляют собой вещества с разной молекулярной массой. Во фракциях полисахаридов, растворимых в HCI (IV), не зависимо от используемого осадителя, содержатся компоненты с MM 740±40 кДа (от 24,36 до 44,58%) и MM 360±20 кДа (от 0,59 до 9,63%). Однако, основным компонентом фракции полисахаридов (IV) является низкомолекулярный полисахарид MM 25±3 кДа (от 65,5 до 53,5 %).

Во фракциях полисахаридов, растворимых в NaOH (V), основной компонент с MM 740±40 кДа. Замечено, что при осаждении разными гидроксидами степень гомогенности фракции (V) увеличивается от Ca(OH)₂ к Ba(OH)₂ с 41,54 до 98,77% соответственно.

Для определения химического состава полисахарида фракции (V) определено содержание уроновых кислот карбазол-серным методом с использованием сульфаминовой кислоты. Оно составило 29%. Определен мономерный состав полисахарида фракции (V): рамноза (11,06%), ксилоза (4,71%), галактоза (25,86%), глюкоза (30,91%) и галактуроновая кислота (27,46%).

Для установления характера гликозидных связей между моносахаридами в кислом полисахариде использовался ЯМР-спектрометрический анализ. Установлено, что кислый полисахарид фракции (V) представляет сильноразветвленный рамногалактураном ММ 740 кДа, состоящий из основной глюкогалактоуранановой цепочки и ответвлений нейтральных сахаров (ксилозы, рамнозы, глюкозы и галактозы).



Рис. 2. Экслюзионная хроматограмма фракции полисахарида (V), выделенного из полисахаридного комплекса аира болотного Acorus calamus L

Fig. 2. Exclusion chromatogram of polysaccharide fraction (V) isolated from the Acorus calamus L polysaccharide complex

выводы

Предложен экспрессный и простой способ осадительного выделения кислого полисахарида из ПСК аира болотного. Молекулярно-массовая и химическая характеристики полученной фракции полисахаридов (V) позволяют сделать вывод о том, что эта фракция является индивидуальным полисахаридом кислой природы. Наиболее эффективным является осаждение с помощью Ba(OH)₂, в результате которого получается индивидуальный полисахарид с MM 740±40 кДа со степенью чистоты 98,77%.

ЛИТЕРАТУРА

- Кочетков Н.К. Химия биологически активных природных соединений. М: Мир. 1970. 378 с.; Kochetkov N.K. Chemistry of biologically active natural compounds. М.: Mir. 1970. Р. 378 (in Russian).
- Geoffrey Lee // Drug and the Pharmaceutical Sciences. 2002. V. 122. P. 336.
- 3. Fiedorowicz M. // Polymery. 2006. V. 51. N 7-8. P. 517–523.

Кафедра физической и аналитической химии

4. Зуева Е.П., Лопатина К.А., Разина Т.Г., Гурьев А.М. Полисахариды в онкологии. Томск: Печатная мануфактура. 2010. 108 с.;

Zueva E.P., Lopatina K. A., Razina T.G., Guriev A.M. Polysaccharides in oncology. Tomsk: Pechatnaya manufaktura. 2010. P. 108 (in Russian).

- Shibuya N. // Phys. And Mol. Plant Pathology. 2001. V. 59. P. 223–233.
- 6. Katapodis P. // Eur. J. Nutr. 2003. V. 542. P. 55–60.
- Agnan Marie Michel Combo // Biotechnol. Agron. Soc. Environ. 2011. V. 15. N 1. P. 153–164.
- 8. **Patel S.** // World J Microbiol Biotechnol. 2011. V. 27. P. 1119–1128.
- 9. Sanz M.L. // Journal of Chromatography A. 2007. V. P. 74–89.
- 10. **Majdoub H.** // Polymer International. 2001. V. 50. P. 552– 560.
- 11. Taylor K.A. // Anal. Biochem. 1992. V. 201. P. 190-192.

 Костенко В.Г. Хроматографический анализ сахаров, получаемых в процессе переработке растительного сырья. М. 1984. 44 с.;

Kostenko V.G. Chromatographic analysis of sugars produced in the processing the vegetable raw materials. M. 1984. P. 44 (in Russian).

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО АЦИЛИРОВАНИЯ 2,6-ДИМЕТИЛНИТРОБЕНЗОЛА

(Ивановский государственный университет) e-mail: kochetova lb@mail.ru

Проведено квантово-химическое моделирование поверхности потенциальной энергии стадии ацилирования 2,6-диметиланилина в реакции восстановительного ацилирования 2,6диметилнитробензола, а также адсорбции участников реакции на поверхности палладиевого кластера. Показано, что ацилирование 2,6-диметиланилина протекает по бимолекулярному согласованному механизму. Установлено, что роль катализатора в изучаемом процессе заключается в изменении энергий граничных орбиталей участников реакции.

Ключевые слова: восстановительное ацилирование, механизмы реакций, квантово-химическое моделирование

Многие лекарственные средства являются продуктами ацилирования аминов. В свою очередь, амины чаще всего получают каталитическим гидрированием нитросоединений. Таким образом, получение фармпрепарата, относящегося к этому классу, представляет собой многоступенчатый процесс, включающий последовательные стадии гидрирования и ацилирования.

Альтернативным методом получения амидов карбоновых кислот непосредственно из производных нитробензола является их восстановительное ацилирование, технологически осуществляемое в одну стадию. На сегодняшний день оперот методы (т.е. одностадийные) считаются [1-3] приоритетным направлением в химии, а гидрогенизационное ацилирование, по мнению ряда авторов, является простым, экономически и экологически выгодным подходом, поскольку в процессе амидообразования отсутствуют токсические побочные продукты.

В работе [4] восстановительным ацилированием 2,6-диметилнитробензола (2,6-ДМНБ) N,N-диэтиламиноуксусной кислотой на палладиевых катализаторах получали 2-(диэтиламино)-N-(2,6-диметилфенил)ацетамид (лидокаин). Опероt-процесс протекает в одном реакторе по схеме:



В условиях синтеза лидокаина превращение нитросоединения в амин может протекать только на катализаторе. Ацилирование, возможно, также идет на поверхности катализатора, хотя образующийся промежуточный продукт реакции 2,6-диметиланилин (2,6-ДМАН), должен, в основном, десорбироваться с поверхности палладиевого катализатора в раствор, поскольку, согласно данным [6], аминогруппа не адсорбируется на платиновых металлах в присутствии нитрогруппы. Ацилирующий агент может находиться как в растворе, так и на поверхности катализатора.

Ранее нами с помощью квантово-химических расчетов было показано [5], что скоростьопределяющей стадией изучаемого процесса, скорее всего, является ацилирование. Для того, чтобы выяснить возможность протекания ацилирования в отсутствие катализатора и установить его механизм, нами была рассчитана трехмерная поверхность потенциальной энергии (ППЭ) для реакции 2,6-ДМАН с N,N-диэтилглицином (N,N-ДЭгли) в газовой фазе.

Расчеты проводились методом функционала плотности в приближении B3LYP/6-311G(d,p) с использованием программного пакета Firefly 7.1.G [7]. В качестве варьируемых внутренних координат системы были выбраны расстояние между карбоксильным атомом углерода N,N-ДЭгли и атомом азота молекулы 2,6-ДМАН, которые образуют амидную связь в продукте (r(C₃-N₂)), а также угол атаки молекулы нуклеофила, которым является амин, на карбоксильную группу ацилирующего агента ($\angle N_2C_3C_4$). Расстояние г(C_3-N_2) изменяли в интервале 1.0-4.0 Å, угол $\angle N_2C_3C_4$ – от 90° (фронтальная атака), до 180° (аксиальная атака). Тыловое направление (∠N₂C₃C₄=270°) не рассматривали как маловероятное, на основании предварительно рассчитанной для него потенциальной

кривой $E=f(r(C_3-N_2))$, не имевшей минимумов и максимумов. Кроме этого, тыловая атака представляется практически невозможной благодаря стерическим затруднениям, создаваемым объемными фрагментами взаимодействующих молекул: ароматическим кольцом 2,6-ДМАН и двумя этильными заместителями N,N-диэтилглицина. Вычисления проводились по методике, приведенной в работе [8].

Полученная ППЭ стадии ацилирования 2,6-ДМАН N,N-диэтилглицином в виде контурной карты представлена на рис. 1. Из рис. 1 видно, что на рассчитанной ППЭ имеется единственная седловая точка, соответствующая образованию активированного комплекса реакции (∠N₂C₃C₄ = 160° и $r(C_3 - N_2) = 1.300$ Å), и отсутствуют минимумы, которые могли бы соответствовать образованию интермедиатов. Продукты реакции образуются при $\angle N_2 C_3 C_4 = 170^\circ$ и г(C₃ – N₂) = 1.200 Å. Такой вид поверхности свидетельствует о том, что ацилирование 2,6-ДМАН протекает в одну стадию по бимолекулярному согласованному механизму, что согласуется с данными других работ [8,9], в которых проводилось моделирование ППЭ реакций ацилирования аминосоединений. Атака молекулы нуклеофила, которым является амин, на карбоксильную группу N,N-ДЭгли начинается во фронтальном направлении - перпендикулярно плоскости карбоксильной группы и бензольного кольца $(\angle N_2C_3C_4 \approx 90^\circ)$. Затем, при сближении молекул реагентов, угол атаки увеличивается и к моменту образования продуктов составляет 170°.



Рис. 1. Контурная карта ППЭ реакции 2,6-диметиланилина с N,N-диэтилглицином в газовой фазе



Образование амидной связи С3-N2 в активированном комплексе ацилирования 2,6-ДМАН несколько опережает разрыв связи С₃-О₁ между атомом углерода и гидроксилом в карбоксильной группе ($r(C_3-N_2)=1.300$ Å, $r(C_3-O_1) =1.806$ Å). Сумма порядков рвущейся связи С₃-О₁ и образующейся связи С₃-N₂ несколько больше единицы (P(C₃-N₂)= 0.947, P(C₃-O₁)= 0.574), что свидетельствует об образовании в реакции «сжатого» переходного состояния [10], в котором разрыв старой связи отстает от образования новой. Подобный вид переходного состояния, как известно, характерен для большинства реакций бимолекулярного замещения [10], и согласуется со сделанным выше предположением о протекании изучаемого процесса по S_N2-механизму.

Энергетический барьер реакции, рассчитанный как разница в полных энергиях реагентов переходного состояния, составляет 506 И кДж/моль. Несмотря на то, что учет влияния растворителя снижает энергию активации процессов, как это показано в [9], найденное значение является очень высоким, и участие катализатора в стадии ацилирования 2,6-ДМАН представляется совершенно необходимым. Для сравнения, в газофазной реакции ацилирования аммиака фениловым эфиром бензойной кислоты, согласно данным наших расчетов, энергия активации составляет 226 кДж/моль [9], а в реакции глицина с бензолсульфонилхлоридом, также протекающей в газовой фазе, равна 153 кДж/моль [8].

Для выявления роли палладиевого катализатора в гидрогенизационном ацилировании 2,6-ДМНБ, методом UHF в валентном базисе SBKJC, использующем эффективные остовные потенциалы Стивенса-Басча-Краусса-Джасиена-Кундари (ECP SBKJC) для химических элементов Li-Rn [11], нами был проведен расчет молекул участников указанного процесса на поверхности плоского шестиатомного палладиевого кластера (рис. 2), который обычно используется [12] при моделировании адсорбции нитросоединений.

Для создания стартовой конфигурации молекул нитро- и аминосоединений использовали данные работы [12], авторами которой была изучена адсорбция 2,6-динитротолуола и продуктов его неполного восстановления (гидроксиламино- и аминопроизводных) на шестиатомных палладиевых кластерах и определены расстояния Pd–N и двугранные углы между плоскостями ароматических колец субстратов и поверхностью катализатора.

Моделирование адсорбции N,N-ДЭгли проводилось для трех вариантов ориентации молекулы субстрата: с перпендикулярным и параллельным поверхности палладиевого кластера расположением карбоксильной группы, взаимодействующей с палладием, а также для случая, когда с палладием взаимодействует неподеленная пара электронов атома азота аминогруппы N,N-ДЭгли.

Результаты расчетов показали, что наиболее энергетически выгодной для адсорбции является такая ориентация молекулы N,N-ДЭгли, при которой с палладием взаимодействует карбоксильная группа, расположенная перпендикулярно к поверхности кластера (рис. 2 в).

Некоторые параметры молекул, адсорбированных на кластерах палладия, полученные в результате моделирования, представлены в таблице. Для сравнения здесь даны результаты расчетов тех же субстратов тем же методом и в том же базисе в отсутствие взаимодействия с катализатором.



Рис. 2. Молекулы 2,6-диметилнитробензола (а), 2,6-диметиланилина (б) и N,N-диэтилглицина (в), взаимодействующие с плоским кластером Pd₆. Расстояния Pd-N указаны в Å

Fig. 2. Molecules of 2,6-dimethylnitrobenzene (a), 2,6-dimethylaniline (δ) and N,N-diethylglycine (в), interacting with planar Pd₆ cluster. The Pd-N distances are shown in Å

Таблица

Квантово-химические характеристики молекул 2,6диметилнитробензола, 2,6-диметиланилина и N,Nдиэтилглицина, адсорбированных на кластере Pd₆ *Table*. Quantum chemical characteristics of 2,6dimethylnitrobenzene, 2,6-dimethylaniline and N,N-di-

ethylglycine, a	idsorbed (on Pd ₆	cluster
-----------------	------------	--------------------	---------

Субстрат	$q(N_1), q(N_2), q(C_3), a.e.3.^*$	Е _{взмо} , эВ	Е _{НСМО} , эВ	
На палладии				
2,6-ДМНБ	0.241	-0.35	0.17	
2,6-ДМАН	-0.093	-0.29	0.08	
N,N-ДЭгли	0.038	-0.12	0.29	
Без палладия				
2,6-ДМНБ	0.240	-9.56	0.52	
2,6-ДМАН	-0.082	-7.56	3.96	
N,N-ДЭгли	0.065	-9.76	3.86	
			-	

Примечание: *Нумерация атомов соответствует рис. 2 Note: *Atom numbering corresponds to Fig. 2

Из данных таблицы видно, что адсорбция мало влияет на заряды на атомах реакционных центров, особенно в случае 2,6-ДМНБ что, возможно, обусловлено присутствием в его молекуле двух электронодонорных заместителей в *орто*- ется небольшой рост отрицательного заряда на атоме азота аминогруппы, что свидетельствует о некотором увеличении нуклеофильности данного субстрата в результате его взаимодействия с катализатором, и что должно несколько способствовать протеканию стадии ацилирования. Главным образом, взаимодействие с палладием отражается на энергиях граничных орбиталей: энергии ВЗМО всех субстратов резко увеличиваются, а энергии НСМО – уменьшаются за счет адсорбции. Таким образом, в стадии гидрирования взаимодействие с катализатором понижает энергию НСМО 2,6-ДМНБ, уменьшая энергетическую щель между взаимодействующими орбиталями субстрата и водорода и облегчая протекание реакции. В стадии ацилирования, если 2,6-ДМАН находится в растворе, протеканию реакции способствует понижение энергии НСМО N,N-ДЭгли. Если же какая-то часть 2,6-ДМАН участвует в реакции, будучи адсорбированной на поверхности катализатора, то энергетическая щель будет уменьшаться как за счет повышения энергии

положении к нитрогруппе. У 2,6-ДМАН наблюда-

ВЗМО 2,6-ДМАН, так и за счет понижения энергии НСМО N,N-ДЭгли (таблица). Можно сделать вывод, что роль катализатора в восстановительном ацилировании нитросоединений заключается в изменении энергий граничных орбиталей участников процесса.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Kim B.H., Han R., Piao F., Jun Y.M., Baik W., Lee B.M. // Tetrahedron Lett. 2003. V. 44. N 1. P. 77–79.
- 2. Lee K.Y., Kim J.M., Kim J.N. // Bull. of the Korean Chem. Soc. 2002. V. 23. N 10. P. 1359–1360.
- Кочетова Л.Б. Гидрирование и гидрогенизационное ацилирование нитроаренов. Кинетика и механизмы реакций на палладиевых катализаторах. Saarbrüken: LAP Lambert Academic Publishing. 2012. 124 с.;
 Kochetova L.B. Hydration and hydrogenetion acylation of nitro arenes. Kinetis and mehanisms of reactions on palladium atalysts. LAP Lambert Academic Publishing. 2012.
- 124 с. (in Russian).
 Клюев М.В., Абдуллаев М.Г., Абдуллаева З.Ш., Курбанов Б.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 1. С. 23–27;

Klyuev M.V., Abdullaev M.G., Abdullaeva Z.Sh., Kurbanov B.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 1. P. 23-27 (in Russian).

Кафедра органической и физической химии

- Кочетова Л.Б., Калинина Н.В., Клюев М.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 38-42;
 Косhetova L.B., Kalinina N.V., Klyuev M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 10. P. 38-42 (in Russian).
- Vasiliev Yu.B., Bagotzky V.S., Khazova O.A., Yastrebova T.N., Sergeeva T.A. // Elektrochim. Acta. 1981. V. 26. N 4. P. 563-577.
- 7. www.http://classic.chem.msu.su/gran/firefly/index.html
- Кочетова Л.Б., Кустова Т.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 12-15; Косhetova L.B., Kustova T.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 5. P. 12-15 (in Russian).
- Кочетова Л.Б., Калинина Н.В., Курицын Л.В., Кустова Т.П., Ишкулова Н.Р. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 69-73;
 Косhetova L.B., Kalinina N.V., Kuritsyn L.V., Kustova T.P., Ishkulova N.R. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 11 P. 69-73 (in Russian).
- Днепровский А.С., Темникова Т.И. Теоретические основы органической химии. Л.: Химия. 1991. 560 с.; Dneprovskiy A.S., Temnikova T.I. Theoretical bases of organic chemistry. L.: Khimiya. 1991. 560 p. (in Russian).
- 11. Stevens W.J., Krauss M., Basch H., Jasien P.G. // J. Chem. 1992. V. 70. P. 612-630.
- Barone G., Duca D. // J. Mol. Structure: Theochem. 2002. V. 584. N 1-3. P. 211-220.

УДК 542.61

Т.Н. Симонова, А.Н. Федотов*, В.А. Дубровина, М.В. Мусаева, В.Ю. Портнянский** СЕЛЕКТИВНАЯ ЭКСТРАКЦИЯ ТИОЦИАНАТНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ДВУХФАЗНЫХ ВОДНЫХ СИСТЕМ

(Донецкий национальный университет, *ГУ НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, **Государственная экологическая инспекция Украины в Донецкой области) e-mail: simonovatn@yandex.ru

Изучены закономерности экстракции Pd(II), Ru(III), Cr(III), V(IV), Mo(V), Zn(II) в двухфазной водной системе $(NH_4)_2SO_4 - KSCN - H_2O - C_3H_7OH$ (ПЭГ) и Sc(III), Zr(IV), Hf(IV) в системе NaNO₃ - KSCN - H₂O - C₃H₇OH (ПЭГ). Методами ИК-, ЯМР ¹Hспектроскопии, спектрофотометрии, сдвига равновесий, химического анализа установлен состав экстрагируемых соединений и механизм экстракции. Предложены методики селективного экстракционного извлечения, разделения с последующим определением аналитов в водах, почвах, сплавах методами спектрофотометрии, атомно-абсорбционной спектроскопии, комплексонометрии.

Ключевые слова: экстракция, двухфазные водные системы, тиоцианатные комплексы, спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектроскопия, комплексонометрия

Тиоцианатные комплексы металлов широко применяются в технологической и аналитической практике для их извлечения, разделения, концентрирования и определения [1–3]. В качестве экстрагентов применяют трибутилфосфат, метилизобутилкетон, изоамиловый спирт, диэтиловый эфир, органические основания в растворителях и др. [1–3]. Одним из перспективных направлений экстракции тиоцианатных комплексов является применение двухфазных водных систем (ДВС) на основе водорастворимых спиртов, полимеров, отвечающих требованиям «зеленой» химии [4–10].

В работах [4–7] описана экстракция тиоцианатных комплексов ряда металлов в ДВС системе на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) в присутствии высаливателя (NH₄)₂SO₄. В этих условиях высокие коэффициенты распределения (lgD=1,8–2,4) достигаются для Cu(II), Co(II), Zn(II), Fe(III), Ga, Mo(V) [4], а в органическую фазу не извлекаются Zr, Hf, Sc и РЗЭ из-за маскирующего действия сульфат-ионов. Практически полное извлечение этих металлов наблюдается из насыщенного раствора высаливателя NH₄SCN. По экстракционной способности растворы ПЭГ сопоставимы с наиболее эффективными экстрагентами, такими как трибутилфосфат и др.

Для отдельных металлов изучен механизм экстракции. Методами ЭПР, сдвига равновесий показано, что в фазу ПЭГ извлекаются соединения, в состав которых входят одно- и двухзарядные комплексы: $Fe(SCN)_4^-$, $Co(SCN)_4^{2-}$, $Zn(SCN)_4^{2-}$ [6,7].

До наших работ в литературе практически отсутствовали сведения по применению данных систем в аналитической практике. В работах [4,5] показана возможность электротермического атомно-абсорбционного определения кобальта и индия в фазе ПЭГ после предварительного их отделения в виде тиоцианатных комплексов.

В настоящей работе проведена систематизация ранее описанных и новых ДВС по вопросам механизма экстракции тиоцианатных комплексов металлов с применением различных методов и аналитического применения этих систем в анализе природных и промышленных объектов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реагенты и растворы. В работе использовали этиловый спирт ректификованный, изопропиловый спирт «х.ч.», полиэтиленгликоли ПЭГ-1500 (AppliChem GmbH) и ПЭГ-115 (Реахим); сульфат аммония, нитрат натрия, тиоцианат аммония, калия «х.ч.». Для приготовления стандартных растворов Pd(II), Co(II), Fe(III), Mo(V), Ti(IV), Zn(II) использовали стандартные образцы состава растворов ионов металлов (СКТБ с ОП ФХИ НАН Украины, Одесса). Стандартные растворы V(IV), Cr(III), Ru(III), Sc, Zr, Hf готовили по ГОСТ растворением точных навесок соответствующих солей. Содержание аналитов в стандартных растворах контролировали титриметрическими методами [11,12]. Аппаратура. Спектрофотометрические измерения проводили на фотоколориметре КФК-3, спектрофотометре Genesys 10S UV-Vis (Thermo Electron Corp.), атомно-абсорбционные – на спектрофотометре Solaar MQZ с пламенной и электротермической атомизацией (Thermo Electron). ИК спектры регистрировали в области 4000–400 см⁻¹ в таблетках с KBr на спектрофотометре Avatar 370 (Thermo Nicolet). Кислотность растворов контролировали на иономере И-160 МИ со стеклянным электродом.

Содержание аналитов в равновесных фазах системы определяли титриметрическим, спектрофотометрическим и атомно-абсорбционным методами. Содержание тиоцианат-ионов в водной и органической фазах определяли аргентометрическим методом в присутствии железо-аммонийных квасцов, сульфат-ионов – титриметрическим методом с нитрхромазо [13]. Получение тиоцианатных комплексов Cr(III) и Ru(III), вследствие их кинетической инертности, проводили при нагревании на кипящей водяной бане по методикам [14, 15]. Методика экстракции металлов ранее описана нами в работах [8-10]. Исследования проводили при комнатной температуре.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При извлечении и разделении аналитов концентрированные солевые растворы имеют преимущества перед разбавленными, т.к. в них катионы металлов образуют координационнонасыщенные ацидокомплексы. Знание зарядов позволяет прогнозировать выбор экстрагентов для разделения, концентрирования и определения аналитов [16]. Эти вопросы были изучены нами для отдельных аналитов на примере экстракции тиоцианатных комплексов металлов с применением этилового, изопропилового спиртов.

В органическую фазу этанола, изопропанола из 10 М раствора тиоцианата калия, выступающего в роли комплексообразователя и высаливателя, практически полностью (R = 95–100 %) извлекаются одно- и двухзарядные ацидокомплексы металлов. Состав комплексов в органической фазе изучен спектрофотометрическим методом. В экстрактах наблюдаются максимумы светопоглощения соответствующих комплексов: $Fe(SCN)_4^-$ при 495 нм, $Co(SCN)_4^{2-} - 620$ нм, $MoO(SCN)_5^- - 470$ нм, $Ti(SCN)_4 - 400$ нм, $VO(SCN)_4^{2-} - 580$ и 760 нм, $Pd(SCN)_4^{2-} - 355$ нм, $NbO(SCN)_5^{2-} - 383$ нм, $UO_2(SCN)_3^- - 350$ нм, совпадающих с максимумами поглощения их в водных растворах. Аналогичные результаты получены и при использовании в качестве экстрагента ПЭГ-1500, ПЭГ-115.

Водорастворимые спирты в присутствии высаливателя обеспечивают более полное извлечение тиоцианатных комплексов кобальта, урана, молибдена и других металлов по сравнению с эфирами и кетонами. Их применение позволяет легко очистить тиоцианатные растворы по сравнению с другими приемами.

Нами изучена возможность отделения низкозарядных ацидокомплексов в водно-спиртовых системах от высокозарядных. Для изменения заряда удобно вводить в систему другие комплексообразователи в небольших количествах. Так, введение в систему фторид-ионов приводит к образованию высокозарядного ацидокомплекса Fef₆³⁻, который не экстрагируется. Это является основой избирательного отделения в присутствии Fe(III) ионов металлов, которые образуют низкозарядные тиоцианатные, например Pd(SCN)₄²⁻, и не образуют фторидные комплексы.

Установлено, что, наряду с тиоцианатом калия, в качестве высаливателей при извлечении аналитов водорастворимыми спиртами можно использовать сульфатные и нитратные соли. Это позволяет извлекать металлы из разбавленных тиоцианатных растворов, изучить состав извлекаемого соединения и повысить селективность экстракции. Выбор высаливателя осуществляли в соответствии с рядом устойчивости комплексов аналитов с неорганическими лигандами:

для Pd, Ru– $CN^- > SCN^- > Br^- > Cl^- > SO_4^{2-}$ [17], Sc(III) – $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > SCN^- > NO_3^- > Cl^-$ [18].

Практически полное извлечение (R = 90-100 %) водорастворимыми экстрагентами из 2-3,7 М (NH₄)₂SO₄ наблюдается для тиоцианатных комплексов Pd(II), Ru(III), Ti(IV), V(IV), Cr(III), Zn(II), Мо(V) (табл. 1). Степень извлечения комплексов этанолом (R = 83-97 %) при однократном контакте фаз меньше по сравнению с изопропанолом, т.к. объем выделившейся органической фазы этилового спирта меньше объема вводимого экстрагента. При двукратном контакте фаз степень извлечения этанолом достигает 99 %. В этих условиях не экстрагируются Zr(IV), Hf(IV), Sc(III) в связи с образованием устойчивых сульфатных ВЗА типа $[Sc(SO_4)_4]^{5-}$, $[Zr(SO_4)_4]^{4-}$. Это является основой для отделения их от титана, платиновых и др. металлов в концентрированных сульфатных растворах. Высокозарядные сульфатные ацидокомплексы РЗЭ, циркония, гафния и др. металлов также не извлекаются в традиционных экстракционных системах кислородсодержащими органическими растворителями, третичными алкиламинами в органических растворителях вследствие возникновения пространственных затруднений при образовании ассоциатов [16]. Такая же закономерность наблюдается и для расслаивающихся водных систем. Комплексообразующие свойства высаливателя использовали в дальнейшем в качестве приема повышения селективности.

Нами установлена экстракция тиоцианатных комплексов Sc(III), Hf(IV), Zr(IV) из концентрированных нитратных растворов водорастворимыми спиртами и ПЭГ, что обусловлено слабыми комплексообразующими свойствами нитратионов по сравнению с сульфат-ионами. Степень извлечения в оптимальных условиях составляет 92–99 % (табл. 1).

Таблица 1

Экстракция тиоцианатных комплексов металлов водорастворимыми экстрагентами (C(SCN⁻) = 2, C(Me) = 10⁻³-10⁻² моль/л)

Table 1. Extraction of thiocyanate complexes of metals with water-soluble extractants ($C(SCN^-) = 2$, $C(Me) = 10^{-3} \cdot 10^{-2} \text{ mole}(1)$

10 - 10 mole/l)				
	📏 Экстрагент	R, %		
Аналит	Интервал кислотности, рН	C ₂ H ₅ OH	C ₃ H ₇ OH	ПЭГ- 1500
	Высаливател	$-(NH_4)_2$	SO_4	
Pd(II)	$0,1-2 \text{ M H}_2\text{SO}_4,$ pH = 1-4	97	98	95
Ru(III)	0,1–2 M H ₂ SO ₄	96	100	92
Ti(IV)	0,6–1 HCl	95	100	99
V(IV)	$0,1-2 \text{ M H}_2\text{SO}_4,$ pH = 1-6,5	90	94	95
Cr(III)	pH = 1–6	91	98	98
Zn(II)	$0,1-1 \text{ M H}_2\text{SO}_4,$ pH = 1-6	83	95	86
Mo(V)	0,5-1,5 H ₂ SO ₄	95	98	98
Высаливатель – NaNO ₃				
Sc(III)	0,4–0,8 HCl		98	98
Zr(IV)	0,25–1 M HCl	_*	99	99
Hf(IV)	0,25–1 M HCl		82	85

Примечание: *Нет расслаивания фаз

Note: *System does not separate

На степень извлечения металлов из нитратных и сульфатных растворов влияет концентрация лиганда, что обусловлено различной устойчивостью тиоцианатных комплексов металлов (рис. 1, 2). Практически полное извлечение более устойчивых тиоцианатных комплексов Pd(II), Ru(III) наблюдается при малых концентрациях лиганда (10^{-5} – 10^{-4} M), в отличие от менее устойчивых комплексов V(IV), Zn(II), Mo(V), Ti(IV), Cr(III), требующих избыток лиганда. В широком интервале концентраций тиоцианат-иона, включая 10 M, извлекаются комплексы Pd(II), Cr(III), Zn(II), Mo(V), V(IV), Zr(IV), Hf(IV), Ti(IV), Sc(III). Из концентрированных растворов тиоцианатионов (5–10 моль/л) Ru(III) не экстрагируется в отличие от Zn(II), Pd(II) и других металлов, образующих одно- и двухзарядные ацидокомплексы [Zn(SCN)₃]⁻, [Zn(SCN)₄]²⁻, [Pd(SCN)₄]²⁻. Понижение степени извлечения Ru(III) с увеличением концентрации тиоцианат-ионов до 1 М, возможно, связано с конкурентным влиянием лиганда или образованием B3A [Ru(SCN)₆]³⁻. Варьирование концентрации лиганда является основой для экстракционного разделения тиоцианатных комплексов металлов в ДВС.



Рис. 1. Зависимость степени извлечения тиоцианатных комплексов металлов изопропиловым спиртом в присутствии (NH₄)₂SO₄ от концентрации лиганда в водной фазе

Fig. 1. The dependence of extraction degree of thiocyanate complexes of metals with isopropyl alcohol in the presence of (NH₄)₂SO₄ on ligand concentration in an aqueous phase



Рис. 2. Зависимость степени извлечения тиоцианатных комплексов металлов изопропиловым спиртом в присутствии NaNO₃ от концентрации лиганда в водной фазе



Экстракция проводилась из кислых растворов NH₄SCN, KSCN, подкисление осуществляли при помощи H₂SO₄, HCl. Интервал кислотности, где наблюдается максимальное извлечение аналитов (табл. 1), обусловлен устойчивостью комплексов, гидролизом и, в случае V(IV), окислительновосстановительными процессами. При извлечении тиоцианатного комплекса V(IV) уменьшение степени извлечения при pH>6,5, возможно, связано с его окислением в щелочной среде до ванадатионов.

Экстракцию изопропанолом тиоцианатных комплексов металлов на примере Pd(II), V(IV), Sc(III) можно представить уравнением:

$$\begin{split} & M_m \{ Pd(SCN)_2 \downarrow +nSCN^{-}\} \cdot mH_2O(B) + \\ & +(NH_4)_2 SO_4 \cdot kH_2O + yC_3H_7OH \cdot zH_2O \leftrightarrow \\ & \leftrightarrow \{ M_m Pd(SCN)_{(2+n)} \cdot yC_3H_7OH \cdot zH_2O \} (o) + \\ & +(NH_4)_2 SO_4 \cdot (k+m)H_2O(B), \\ & M_2[VO(SCN)_4] \cdot nH_2O(B) + yC_3H_7OH \cdot zH_2O(o) + \\ & +(NH_4)_2 SO_4 \cdot kH_2O(B) \leftrightarrow \\ & \leftrightarrow M_2[VO(SCN)_4] \cdot yC_3H_7OH \cdot zH_2O(o) + \\ & +(NH_4)_2 SO_4 \cdot (k+m)H_2O(B), \\ & Sc(OH)_2 SCN \cdot nH_2O(B) + yC_3H_7OH \cdot zH_2O(o) + \\ & +NaNO_3 \cdot kH_2O(B) \leftrightarrow \\ & Sc(OH)_2 SCN \cdot yC_3H_7OH \cdot zH_2O(o) + \\ & +NaNO_3 \cdot (k+n)H_2O(B), \\ & \end{pmatrix}$$

где М=NH₄⁺ или Н⁺; (в) и (о) означают принадлежность к водной и органической фазам соответственно.

Гидратно-сольватный механизм экстракции и состав экстрагируемых соединений изучен методами ИК-, ЯМР-спектроскопии, химического анализа, сдвига равновесий и газовой хроматографии [8–9].

В ИК спектрах экстрактов исследуемых комплексов металлов, по сравнению со спектром чистого изопропанола, наблюдается уширение полос в области 3200 см⁻¹, 1600–1400 см⁻¹, что обусловлено образованием водородной связи иона диоксония с ОН-группами экстрагента (рис. 3).



Рис. 3. ИК спектры изопропанола (1) и тиоцианатного комплекса молибдена(V) (2)

Fig. 3. IR spectra of isopropyl alcohol (1) and thiocyanate complex of molybdenum(V) (2)

Методами химического анализа и газовой хроматографии изучено распределение тиоцианати сульфат-ионов, воды, спирта в системе вода – изопропанол – тиоцианатный комплекс Mo(V). Установлено, что содержание в органической фазе тиоцианат- и сульфат-ионов составляет 1,4 и 3,1 моль/л, соответственно, воды – 27 об. % [8].

Методом ЯМР¹Н-спектроскопии показано, что содержание воды в экстракте ассоциата Mo(V) определяется концентрацией солей, извлекаемых из водной в органическую фазу. На этой основе с использованием компьютерной программы (SAS, версия 6.04) и модели Σ[H₂O]=[H₂O]_{своб.}+k₁[NH₄⁺]+ +k₂[MoO(SCN)₅²⁻] поставлен расчетный эксперимент, который позволил оценить (на примере тиоцианатного комплекса молибдена) количество молекул воды (у) в оболочке ассоциата из соотношения: y=Σ[H₂O]-[H₂O]_{своб.}, где Σ[H₂O], [H₂O]_{своб.} общее количество молекул воды в экстракте и количество молекул воды, не вошедшие в состав ассоциата, соответственно, k1 и k2 - коэффициенты, характеризующие количество молекул воды, связанной с катионом и анионом. Показано, что в органическую фазу извлекается соединение $M_2[MoO(SCN)_5] \cdot H_2O \cdot yC_3H_7OH.$

Количество молекул спирта, входящее в состав экстрагируемого соединения, определяли методом сдвига равновесий. Для этого изучали зависимость степени извлечения молибдена(V) из толуольно-спиртовых смесей. Толуол не экстрагирует тиоцианатный комплекс молибдена(V). Максимальное извлечение молибдена(V) наблюдается при концентрации спирта 2,0 моль/дм³. Тангенс угла наклона билогарифмической зависимости коэффициента распределения молибдена(V) из тиоцианатных растворов характеризуется переходом в органическую фазу ионного ассоциата $M_2[MoO(SCN)_5] \cdot H_2O \cdot C_3H_7OH$, где $M=NH_4^+$ или H^+ .

Таблица 2

Состав экстрагируемых соединений и константы экстракции

Table 2. Composition of extracted compounds and extraction constants

Состав	$lg\overline{K}_{ex} \pm \frac{S \cdot t_p}{\sqrt{n}}$ (n=5, P=0,95)
$M_2[Pd(SCN)_4] \cdot 5C_3H_7OH \cdot yH_2O$	$6,7 \pm 0,2$
M[Ru(SCN) ₄]·5C ₃ H ₇ OH·yH ₂ O	$3,1 \pm 0,2$
$M[Zn(SCN)_3]$ ·5C ₃ H ₇ OH·yH ₂ O	$3,62 \pm 0,04$
Sc(OH) ₂ SCN·4C ₃ H ₇ OH·yH ₂ O	2,7±0,1
M[Cr(SCN) ₄]·xC ₃ H ₇ OH·yH2O	2,1±0,2
M ₂ [VO(SCN) ₄]·xC ₃ H ₇ OH·yH ₂ O	2,7±0,1
M[ZrO(SCN) ₃]·3C ₃ H ₇ OH·yH ₂ O	1,5±0,1

Состав комплекса в органической фазе подтверждается спектрофотометрическими исследованиями. В спектрах поглощения экстрагируемого соединения наблюдается максимум поглощения при λ =470 нм, характерный для тиоцианатного

комплекса молибдена(V) состава [MoO(SCN)₅]²⁻. Состав экстрагируемых соединений других металлов и рассчитанные константы экстракции представлены в табл. 2.



Рис. 4. Спектры поглощения тиоцианатных комплексов ругения(III): 1 – водная фаза, 2 – этанол, 3 – изопропанол, 4 – ацетон (C(Ru3+) = $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, C(SCN–) = 0,4 моль/л) Fig. 4. Absorbance spectra of thiocyanate complexes of ruthenium(III): 1 – aqueous phase, 2 – ethyl alcohol, 3 – isopropyl alcohol, 4 – acetone (C(Ru³⁺) = $2 \cdot 10^{-4}$ mole/l, C(SCN–) = 0.4 mole/l)

Таблица 3

Факторы разделения некоторых металлов с приме-
нением ДВС NH ₄ SCN – (NH ₄) ₂ SO ₄ – H ₂ O – C ₃ H ₇ OH
Table 3. Factors of separation of some metals using ABS
$NH_4SCN = (NH_4)_2SO_4 = H_2O = C_3H_7OH$

Разделяемые элементы,			
условия разделения		Коэффициент	
Органическая фаза	Водная фаза	разделения	
V(IV), pH 5, C(SCN)=2 M	V(V)	400	
Ru(III), pH 2, C(SCN)=0,1 M	Rh(III)	100	
	РЗЭ	La – 176, Ce(III) – 102, Pr – 160, Sm – 80, Eu – 76, Tb – 56, Dy – 56, Ho – 43, Er – 41, Tm – 21, Yb – 45	
Sc(III),	Al	15	
C(HCI)=2 M, C(SCN)=2 M	Bi	375	
	Ca	110	
	Mg	59	
	Ni	136	
	Ga	34	
	In	6	

В ИК спектрах экстрактов Sc(III), Cr(III), V(IV) по сравнению с холостым опытом, присутствуют полосы поглощения, характерные для координированной через атом азота тиоцианатной группы: 2060–2068 см⁻¹ – v(CN), 838 см⁻¹ – v(CS), 471–497 см⁻¹ – δ (NCS). Широкая полоса поглощения в области 3600–2800 см⁻¹ указывает на наличие связанной воды. В спектре Sc(III) дополнительно также появляется полоса в области 1143 см⁻¹ – δ (ScOH), соответствующая образованию гидроксокомплекса. Дополнительные полосы в спектре экстракта V(IV) в области 510 см⁻¹, соответствуют деформационным колебаниям, и 930, 850 см⁻¹ – валентным колебаниям VO.

Наблюдается увеличение светопоглощения экстрактов по сравнению с водной фазой за счет абсолютного концентрирования, увеличения устойчивости комплекса в экстракте и сольватации соединения молекулами органического растворителя. На рис. 4 на примере тиоцианатного комплекса Ru(III) представлены спектры поглощения экстрактов и водной фазы.

Известно, что V(IV), в зависимости от концентрации тиоцианат-ионов в водной фазе, образует разнозарядные ацидокомплексы: $[VO(SCN)_3]^-$, $[VO(SCN)_4]^2^-$, $[VO(SCN)_6]^3^-$. При переходе в органическую фазу происходит сдвиг равновесия в сторону образования наиболее устойчивого двухзарядного комплекса $[VO(SCN)_4]^{2-}$ с $\lambda_{max} = 590$ и 760 нм.

Следует отметить, что с увеличением концентрации лиганда в водной фазе в интервале

0,28-0,75 М наблюдается незначительное увеличение светопоглощения экстрактов хрома(III) при одинаковой степени извлечения аналита (R = 98 %). Положение максимумов при этом не меняется. Это обусловлено тем, что, наряду с преобладающей экстракцией [Cr(SCN)₄], извлекаются более координационно-насыщенные комплексы [Cr(SCN)₅]²⁻, [Cr(SCN)₆]³⁻, которые поглощают при тех же длинах волн, что и однозарядный комплекс, но имеют более интенсивную окраску [19]. Это подтверждается результатами экспериментальных исследований хрома(III) из водной фазы, содержащей раствор соли К₃[Cr(SCN)₆], в оптимальных условиях экстракции.

Результаты проведенных исследований являются основой разработки методик отделения Sc от P3Э, V(IV) от V(V), Ru(III) от Rh(III) (табл. 3). Высокие коэффициенты разделения металлов достигаются на основе различной устойчивости разнозарядных тиоцианатных комплексов в водной фазе, выбора высаливателя с учетом его комплексообразующих свойств, кинетических факторов для Ru(III) и Rh(III), изменения состояния форм аналита при регулировании рН среды для V(IV) и V(V). В оптимальных условиях скандий можно отделить от элементов, образующих менее устойчивые тиоцианатные комплексы (РЗЭ, Ni, Ca, Mg и др.), а также от элементов, образующих ВЗА типа $[Bi(SCN)_6]^{3-}$. Разделение V(IV) и

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014 том 57 вып. 4

V(V) основано на изменении состоянии аналитов при повышении pH, имеющих различное экстракционное поведение.

На основе проведенных исследований экстракционного извлечения и разделения аналитов разработаны экстракционно-фотометрические, экстракционно-атомно-абсорбционные, экстракционно-комплексонометрические и комбинированные методики спектрофотометрического определения металлов (табл. 4). Сочетание атомноабсорбционного определения с предварительным экстракционным извлечением позволяет проводить определение содержаний V(IV) и Мо в воде ниже ПДК в 35 и 10 раз соответственно. Для повышения селективности определения аналитов в экстрактах применяли маскирующие вещества – фторид-ионы, тиомочевину, аскорбиновую кислоту и др.

Таблица 4

Метрологические характеристики разработанных методик [8-10] *Table 4*. Metrological characteristics of developed me-

thods [8-10]

			-		
Аналит	Объект анализа	Методика	Интервал опре- деляемых содер- жаний, мкг/см ³	С _{тіп} , мкг/см ³	Sr
Мо		Экстракционно- фотометрическая	1–6	0,3	0,04
	Питьевая вода	Экстракционно- атомно- абсорбционная	0,2–20		0,04
Ru	Лом и отходы радио- электронной аппаратуры	Экстракционно- фотометрическая	0,3–10	0,1	0,03- 0,05
Zn	Медь и мед- ные сплавы	Экстракционно- комплексоно- метрическая	3-45%		0,001– 0,003
	Почва	Комбинированная с арсеназо III	0,04–0,8	0,02	0,05– 0,07
Sc	Модельный раствор	Экстракционно- комплексоно- метрическая	0,04-10 мг/мл		0,006– 0,01
Cr(III)	Шахтные отвалы	Комбинированная с хромазуролом S	0,02–0,2	0,01	0,03- 0,06
	Шахтная,	Комбинированная с хромазуролом S	0,02–0,1	0,01	0,03- 0,04
V(IV)	верхностная воды	Экстракционно- атомно- абсорбционная	0,005– 0,04	0,003	0,04– 0,08
	Сталь легированная	Комбинированная с арсеназо III	0,05–1	0,02	0,05
Zr	Модельный раствор	Экстракционно- комплексоно- метрическая	0,02–5 мг/мл		0,04

Правильность методик анализа доказана методом введено-найдено, сравнением с другим методом и анализом стандартных образцов почвы и стали для цинка и циркония. Продолжительность определения не превышает 20 мин. Разработанные альтернативные методики анализа отличаются экспрессностью, достаточной чувствительностью, сходимостью, экономичностью и экологической безопасностью.

ЛИТЕРАТУРА

 Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов. М.: Наука. 1973. 379 с.;

Zolotov Yu. A., **Iofa B.Z., Chuchalin L.K.** Extraction of halide complexes of metals. M.: Nauka. 1973. 379 p. (in Russian).

- 2. Rozycki C. // Chem. Anal. 1969. V. 14. P. 755-769.
- Rozycki C., Lachowicz E. // Chem. Anal. 1970. V. 15. P. 255–269.
- Нифантьева Т.И., Шкинев В.М., Спиваков Б.Я., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 34. № 8. С. 1368–1373;
 Nifant'eva T.I., Shkinev V.M., Spivakov B. Ya., Zolotov Yu. A. // Zhurn. Analit. Khimii. 1989. V. 14. N 8. P. 1368–1373 (in Russian).
- Rogers R.D., Bond A.H., Bauer C.B. // Sep. Sci. Technol. 1993. V. 28 (5). P. 1091–1126.
- Нифантьева Т.И., Беляева В.К., Гатинская Н.Г., Шкинев В.М., Маров И.Н., Спиваков Б.Я. // Журн. неорг. химии. 1989. Т. 34. № 5. С. 1256–1259; Nifant'eva T.I., Belyaeva V.K., Gatinskaya N.G., Shkinev V.M., Marov I.N., Spivakov B. Ya. // Zhurn. Neorg. Khimii 1989. V. 34. N 5. P. 1256–1259 (in Russian).
- Shibukawa M., Nakayama N., Hayashi T., Shibuya D., Endo Y., Kawamura S. // Anal. Chim. Acta. 2001. V. 427. P. 293–300.
- Шевчук И.А., Симонова Т.Н., Гонтарь Е.С., Рокун А.Н. // Сборник научных трудов РХТУ им. Д.И. Менделеева «Химия и технология экстракции». М. 2001. Т. 2. С. 136–144.

Shevchuk I.A., Simonova T.N., Gontar E.S., Rokun A.N. // Proceedings of D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia «Chemistry and technology of extraction». M. 2001. V. 2. P. 136–144 (in Russian).

Кафедра аналитической химии

- Шевчук И.А., Симонова Т.Н., Гонтарь Е.С. // Укр. хим. журн. 2006. Т. 72. № 9. С. 29–33;
 Shevchuk I.A., Simonova T.N., Gontar E.S. // Ukr. Khim. Zhurn. 2006. V. 72. N 9. P. 29–33 (in Russian).
- Симонова Т.Н., Федотов А.Н., Белодед А.С. // Укр. хим. журн. 2008. Т. 74. № 8. С. 113–117;
 Simonova T.N., Fedotov A.N., Beloded A.S. // Ukr. Khim. Zhurn. 2008. V. 74. N 8. Р. 113–117 (in Russian).
- Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Мир. 1969. Ч. 2. 1206 с.;
 Sharlo G. Methods of analytical chemistry. Quantitative
 - analysis of inorganic compounds. M.: Mir. 1969. P. 2. 1206 p. (in Russian).
- Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия. 1970. 360 с.;
 Schwarzenbach G., Flaschka H. Complexometric titration. M.: Khimiya. 1970. 360 p. (in Russian).
- Химические и физико-химические методы анализа руд, пород и минералов. / Под ред. Басаргина Н.Н. М.: Наука. 1974. 94 с.;

Chemical and physico-chemical analysis of ores, rocks and minerals. / Ed. Basargin N.N. M.: Nauka. 1974. 94 p. (in Russian).

- Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия хрома. М.: Наука. 1979. 219 с.; Lavrukhina A.K., Yukina L.V. Analytical chemistry of chromium. М.: Nauka. 1979. 219 p. (in Russian).
- Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. Аналитическая химия платинових метал лов. М.: Наука. 1972. 613 с.;
 Ginzburg S.I., Ezerskaya N.A., Prokofieva I.V., Fedoren-

ko N.V., Shlenskaya V.I., Belskiy N.K. Analytical Chemistry of platinum metals. M.: Nauka.1972. 613 p. (in Russian).

- Шевчук И.А. Экстракция органическими основаними (ионные ассоциаты). Киев: Вища школа. 1978. 172 с.; Shevchuk I.A. Extraction with organic bases (ionic associates). К.: Vishcha shkola. 1978. 172 p. (in Russian).
- Бимиш Ф.Е. Аналитическая химия благородних металлов. М.: Мир. 1969. 400 с.;
 Beamish F.E. Analytical chemistry of noble metals. М.: Mir. 1969. 400 p. (in Russian).
- Комиссарова Л.Н. Неорганическая и аналитическая химия скандия. М.: Едиториал УРСС. 2006. 512 с.;
 Komissarova L.N. Inorganic and analytical chemistry of scandium. M.: Editorial URSS. 2006. 512 p. (in Russian).
- Kaufman Sh., Keyes S. L. // Anal. Chem. 1964. V. 36. N 9. P. 1777–1778.
В.Ю. Гусев, А.А. Горбунов

УСТОЙЧИВОСТЬ α-ДИАЛКИЛАМИНОКЕТОНОВ К ОКИСЛЕНИЮ КИСЛОРОДОМ ВОЗДУХА

(Институт технической химии УрО РАН) e-mail: info@itch.perm.ru

Получены а-диалкиламины ацетона и ацетофенона с радикалами C_2H_5 , C_6H_{13} и C_8H_{17} . Установлено, что производные ацетофенона с радикалами C_6H_{13} и C_8H_{17} окисляются в течение суток, соединение с этильными радикалами в течение суток окисляется мало, его окисление ускоряется при повышении температуры. Производные ацетона более устойчивы. Скорость их окисления при комнатной температуре существенно ниже. а-Диэтиламиноацетон может быть перегнан без разложения. Соединения с гексильными и октильными радикалами окисляются при повышении температуры до 150 °C.

Ключевые слова: α-диалкиламинокетоны, окисление кислородом воздуха

N',N'-Диалкилгидразиды карбоновых кислот формулы RCONHN(R')₂, где R = Alk, Ar; R = Alk обладают высокими координирующими свойствами по отношению к ионам меди(II) [1,2]. Одним из факторов, обусловливающих их высокую координирующую способность, является то, что гидразиды координируют ионы металлов за счет аминного атома азота и атома кислорода с образованием прочного пятичленного металлоцикла [3]. Гидразидная группа подвержена гидролизу [4], который, в зависимости от среды, протекает с образованием карбоновой кислоты или ее соли (1, 2):

 $\begin{array}{l} \text{RCONHNR'}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \leftrightarrows \text{RCOOH} + \text{NH}_3\text{NR'}_2^+ & (1) \\ \text{RCONHNR'}_2 + \text{OH}^- \leftrightarrows \text{RCOO}^- + \text{NH}_2\text{NR'}_2 & (2) \end{array}$

Замена амидного азота в гидразидной группе на метиленовую должна привести к увеличению стойкости к гидролизу, а также к росту гидрофобности соединений, что уменьшает их растворимость в воде. Поэтому соединения с такими улучшенными характеристиками могут представлять интерес как потенциальные экстракционные реагенты.

α-Диалкиламины кетонов можно рассматривать как аналоги гидразидов, в которых амидный атом азота заменен на метиленовый радикал:



а-Диалкиламины кетонов

Поэтому α-диалкиламины кетонов, по аналогии с диалкилгидразидами, могут координировать ионы металлов с образованием хелатных комплексов:



Следовало ожидать, что эти соединения с длинными углеводородными радикалами, так же как и гидразиды, будут обладать высокими экстракционными свойствами по отношению к ионам меди(II) и другим цветным металлам. Поэтому исследование их свойств как потенциальных координирующих реагентов представляет интерес.

В литературе описан ряд α -диалкиламинов кетонов. В работе [5] получены α -диалкиламины ацетона общей формулы AcCH₂NR₂, где R = Me-Am. Авторами выделен α -диэтиламиноацетофенон после взаимодействия α -хлорацетофенона с диэтиламином [6]. В работе [7] взаимодействием 2-бромацетофенона с соответствующим диалкиламином синтезированы соединения общей формулы BzCH₂NR₂, где R = Me, Et. Было установлено, что при встряхивании α -дибутиламинобензофенона с кислородом в течение 12 ч абсорбируется 1 моль-экв. O₂ [8].

Нами были получены некоторые α-диалкиламины ацетона и ацетофенона и изучена их устойчивость к окислению методом хроматомасс-спектрометрии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался хромато-массспектрометр Agilent Technologies 6890N/597В (США), колонка HP-5ms, 30 м × 0,25 мм, 0,25 мкм, газ-носитель – гелий (1 мл/мин), ионизация электронным ударом (70 эВ). Обработку хроматограмм проводили методом внутреннего нормирования.

Методика синтеза α-диалкиламинокето-

нов. Синтез реагентов проводили по методике, описанной в [9]. К раствору в бензоле или толуоле диалкиламина, взятого в двукратном избытке, при перемешивании и охлаждении реакционной массы водой со льдом по каплям добавляли раствор соответствующего α-бромкетона в том же растворителе. После выдерживания смеси в течение нескольких часов выделившийся осадок соли амина отфильтровывали. Маточный раствор исследовали на хромато-масс-спектрометре. После отгонки растворителя продукт перегоняли и также исследовали на хромато-масс-спектрометре.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

PhCOCH₂N(Et)₂. При стоянии реакционной смеси в течение суток в ней появляются небольшие количества продуктов окисления вещества: HCON(Et)₂ – 5,6 %, PhCOOH – 2,4 %, PhCON(Et)₂ – 4,4 %, PhCOCOPh – 1 %. Их образование может быть объяснено протеканием следующих реакций:

 $PhCOCH_2N(Et)_2 + O_2 \rightarrow PhCOOH + HCON(Et)_2$

Возникающие при окислении радикалы $PhCO \cdot u \cdot N(Et)_2$ рекомбинируют, давая следующие продукты:

PhCO· + ·N(Et)₂ → PhCON(Et)₂ PhCO· + ·COPh → PhCOCOPh

Содержание основного вещества в реакционной смеси после отгонки растворителя (толуола) до 136 °С уменьшилось с 85,8 % до 44,9 %, а продуктов окисления возросло и составило: HCON(Et)₂ – 9,5 %, PhCOOH – 29,7 %, PhCON(Et)₂ – 6,7 %, PhCOCOPh – 3,3 % (рис. 1 а).

Таким образом, при температуре кипения толуола происходит заметное окисление этого соединения. При перегонке α -диэтиламинобензофенона при пониженном давлении при 157 °C визуально наблюдалось его дальнейшее разложение. В перегнанном продукте доля основного вещества уменьшилась до 19,1 %, а содержание продуктов его окисления увеличилось: PhCOOH до 62 %, PhCON(Et)₂ до 7,5 %, PhCOCOPh до 3,6 % (рис. 1 б). Это не согласуется с приведенными в литературе данными о том, что это соединение может быть перегнано без разложения при t = 148-152 °C/30 мм Hg [6].

PhCOCH₂N(Hex)₂. При стоянии реакционной смеси в течение ночи содержание вещества снизилось с 57,4 % до 7,8 % (рис. 2). Одновременно появились пики продуктов окисления: PhCOOH (8,6 %), HCON(Hex)₂ (36,2 %), PhCOCOPh (1,7 %).

PhCOCH₂N(Oct)₂. На другой день после проведения синтеза продукт реакции в хроматограмме не обнаруживается. В реакционной смеси



Рис. 1. Хроматограмма реакционной смеси с PhCOCH₂N(Et)₂, А - интенсивность сигнала: а) – после отгонки толуола; б) – после перегонки продукта реакции в вакууме. 1 – HCON(Et)₂; 2 – PhCOOH; 3 – PhCOCH₂N(Et)₂; 4 – PhCON(Et)₂;

Fig. 1. Chromatogram of the reaction mixture with PhCOCH₂N(Et)₂, A – signal intensity: a) – after toluene evaporation; b) – after distillation of reaction product in vacuum. 1 – HCON(Et)₂; 2 – PhCOOH; 3 – PhCOCH₂N(Et)₂;

 $4 - PhCON(Et)_2$; 5 - PhCCOPh



Рис. 2. Хроматограмма реакционной смеси с PhCOCH₂N(Hex)₂ на другой день после синтеза: 1 – PhCOOH; 2 – HN(Hex)₂; 3 – HCON(Hex)₂; 4 – PhCOCOPh; 5 – PhCOCH₂N(Hex)₂

Fig. 2. Chromatogram of the reaction mixture with PhCOCH₂N(Et)₂ in a day after syntheses: 1 – PhCOOH; 2 – HN(Hex)₂; 3 – HCON(Hex)₂; 4 – PhCOCOPh; 5 – PhCOCH₂N(Hex)₂ присутствуют только продукты его окисления: PhCOOH и HCON(Oct).

AcCH₂**N**(**Et**)₂. Реагент более устойчив, чем соответствующее производное ацетофенона. Он был перегнан при 150-155 °C, n = 1,4239 (лит. n = 1,4249 [5]). После стояния в течение двух суток содержание основного вещества в нем составило 95 %. Однако через 10 дней оно снизилось до 26,3 % (рис. 3). В хроматограмме появились сигналы продуктов его окисления: AcCH₂OAc – 5,9 %, HCON(Et)₂ – 48,4 %, AcN(Et)₂ – 8,4 %.



Рис. 3. Хроматограмма AcCH₂N(Et)₂ через 10 дней после его получения: 1 – CH₃COCH₂OAc; 2 – AcCH₂N(Et)₂; 3 – HCON(Et)₂; 4 – AcN(Et)₂ Fig. 3. Chromatogram of AcCH₂N(Et)₂ in ten days after syntheses: 1 – CH₃COCH₂OAc; 2 – AcCH₂N(Et)₂; 3 – HCON(Et)₂; 4 – AcN(Et)₂

АсСН₂N(Hex)₂. На другой день после синтеза содержание основного вещества в реакционной смеси понизилось с 42 % до 36 %. В хроматограмме есть пики продуктов окисления: HCON(Hex)₂ (3 %) и CH₃CON(Hex)₂ (3 %). При перегонке в вакууме в интервале 133-150°C/8 мм Нд вещество разлагается с отщеплением HN(Hex)₂. Его содержание в перегнанном продукте составило 30 %.

AcCH₂N(Oct)₂. При стоянии реакционной смеси в течение суток продуктов окисления в ней не обнаружено. Вещество полностью разлагается при попытке выделить его перегонкой в вакууме при 196-212 °C/20 мм Hg. После перегонки в хроматограмме отсутствует пик основного вещества. В ней обнаруживаются лишь NH(Oct)₂ и небольшие количества других продуктов его окисления.

Таким образом, полученные соединения, в особенности производные ацетофенона, оказались неустойчивы к действию кислорода воздуха. Устойчивость этих соединений к окислению снижается с ростом длины N,N-алкильных радикалов – α -диалкиламины ацетофенона с радикалами C₆H₁₃ и C₈H₁₇ практически полностью окисляются в течение суток. Производные ацетона оказались более устойчивы. Они не претерпевают заметных изменений в течение нескольких дней. Соединения с радикалами C₆H₁₃ и C₈H₁₇ разлагаются при попытке выделить их перегонкой.

Различие в устойчивости к окислению производных ацетофенона и ацетона может быть связано с различием в индукционных эффектах, создаваемых ароматическим и алифатическим радикалами. Атомы водорода метиленовой группы, находящейся между карбонильной группой и атомом азота, из-за –І-эффекта этих структурных фрагментов обладают большой подвижностью, что, видимо, облегчает ее окисление. –І-Эффект фенильного радикала в производных ацетофенона увеличивает подвижность этих водородных атомов (а), +І-эффект метильного радикала в производных ацетона, напротив, понижает ее (б):



Замена α-атома азота в гидразидной группе на метиленовый радикал приводит к резкому увеличению способности соединений окисляться кислородом воздуха. Поэтому α-диалкиламины кетонов не могут использоваться в качестве экстракционных реагентов, а могут применяться в качестве промежуточных продуктов при синтезе.

ЛИТЕРАТУРА

- Гусев В.Ю., Радушев А.В., Богомазова Г.С., Батуева Т.Д. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 1. С. 21-24;
 Gusev V.Yu., Radushev A.V., Bogomazova G.S., Batueva T.D. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 1. P. 21-24 (in Russian).
- Радушев А.В., Гусев В.Ю., Батуева Т.Д., Богомазова Г.С., Шабалина Л.С., Тырышкина В.Н., Карманов В.И. // ЖНХ. 2006. Т. 51. № 12. С. 2096-2099; Radushev A.V., Gusev V.Yu., Batueva T.D., Bogomazova G.S., Shabalina L.S., Tyryshkina V.N., Karmanov V.I. // Rus. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. N 12. P. 1973-1976.
- Ваулина В.Н., Гусев В.Ю., Радушев А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 12. С. 38-42; Vaulina V.N., Gusev V.Yu., Radushev A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 12. P. 38-42 (in Russian).
- Греков А.П., Мавреник О.В., Малютенко С.А. // ЖОрХ. 1970. Т. 6. Вып. 1. С. 94-97; Grekov А.Р., Mavrenik O.V., Malyutenko S.A. // Zhurn. Org. Khimii. 1970. V. 6. N 1. P. 94-97 (in Russian).

- Magee J.W., Henze H.R. // J. Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. N 9. P. 2148-2151.
- 6. **Marvel C.S., du Vigneaud V.** // J. Am. Chem. Soc. 1924. V. 46. N 9. P. 2093-2099.
- 7. Kosmalski N., Wojtczak A., Zaidlewicz M. // Tetrahedron: Asymmetry. 2009. V. 20. N 10. P. 1138-1143.
- Golding D.R.V., McNeely W.H. // J. Am. Chem. Soc. 1946. V. 68. P. 1847-1848.
- Chapman N.B., Triggle D.J. // J. Chem. Soc. 1963. N 3(1). P. 1385-1400.

УДК 66.094.25:541.127

Е.В. Ефремов, Д.В. Филиппов, Н.Ю. Шаронов

КИНЕТИКА ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И 4-НИТРОТО-ЛУОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ И НАНЕСЕННЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

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

Кинетическим методом исследовано влияние природы, состава жидкой фазы и типа катализатора на кинетику реакций гидрогенизации малеиновой кислоты и 4-нитротолуола. Приведены наблюдаемые кинетические характеристики изученных реакций.

Ключевые слова: скелетный никель, нанесенный палладиевый катализатор, малеиновая кислота, 4-нитротолуол, гидрирование

Исследованию кинетики реакций гидрогенизации различных органических соединений к настоящему времени посвящено большое количество работ.

В частности, процесс гидрогенизации нитробензола обычно используется как стандартная реакция при исследовании и сравнении активности катализаторов [1-3]. В то же время, приводимые кинетические характеристики реакций относятся к конкретным каталитическим системам. В работах [4-7] показано, что тип катализатора, а также природа и состав растворителя оказывают существенное влияние на кинетические характеристики реакции наряду с температурой и концентрациями исходных веществ.

Ряд исследований посвящен изучению реакции жидкофазной гидрогенизации малеиновой кислоты. В работах [8,9] рассматривается влияние температуры, давления водорода и состава реакционной среды на протекание процесса. Однако информация по кинетическим характеристикам гидрогенизации малеиновой кислоты и ее производных достаточно ограничена.

Целью настоящей работы является исследование кинетики реакций гидрогенизации малеата натрия и 4-нитротолуола (как представителей органических соединений, содержащих различные группы) с использованием промышленных нанесенных палладиевых катализаторов и скелетного никелевого катализатора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовались скелетный никелевый катализатор, а также нанесенные палладиевые катализаторы четырех типов: образец I – на подложке γ-Al₂O₃ с преднанесенным углем с содержанием активного металла 10 %; образец II на аналогичной подложке с содержанием активного металла 7.5 %; образец III – на аналогичной подложке с содержанием активного металла 5 %; образец IV - на подложке активного угля марки АРД-1 с содержанием металла 10 %. Скелетный никель получали обработкой никель-алюминиевого сплава состава 47.5 масс. % Ni, 50.2 масс. % Al, 0.3 масс. % Fe водным раствором гидроксида натрия по методике [10]. Катализатор, полученный по данной методике, имел удельную поверхность и пористость, равные, соответственно, 90±2 m^2/Γ и 0.5±0.06 см³/см³ Ni, а максимум распределения объема пор по радиусу отвечал среднему радиусу пор 2 нм.

Образцы палладиевых катализаторов были предоставлены ФКП "Завод имени Я.М. Свердлова". Удельная поверхность катализатора с 10% содержанием активного металла на носителе 2 % C/γ -Al₂O₃ составила 15.7±0.5 м³/г, а 10 % палла-

диевого катализатора на угле АРД – 442.5±13.2 м³/г. Активацию катализаторов водородом проводили непосредственно перед проведением экспериментов в исследуемом растворителе в течение 30÷60 минут при температуре 303 К.

Гидрогенизация проводилась при атмосферном давлении водорода в термостатируемом герметичном реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы.

В реактор вносились 100 см³ жидкой фазы и суспензия, содержащая 0.25 г скелетного никелевого катализатора или 0.30 г нанесенного палладиевого катализатора, предварительно отмытого используемым растворителем. В качестве растворителей использовали смесь 2-пропанол-вода азеотропного состава, уксусную кислоту при гидрировании 4-нитротолуола, а также 0.1 молярный раствор серной кислоты, 0.1 и 0.01 молярные растворы гидроксида натрия и дистиллированную воду при гидрировании малеата натрия. Собранная система продувалась водородом, и после герметизации катализатор насыщался водородом при постоянном перемешивании. Затем в реактор вво-

дилось известное количество гидрируемого вещества. Реакция проводилась при температуре 303К. Интенсивность перемешивания жидкой фазы при гидрогенизации малеата натрия составляла 3000 об/мин. При этом скорость растворения водорода и внешняя диффузия не оказывают влияния на скорость реакции. По объему поглощенного водорода за определенный промежуток времени рассчитывали наблюдаемые скорости реакции и количество прореагировавшего гидрируемого соединения.

С целью формального описания кинетики изучаемых реакций методом Вант-Гоффа были определены наблюдаемая константа скорости и общий порядок реакции, равный порядку по гидрируемому соединению, так как концентрация водорода поддерживалась постоянной на всем протяжении опыта. Кинети-

ческие параметры были определены для областей с высокой концентрацией ($\alpha = 0 \div 0.2$ по водороду) и с низкой концентрацией ($\alpha = 0.8 \div 1$ по водороду) гидрируемого соединения.

С целью получения надежных и воспроизводимых экспериментальных данных опыты проводились 3-5 раз. Сопоставление результатов отдельных опытов позволило с большей достоверностью установить характер кинетической зависимости гидрогенизации малеата натрия и 4нитротолуола. Погрешность в определении кинетических параметров не превышала 8% для различных серий опытов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены наблюдаемые кинетические параметры реакции гидрогенизации малеата натрия на никелевых и нанесенных палладиевых катализаторах различного состава. Из приведенных в таблице данных следует, что наибольшую активность в реакции гидрирования малеата натрия проявляет скелетный никелевый катализатор. Для нанесенных палладиевых катализаторов наблюдается зависимость скорости реакции от состава носителя и содержания активного металла: скорость снижается при переходе от подложки $\gamma - Al_2O_3$ с преднанесенным углем к подложке угля АРД и при уменьшении концентрации активного металла, причем не пропорционально содержанию палладия.

Таблица 1

Кинетические параметры реакции жидкофазной гидрогенизации малеата натрия в среде 0.01 молярного раствора гидроксида натрия

Table 1. The kinetic parameters of sodium maleate liquid-phase hydrogenation in the 0.01M aqueous solution of sodium hydroxide

Катализатор	Жидкая фаза	$V_{\alpha = 0 \div 0.2},$ ммоль/($\Gamma_{\text{кат}} \cdot c$)	α	$k_{{\scriptscriptstyle Habn}} \cdot 10^5$
10% Pd/2%	0.01 M	0.0461	0÷0.2	4.61 [моль/(г _{кат} ·с)]
$C/\gamma - Al_2O_3$	NaOH	0.0401	0.8÷1	0.27 [(г _{кат} /моль) ^{1/2} /c]
5% Pd/2%	0.01 M	0.0186	0÷0.2	0.35 [моль/(г _{кат} ·с)]
$C/\gamma - Al_2O_3$	NaOH	0.0100	0.8÷1	0.17 [1/c]
10% Pd/C (АДП)	0.01 M	0.0201	0÷0.2	2.01 [моль/(г _{кат} ·с)]
	NaOH		0.8÷1	0.09 [(г _{кат} /моль) ^{1/2} /с]
Скелетный никель	0.01 M	0 1265	0÷0.2	12.65 [моль/(г _{кат} ·с)]
	NaOH	0.1203	0.8÷1	0.45 [1/c]

На рис. 1 приведена кинетическая кривая реакции гидрогенизации малеата натрия на нанесенном палладиевом катализаторе образца I в 0.01 М растворе гидроксида натрия. Кинетическая кривая реакции на палладиевом катализаторе образца IV имеет аналогичный вид: в начале реакции реализуется нулевой порядок, в конце порядок равен 1/2, что может свидетельствовать об аналогичности механизмов протекания реакции на данных катализаторах.

В случае проведения процесса гидрогенизации на палладиевом катализаторе образца III в начале реакции наблюдается порядок, равный 1/2. С уменьшением концентрации реагента порядок реакции изменялся на первый. Причины данных отличий, вероятно, заключаются в малом, по сравнению с остальными катализаторами, содержании активного металла и, как следствие, более значительном влиянии носителя на кинетику процесса.



Рис. 1. Кинетическая кривая гидрирования малеата натрия в среде 0.01M H₂SO₄ на катализаторе 10% Pd/2% C/ γ – Al₂O₃ Fig. 1. The kinetic curve of sodium maleate hydrogenation on 10% Pd/2% C/ γ - Al₂O₃ catalyst in a 0.01 M H₂SO₄ aqueous solution

При протекании гетерогенно-каталитических реакций жидкая фаза может оказывать воздействие на протекание процесса. Одним из механизмов воздействия является влияние растворителя на распределение различных индивидуальных адсорбционных состояний водорода на поверхности катализатора.

В табл. 2 приведены наблюдаемые кинетические параметры реакции жидкофазной гидрогенизации малеата натрия на скелетном никелевом и палладиевом (образец I) катализаторах в средах с различными величинами кислотности.

Для образца I палладиевого катализатора общий вид кинетических кривых остается примерно одинаков во всех рассмотренных растворителях: сохраняется нулевой порядок в начале реакции и 1/2 – в конце. Однако нужно заметить, что при протекании процесса в кислой среде нулевой порядок реализуется при существенно более низких концентрациях гидрируемого соединения, чем в других средах. В кислой среде также наблюдается наиболее высокая скорость протекания реакции.

Для процессов, протекающих на скелетном никеле во всех средах характерны нулевой порядок в начале реакции и первый – в конце. Скорость реакции в случае реализации нулевого порядка имеет более высокое значение в щелочной среде, чем в нейтральной. Однако следует отметить, что при pH 12 реакция гидрирования на скелетном никеле протекает быстрее, чем при pH 13. Аналогичное поведение было выявлено и при проведении процесса на палладиевом катализаторе образца I. Данную закономерность можно объяснить уменьшением растворимости водорода с ростом концентрации гидроксида натрия в растворе.

Таблица 2

Кинетические параметры реакции жидкофазной гидрогенизации малеата натрия в средах с различными величинами кислотности

Table 2. Kinetic parameters of sodium maleate hydrogenation reaction in aqueous solutions with different pH

Катализатор	Жидкая фаза	V _{α = 0÷0.2} , ммоль/(г _{кат} ⋅с)	α	$k_{{}_{\text{набл}}} \cdot 10^5$
10% Pd/2%	0.01 M	0.0454	0÷0.2	4.61 [моль/(г _{кат} ⋅с)]
$C/\gamma - Al_2O_3$	NaOH		0.8÷1	0.27 [(г _{кат} /моль) ^{1/2} /с]
10% Pd/2%	0.1 M	0.0372	0÷0.2	3.72 [моль/(г _{кат} ·с)]
$C/\gamma - Al_2O_3$	NaOH	0.0372	0.8÷1	0.22 [(г _{кат} /моль) ^{1/2} /c]
10% Pd/2%	ПО	0.0242	0÷0.2	3.42 [моль/(г _{кат} ·с)]
$C/\gamma - Al_2O_3$	П ₂ Одист	0.0342	0.8÷1	0.22 [(г _{кат} /моль) ^{1/2} /с]
10% Pd/2% C/γ – Al ₂ O ₃	0.1 M H ₂ SO ₄	0.0893	0÷0.2	8.93 [моль/(гиат.с)]
			0.8÷1	0.31 [(г _{кат} /моль) ^{1/2} /с]
Скелетный	0.01 M	0.10/5	0÷0.2	12.65 [моль/(гиат.с)]
никель	NaOH	0.1265	0.8÷1	0.45 [1/c]
Скелетный	0.1 M	0.00(7	0÷0.2	9.67 [моль/(г _{кат} ∙с)]
никель	NaOH	0.0967	0.8÷1	0.36 [1/c]
Скелетный	шо	0.0720	0÷0.2	7.29 [моль/(г _{кат} ·с)]
никель	Н ₂ Одист	0.0729	0.8÷1	0.22 [1/c]

На рис. 2 приведена кинетическая кривая реакции гидрирования 4-нитротолуола в азеотропной смеси 2-пропанол – вода на нанесенном палладиевом катализаторе образца І. Аналогичный вид кинетических кривых наблюдается для образцов II и IV нанесенных палладиевых катализаторов как в азеотропной смеси 2-пропанол – вода, так и в уксусной кислоте, что может свидетельствовать о схожести механизмов протекания реакции на данных катализаторах. Изменяется вид кинетических кривых при переходе к катализатору 5 % Pd/2 % C/γ – Al₂O₃, что связано, скорее всего, с малым, по сравнению с остальными катализаторами, содержанием активного металла и, как следствие, большим влиянием носителя на протекание реакции.



Рис. 2. Кинетическая кривая гидрирования 4-нитротолуола на катализаторе 7.5% Pd/2% C/γ – Al₂O₃. Жидкая фаза – азеотропная смесь 2-пропанол - вода Fig. 2. The kinetic curve of 4-nitrotoluene liquid-phase hydrogenation on 7.5% Pd/2% C/y - Al₂O₃ catalyst in isopropyl alcohol aqueous solution

Таблица 3

Кинетические параметры реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никелевом и нанесенных палладиевых катализаторах Table 3. The kinetic parameters of 4-nitrotoluene liquid-phase hydrogenation on Raney nickel and palladium supported catalysts

	ulum supp	of teu catalysts	,	111
Катализатор	Жидкая фаза	V _{α = 0÷0.2} , ммоль/(г _{кат} ·с)	α	$k_{{}_{\text{набл}}} \cdot 10^5$
10% Pd/2%	2-пропанол-	0.0744	0÷0.2	7.44 [моль/(г _{кат} ·с)]
$C/\gamma - Al_2O_3$	вода	0.0744	0.8÷1	0.19 [1/c]
10% Pd/2%		0.0207	0÷0.2	3.97 [моль/(г _{кат} ⋅с)]
$C/\gamma - Al_2O_3$	CH ₃ COOH	0.0397	0.8÷1	0.04 [1/c]
7.5% Pd/2%	2-пропанол-	0.0422	0÷0.2	4.22 [моль/(г _{кат} ·с)]
$C/\gamma - Al_2O_3$	вода	0.0422	0.8÷1	0.14 [1/c]
7.5% Pd/2%	СН₃СООН	0.0273	0÷0.2	2.73 [моль/(г _{кат} ·с)]
$C/\gamma - Al_2O_3$			0.8÷1	0.03 [1/c]
5% Pd/2%	2-пропанол– вода	0.0322	0÷0.2	0.11 [моль/(г _{кат} ·с)]
$C/\gamma - Al_2O_3$			0.8÷1	0.02 [1/c]
5% Pd/2%		0.0100	0÷0.2	1.88 [моль/(г _{кат} ·с)]
$C/\gamma - Al_2O_3$	CH₃COOH	0.0188	0.8÷1	0.03 [1/c]
Скелетный	2-пропанол-	0.0222	0÷0.2	3.22 [моль/(г _{кат} ·с)]
никель	вода	0.0322	0.8÷1	0.17 [1/c]

В табл. 3 приведены наблюдаемые кинетические параметры реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола. Нанесенные палладиевые катализаторы по каталитической активности превосходят скелетный никель для всех использованных в работе растворителей, только катализатор образца III имеет близкие к скелетному никелю параметры. Кинетические исследования реакций гидрогенизации 4-нитротолуола с использованием скелетного никелевого катализатора в среде уксусной кислоты не проводились, ввиду его растворения при pH < 5.5.

Уменьшение скорости реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на нанесенных палладиевых катализаторах наблюдается при снижении содержания активного металла в катализаторе, что обусловлено уменьшением числа центров на поверхности, способных активировать реагенты. Следует отметить, что снижение скорости неодинаково для различных растворителей. Так при использовании в качестве растворителя каталитической системы азеотропной смеси 2-пропанол-вода относительное снижение скорости реакции при уменьшении содержания палладия в катализаторе происходит более существенно, чем при проведе-

нии процесса в среде уксусной кислоты.

Согласно полученным данным, скорость реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на никелевых и нанесенных палладиевых катализаторах существенно меняется при варьировании растворителя каталитической системы. Скорость реакции уменьшается при переходе от азеотропной смеси 2-пропанол-вода к уксусной кислоте. Данные, приведенные в табл. 3, также свидетельствуют о том, что относительное снижение скорости реакции гидрогенизации при переходе от азеотропной смеси 2-пропанол – вода к уксусной кислоте для нанесенных палладиевых катализаторов оказывается зависящим от содержания активного металла в каталитической системе. Так. для 10 % Pd/2 % C/γ-Al₂O₃ скорость снижается примерно в 1.9 раза, в то время как для катализаторов с содержанием палладия 7.5 % и 5 % реакция гидрогенизации 4-нитротолуола в уксусной кислоте протекает примерно в 1.6 раза медленнее.

Известно [11], что на поверхности дисперсного палладия водород существует в виде трех различных адсорбционных состояний, различающихся по энергии связи с активными центрами металла: атомарном, молекулярном и химически связанном виде.

По нашему мнению, в реакции гидрогенизации малеата натрия на палладиевых катализаторах наиболее активна молекулярная форма адсорбированного водорода, устойчивость которой в кислой среде существенно выше. Остальные же формы, вероятно, малоактивны в данной реакции.

Согласно данным литературы [12], в каталитических взаимодействиях с нитро-группой наиболее активны прочносвязанные формы адсорбированного водорода. Можно предположить, что в среде азеотропной смеси 2-пропанол – вода на поверхности палладиевых катализаторов прочносвязанная форма водорода более устойчива, чем в среде уксусной кислоты, что обусловливает более высокую скорость реакции в данных условиях. Можно также предположить, что в кислой среде данная форма адсорбированного водорода неустойчива и переходит в слабосвязанную молекулярную форму, которая не проявляет такой активности в рассматриваемой реакции. Этим можно объяснить уменьшение скорости реакции при замене жидкой фазы каталитической системы с азеотропной смеси 2-пропанол - вода на уксусную кислоту.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Li C., Chen Wang Y.-W. // Appl. Catal. 994. V. A 119. P. 185.
- Fang X., Yao S., Qing Z., Li F. // Appl. Catal. 1997. V.A 161. P.129.
- 3. Perez M.C. Macias P., de Lecca C., Salinas Martinez, Solano A. Linares // Appl. Catal. 1997. V. A 151. P. 461.
- Smith H.A., Bedoit W.C. Jr. // J. Phys. Chem. 1951. V. 55. N 6. P. 1085.

Кафедра физической и коллоидной химии

- Gelder E.A., Jackson S.D., Lok C.M. // Catalysis Letters. 2002. V. 84. P. 205.
- 6. Relvas J., Andrade R., Freire F.G., Lemos F., Araújo P., Pinho M.J. // Catalysis Today. 2008. V.133–135. P. 828.
- Коростелева П.О., Улитин М.В., Лукин М.В., Филиппов Д.В. // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 10. С. 1899-1903; Korosteleva P.O., Ulitin M.V., Lukin M.V., Filippov D.V. // Zhurn. Fiz. Khimii. 2009. V. 83. N 10. P. 1899 (in Russian).
- Захаров О.В., Меркин А.А., Улитин М.В., Филиппов Д.В., Шаронов Н.Ю // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 1. С. 26-31;
 Zakharov O.V., Merkin A.A., Ulitin M.V., Filippov D.V., Sharonov N.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 1. P. 26-31 (in Russian).
- Лефедова О.В., Трунов А.А., Улитин М.В. // Кинетика и катализ. 1998. Т. 39. № 2. С. 187; Lefedova O.V., Trunov A.A., Ulitin M.V. // Kinetics and Catalysis. 1998. V. 39 N 2. P. 171.
- Гостикин В.П., Улитин М.В., Барбов А.В А.с. 1664398 от 22.03.91. Опубликовано в Б.И. № 27 от 23.07.1991; Gostikin V.P., Ulitin M.V., Barbov A.V. RF invention sertificate N 1664398 from 22.03.91.Published in B.I. N 27 from 23.07.1991 (in Russian).
- Попова Н.М., Бабенкова Л.В., Савельева Г.А. Адсорбция и взаимодействие простейших газов с металлами VIII группы. Алма-Ата: Наука. 1979. 280 с.; Ророvа N.M., Babenkova L.V., Savelieva G.A. Adsorption and interaction of simplest gases wit the metal of VIII group. Alma-Ata: Nauka. 1979. 280 p. (in Russian).
- Сокольский Д.В. Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука. 1979. 436 с.;
 Sokol'skiy D.V. Hydrogenation in solutions. Alma-Ata: Nauka. 1979. 436 p. (in Russian).

УДК 541. 11:536.7

Л.А. Кочергина, А.И. Лыткин, О.Н. Крутова, А.С. Чернов

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ D,L-ТРИПТОФАНА И ПРОДУКТОВ ЕГО ДИССОЦИАЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

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

Определены энтальпии растворения кристаллического D, L-триптофана в растворах гидроксида калия при 298,15 К калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования аминокислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе.

Ключевые слова: термодинамика, растворы, химия, калориметр, аминокислоты

D,L-Триптофан – ароматическая альфааминокислота является протеиногенной аминокислотой и входит в состав белков всех известных живых организмов. Относится к ряду гидрофобных аминокислот, поскольку содержит ароматическое ядро индола.



Целью настоящей работы является определение стандартных энтальпий образования D,L- триптофана и продуктов его диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения аминокислоты в водных растворах КОН при 298,15 K.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали препарат D,Lтриптофан фирмы «Fluka» (Япония) (содержание основного вещества 99 %). Перед использованием аминокислота была высушена при 105-110°С до постоянной массы. Бескарбонатный раствор КОН готовили по обычной методике [1] из реактива марки "х.ч." с использованием свежеперегнанного бидистиллята.

Калориметрические измерения проводили в ампульном калориметре с изотермической оболочкой, термисторным датчиком температуры КМТ-14 и автоматической записью изменения температуры во времени [2]. Работа калориметрической установки была проверена по общепринятым калориметрическим стандартам – теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде. Препарат KCl очищали двукратной перекристаллизацией реактива марки "х.ч." из бидистиллята. Перед взятием навесок хлорид калия высушивали в сушильном шкафу при 120°С до постоянной массы. Согласование экспериментально полученных теплот растворения КСl_(к) в воде ∆_{sol}H(∞H₂O)=-17.25±0.06 кДж/моль с наиболее надежными литературными данными [3] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки.

Таблииа 1

Тепловые эффекты растворения D,L-триптофана в растворе КОН при 298,15К (кДж/моль)

Table 1. Heats effects of dissolution of D,L- tryptophan in KOH solutions at 298.15K (kJ/mol)

Масса навески, г.	$C^0_{\ \ {\rm кон}}$, моль/л	- Δ_{sol} Н, кДж/моль
0.0425		2.65±0.25
0.0442	0.008225	2.64±0.28
0.0447		2.52±0.25
0.0612		2.97±0.29
0.0615	0.01195	2.96±0.29
0.0629		2.95 ± 0.28
0.0935		3.20±0.28
0.0943	0.01831	3.29±0.28
0.0939		3.35±0.28

Объем калориметрической жидкости составлял 50.02 мл. Навеску аминокислоты взвешивали на весах марки ВЛР-200 с точностью 2·10⁻⁴ г. Экспериментальные данные по энтальпиям растворения кристаллической аминокислоты в растворах гидроксида калия представлены в табл.1. Доверительный интервал среднего значения ΔH вычисляли с вероятностью 0.95. Равновесный состав растворов рассчитывали на PC Pentium-3 с использованием программы RRSU [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Процесс растворения аминокислоты в растворе КОН можно представить схемой:

 $HL^{\pm}_{(\kappa)}+OH^{-}(p-p, nH_2O) = L^{-}(p-p, nH_2O)+H_2O_{(\kappa)}$ (1)

Стандартную энтальпию образования частицы L⁻ в водном растворе определяли, используя данные по энтальпиям растворения аминокислоты в растворах щелочи при соотношении эквивалентов не менее 1:2 (табл. 2).

Таблица 2
Стандартные энтальпии образования D,L-триптофа-
на и продуктов его диссоциации в водных растворах
Table 2. Standard enthalpies of formation of D,L- tryp-
tophan and products of its dissociation in aqueous solu-

tions (kJ/mol)

		101)
Час-	Состоящие	$\Delta_{\rm f} {\rm H}^{\circ}(298, 15{\rm K}),$
тица	Состояние	кДж/моль
HL^{\pm}	Крист.	-415.5±1.9
	р-р, Н ₂ О, станд. с., гип.	-409.4±1.9
H_2L^+	недисс.	
.	р-р, H ₂ O, станд. с., гип.	-413.1±1.9
L^{-}	недисс.	
1	р-р, H ₂ O, станд. с.	-362.0±1.9

Расчет показал, что полнота протекания реакции (1) составляла не менее 99,9 %.

Поскольку в реакции (1) $\Delta z^2 = 0$ ($\Delta z^2 - pa_3$ ность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов), энтальпию растворения аминокислот при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [5]:

$$\Delta_{\rm r} {\rm H}_{(1)} = \Delta_{\rm r} {\rm H}^0_{(1)} + {\rm i} {\rm I}, \qquad (2)$$

где $\Delta_r H_{(1)}$ и $\Delta_r H_{(1)}^0$ – энтальпия процесса (1) при конечном и нулевом значениях ионной силы.

Результаты графической обработки данных представлены на рисунке.

Используя полученные величины Δ_rH°₍₁₎ и значения $\Delta_{\rm f}$ H°(OH⁻, p-p H₂O, станд. с., 298,15 K), ∆_fH°(H₂O, ж., 298,15 К), рекомендованные справочником [6], рассчитали стандартную энтальпию образования аниона аминокислоты:

 $\Delta_{\rm f} {\rm H}^0({\rm L}^-, {\rm p-p}, {\rm H}_2{\rm O}, {\rm ctahg. c.}, 298.15{\rm K}) =$

 $=\Delta_{\rm f} {\rm H}^0({\rm HL}^{\pm}, \kappa, 298.15{\rm K}) + \Delta_{\rm f} {\rm H}^0({\rm OH}^-, {\rm p-p} {\rm H}_2{\rm O}, {\rm станд. c.},$ 298.15K) + $\Delta_{\rm r}$ H°₍₁₎- $\Delta_{\rm f}$ H⁰(H₂O, π .,298.15K) =-415.47 -- 230.04 - 2.34 + 285.83= -362.0±1.9 кДж/моль, (3)

где $\Delta_{\rm f} {\rm H}^0({\rm HL}^{\pm}, {\rm k}, 298, 15 {\rm K}) = 602.4 {\rm кДж/моль}$ стандартная энтальпия образования кристаллического D,L-триптофана [7];



Рис. Определение стандартного теплового эффекта растворения кристаллического D,L-триптофана в водном растворе КОН при бесконечном разведении, I- ионная сила раствора Fig. The dedermination of standard heat of dissolution of crystalline D, L-tryptophan in aqueous KOH solution at infinite dilution, I-ionic strength of the solution

Стандартную энтальпию образования частицы HL^{\pm} в состоянии станд. с., гип. недисс. рассчитывали также по уравнению:

$$\begin{split} &\Delta_{f}H^{0}(HL^{\pm}, p\text{-p}, H_{2}\text{O}, \text{станд. с., гип. недисс., }298,15\text{ K}) = \\ &= &\Delta_{f}H^{0}(L^{-}, p\text{-p}, H_{2}\text{O}, \text{станд. с., }298,15\text{ K}) - &\Delta_{dis}H^{0}(HL^{\pm}, \\ &298,15\text{ K}) = -362.02 - 47.33 = -409.4 \pm 1.9\text{ кДж/моль, }(4) \\ &\text{где } \Delta_{dis}H^{0}(HL^{\pm}, 298.15\text{K}), \Delta_{dis}H^{0}(H_{2}L^{+}, 298.15\text{K}) - \text{теп-} \\ &\text{ловые эффекты ступенчатой диссоциации D,L-трип-} \\ &\text{тофана. Значения } \Delta_{dis}H^{0}(HL^{\pm}, 298.15\text{K}), \Delta_{dis}H^{0}(H_{2}L^{+}, \\ &298.15\text{K}) \text{ определены ранее в работе [8]} \end{split}$$

Стандартную энтальпию образования частицы H_2L^+ рассчитывали по уравнению:

 $\Delta_t H^0(H_2L^+, p-p, H_2O, cтанд. c., гип. недисс., 298,15 K) = = \Delta_t H^0(HL^\pm, p-p, H_2O, cтанд. c., гип. недисс., 298,15 K) - -\Delta_{dis} H^0(H_2L^+, 298,15 K) = -409.35-3.73 =$

Значения стандартных энтальпий образования D,L-триптофана и продуктов его диссоциации в водном растворе (табл. 2), полученные в этой работе, являются ключевыми величинами в термохимии данной аминокислоты, они открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах с D,L-триптофаном.

В зависимости от химической природы боковых радикалов аминокислоты подразделяются на ароматические и алифатические, а также на имеющие в боковом радикале неполярные или полярные функциональные группы. Так как специфические особенности отдельных аминокислотных остатков в белке обусловливаются природой (физико-химическими свойствами) их боковых радикалов, которые находятся в гидратированном состоянии, то важное значение приобретает также изучение термодинамических характеристик гидратации аминокислот [9]. Для получения эмпирических корреляций, связывающих термодинамические характеристики взаимодействия растворенного вещества с растворителем и размером растворяемых молекул, отличающихся по своей физико-химической природе, необходимо накопить достаточное количество экспериментальных данных по энтальпиям растворения аминокислот [10-13] и пептидов. Это позволило бы проверить аддитивность вкладов межмолекулярных взаимодействий для различных групп молекул.

ЛИТЕРАТУРА

- Коростелев П.П. Приготовление растворов для химикоаналитических работ. М.: Изд-во АН СССР. 1962. С.398; Korostelev P.P. Preparation of Solutions for Chemical Analysis. M.: AN SSSR. 1962. P.398. (in Russian).
- Кочергина Л.А., Крутова О. Н., Емельянов А. В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 28; Kochergina L.A., Krutova O.N., Emelyanov A.V. // Izv.

Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 9. P. 28. (in Russian).

- 3. **Parcker W.B.** Thermal Properties of Aqueous Uni-Univalent Electrolytes.Washington: NSRDS-NBS. 1965. B. 2. P. 342.
- Бородин В.А., Васильев В.П., Козловский Е.В. Математические задачи химической термодинамики. Новосибирск: Наука. 1985. С. 219;
 Borodin V.A., Vasil'ev V.P., Kozlovskiy E.V. Mathematical Problems of Chemical Thermodynamics. Novosibirsk: Nauka. 1985. P. 219. (in Russian).
- Васильев В.П. Термодинамические свойства растворов электролитов. М.: Высш. Школа. 1982. С. 313;
 Vasil'ev V.P. Thermodynamic Properties of Electrolyte Solutions.M.:Vysshaya Shkola.1982. P. 313. (in Russian).
- Термические константы веществ. Справочник. / Под. ред. В.П. Глушко. М.: ВИНИТИ. 1965-1981; Thermal Constants of Substances. Handbook. / Ed.V.P. Glushko. M.: VINITI. 1965-1981 (in Russian).
- Tsuzuki T., Harper D., Hunt H. // J. Phys. Chem. 1958. N 62. P. 1594.
- Кочергина Л.А., Черников В.В., Платонычева О.В. // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 6. С. 1032;
 Kochergina L.A, Chernikov V.V., Platonycheva O.V. // Zhurn. Fiz. Khimii. 2011. V. 85. N 6. P. 1032. (in Russian).
- Баделин В.Г., Тюнина Е.Ю., Тарасова Г.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 9. С. 76; Badelin V.G., Tunina E.Yu., Tarasova G.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 9. P. 76. (in Russian).
- Кочергина Л.А., Емельянов А.В., Крутова О.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 95-100;
 Kochergina L.A., Emelyanov A.V, Krutova O.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 95-100. (in Russian).
- Кочергина Л.А., Крутова О.Н., Волков А.В. // ЖФХ. 2005. Т. 79. № 12. С. 2206-2209;
 Kochergina L.A., Krutova O.N., Volkov A.V. // Zhurn. Fiz. Khimii. 2005. V. 79. N 12. P. 2206-2209 (in Russian).
- Волков А.В., Платонычева О.В., Крутова О.Н., Градусов В.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 7-10;

Volkov A.V., Platonycheva O.V., Krutova O.N., Gradusov B.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 4. P. 7-10. (in Russian). Кочергина Л.А., Баделин В.Г., Крутова О.Н. // ЖФХ. 2011. Т. 85. № 7. С. 1251-1254; Kochergina L.A., Badelin V.G., Krutova O.N. // Zhurn. Fiz. Khimii. 2011. V. 85. N 7. P. 1251-1254. (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра аналитической химии

УДК 541.64

С.Ю. Хаширова*, А.А. Жанситов*, А.Т. Цурова*, З.Х. Султыгова**, С.И. Пахомов***, М.Х. Лигидов*

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОНТМОРИЛЛОНИТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АКРИЛАТОМ И МЕТАКРИЛАТОМ ГУАНИДИНА

(*Кабардино-Балкарский государственный университет, **Ингушский государственный университет, ***Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ») e-mail:sveta_daova@mail.ru

Методом термогравиметрического анализа исследована термическая устойчивость монтмориллонита, модифицированного акрилатом и метакрилатом гуанидина. Определены и сопоставлены характеристики процессов деиммобилизации воды и термических превращений органоглин различного состава. Показано, что полученная органоглина обладает достаточно высокой термостабильностью, что позволяет использовать ее в качестве наполнителя термопластов.

Ключевые слова: акрилат гуанидина, метакрилат гуанидина, монтмориллонит, термогравиметрический анализ

В последние годы неуклонно растет число публикаций, посвященных исследованию полимерных нанокомпозитов на основе органомодифицированного монтмориллонита (ММТ). Такой интерес к проблеме изучения и применения подобных композитов обусловлен уникальной комбинацией физико-механических и термических свойств этих материалов [1].

Основная проблема, которую приходится преодолевать при создании полимер/слоистосиликатных нанокомпозитов – это гидрофильность алюмосиликатного наполнителя, препятствующая его совместимости с органической полимерной матрицей. Для решения этой проблемы алюмосиликаты чаще всего модифицируют четвертичными солями аммония и их производными, которые, внедряясь в межслоевые галереи минерала, увеличивают пространство между слоями, уменьшают поверхностную энергию глины и придают поверхности силиката гидрофобный характер. Однако, несмотря на комплекс ценных качеств, применение четвертичных аммониевых солей для модификации алюмосиликатов оказывается весьма ограниченным из-за их недостаточно высокой термической стабильности. Так деструкция большинства четвертичных солей аммония, внедренных в слоистый силикат происходит при температурах 200 °С или менее, что затрудняет использование таких органоглин в процессе переработки полимерных матриц [2].

В наших предыдущих исследованиях было показано, что перспективными органомодификаторами монтмориллонита являются акрилат гуанидина (АГ) и метакрилат гуанидина (МАГ), содержащие цвиттер-ионные делокализованные резонансные структуры четвертичных аммониевых катионов гуанидиния, способные внедряться в структуру слоистых алюмосиликатов с образованием прочных комплексов, обеспечивающих их совместимость с полимерной матрицей [1,3].

Детальное изучение термических свойств монтмориллонита, модифицированного акрилатом и метакрилатом гуанидина, явилось задачей настоящей работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Монтмориллонит выделяли из природного бентонита по методике [4].

Акрилат- и метакрилат гуанидина получены по методике, приведенной в работе [5]. Для получения органоглины в водную суспензию бентонита добавляли органические соли в количестве от 10 до 40 % от массы сухой глины и перемешивали при комнатной температуре 2 ч. Осадок отделяли центрифугированием, промывали дистиллированной водой и сушили при температуре 60 °C.

Термический анализ исследуемых образцов проведен на воздухе при скорости нагревания 10 град·мин⁻¹ в диапазоне от 30 до 800 °С на дериватографе TGA 4000 (Perkin Elmer).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Важнейшим фактором получения слоистосиликатных нанокомпозитов является наличие или отсутствие воды на внешних или внутренних базальных поверхностях ММТ или органоглины (ММТ, модифицированный АГ или МАГ). Для выяснения влияния природы органомодификаторов на количество вытесняемой ими воды, были получены и изучены органоглины на основе ММТ с различной степенью наполнения (от 10 до 40 %) акрилатом и метакрилатом гуанидина (рис. 1,2).

Из данных по потере массы (рис. 1,2) видно, что, при наличии в ММТ 10 % масс. различных по природе органомодификаторов, количество адсорбированной воды, которая уходит при 100 °С, уменьшается в следующей последовательности ММТ > $A\Gamma$ > МАГ. Из этого вытекает, что органомодификаторы вытесняют из ММТ разный по величине массовый процент воды в зависимости от содержания модификатора, что является определяющим при получении наноразмерных частиц, в которых вода должна отсутствовать.

Из сравнения данных по потере массы органоглин определено остаточное содержание адсорбированной воды на внешних и внутренних (в межслоевых галереях) базальных поверхностях ММТ и установлено количество АГ и МАГ, вошедшее в ММТ: чем больше масс. % АГ или МАГ, тем больше наполнение ими межслоевых галерей ММТ, при этом, добавление даже 10 масс. % АГ или МАГ достаточно для гидрофобизации ММТ. Причем наибольшее количество воды из ММТ вытесняет МАГ, что связано с особенностями водородного связывания АГ и МАГ. В случае АГ, это рыхлая клубкообразная структура с включением молекул воды, а в случае МАГ, за счет более сильного водородного связывания и гидрофобного взаимодействия, эта структура более поджата [6].



- Рис. 1. Зависимость изменения массы от температуры: АΓ: 1 – MMT; 2 – MMT+10% ΑΓ; 3 – MMT+20% ΑΓ; 4 – MMT+30% ΑΓ; 5 – MMT+40% ΑΓ
- Fig. 1. The dependence of mass changing on the temperature: 1 – MMT; 2 – MMT+10% AG; 3 – MMT+20% AG; 4 – MMT+30% AG; 5 – MMT+40% AG



Рис. 2. Зависимость изменения массы от температуры: МАГ: 1 - MMT; 2 - MMT+10% МАГ; 3 - MMT+20% МАГ; 4 - MMT+30% МАГ; 5 - MMT+40% МАГ Fig. 2. The Dependence of mass changing on the temperature:



Анализ результатов ДТГ для ММТ и его модифицированных форм (таблица) показал, что минимум при 77 °С для немодифицированного минерала смещается в более низкотемпературную область в зависимости от концентрации модификатора, что свидетельствует об изменении структуры связей воды с ММТ вследствие внедрения в межплоскостное пространство слоистого силиката с вытеснением межслоевой воды. Данную закономерность подтверждает также заметное уменьшение минимума для ММТ в области удаления кристаллизационной воды (565 - 735 °C) и его смещение в низкотемпературную область после модификации акрилатом и метакрилатом гуанидина. Причем область потери кристаллизационной воды более выражена для МАГ, что также связано с особенностями водородного связывания АГ и МАГ с молекулами межслоевой воды.

С помощью результатов ДТГ анализа были определены и сопоставлены характеристики процессов деиммобилизации воды, термических превращений органоглин различного состава, а также важные технологические параметры: температурные пределы и температуры максимальной скорости потери массы T_{max}.

Ofmanar	Температурная област					
Ооразец	Ι	Π	III	IV	V	
ММТ	20 170				565-	
	30-170	-	-	-	735	
T _{max}	77	-	-	-	660	
MMT+10% MAT	20 140	140-	294-	380-	540-	
	50-140	294	380	540	720	
T _{max}	74	265	323	420	600	
MMT+20% MAT	30 120	120-	313-	413-	555-	
	50-120	313	413	555	720	
T _{max}	60	250	370	450	605	
ММ Т ±20% МАГ	20 108	145-	321-	415-	558-	
WINT 1 + 30 /8 WIAT	30-108	321	415	558	632	
T _{max}	62	241	380	447	594	
MMT+40% MAT	30 120	168-	355-	415-	525-	
	30-120	340	415	525	592	
T _{max}	65	246	395	471	555	
MMT+10% AF	20 122	180-	245-	400-	557-	
WIWI 1 1076 AI	50-122	245	400	557	730	
T _{max}	70	225	346	434	637	
MMT+2004 AF	20 100	130-	227-	290-	555-	
Ivilvi I + 2076 AI	30-100	227	290	555	730	
T _{max}	50	210	270	461	618	
MMT+20% AF	20 100	110-	235-	306-	574-	
WIWH 1 + 30 /0 AI	30-100	235	306	574	730	
T _{max}	54	195	262	470	615	
MMT+40% AF	30 100	128-	212-	322-	567-	
WIWH 1 + 40% AI	50-100	212	322	567	635	
T _{max}	50	187	258	466	611	

Таблица Термические характеристики ММТ и органоглин *Table.* The thermal properties of MMT and organoclays

Анализ приведенных в таблице результатов позволяет заключить следующее:

 в области I имеют место эндотермические процессы деиммобилизации гигроскопической и адсорбционной воды;

2) в области II имеет место эндотермический процесс разложения органомодификатора;

3) в области III, вероятнее всего, протекают процессы перехода цвиттер-ионной связи в амидную –С(О)–NH–, сопровождающиеся межмолекулярной дегидратацией с образованием промежуточных веществ, причем, в случае с МАГ, при увеличением содержания в ММТ органомодификатора происходит смещение этой зоны в область более высоких температур;

4) в области IV для органоглин наблюдается еще один минимум, связанный с дальнейшей термической деструкцией органоглины и продуктов ее пиролиза;

5) в области V происходит удаление кристаллизационной и гидроксильной воды из структуры монтмориллонита.

Данные термогравиметрического анализа показывают, что полученная органоглина обладает

достаточно высокой термостабильностью для использования в качестве наполнителя термопластов. При этом наибольшей термостабильностью обладает монтмориллонит, модифицированный МАГ. Меньшую термостабильность органоглины с АГ можно объяснить содержанием в структуре модификатора молекул воды, которые могут выступать при нагревании дестабилизирующим фактором.

Таким образом, изучены термические свойства монтмориллонита, модифицированного акрилатом и метакрилатом гуанидина, и показано, что использование данных соединений позволяет получать органоглины с регулируемым содержанием органомодификатора и высокой термической устойчивостью для получения полимерных нанокомпозитов.

Работа выполнена в рамках комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства с участием российского высшего учебного заведения; договор ООО Танета с Минобрнауки России от 12.02.2013 № 02.G25.31.0008 (Постановление Правительства РФ № 218)

ЛИТЕРАТУРА

- Бесланеева З.Л., Лигидов М.Х., Микитаев А.К., Мусаев Ю.И., Пахомов С.И., Хаширова С.Ю. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 5. С. 86-88; Beslaneeva Z.L., Ligidov M.Kh., Mikitaev A.K., Musaev Yu.I., Pakhomov S.I., Khashirova S.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 5. P. 86-88 (in Russian);
- Бахов Ф.Н. // Науковедение. Интернет-журнал. 2013. № 3 (16);
 Bakhov F.N. // Naukovedeniye. Internet-zhurnal. 2013. N 3 (16) (in Russian);
- Хаширова С.Ю., Бесланеева З.Л., Мусов И.В., Мусаев Ю.И., Микитаев А.К. // Фунд. исследования. 2011. № 8. С. 202-206;

Khashirova S.Yu., Beslaneeva Z.L., Musov I.V., Musaev Yu.I., Mikitaev A.K. // Fund. issledovaniya. 2011. N 8. P. 202-206 (in Russian);

- Хаширова С.Ю., Мусаев Ю.И., Микитаев А.К., Малкандуев Ю.А., Лигидов М.Х. // ВМС. 2009. Т. 51. № 9. С. 1723-1728;
 Khashirova S.Yu., Musaev Yu.I., Mikitaev A.K., Malkanduev Yu.A., Ligidov M.Kh. // VMS. 2009. Т. 51. N 9. P. 1723-1728 (in Russian);
- Сивов Н.А., Мартыненко А.И., Кабанова Е.Ю., Попова Н.И., Хаширова С.Ю., Эсмурзиев А.М. // Нефтехимия. 2004. № 1. С. 47-51;
 Sivov N.A., Martynenko A.I., Kabanova E.Yu., Popova N.I., Khashirova S.Yu., Esmurziev A.M. // Neftekhimiya. 2004. N 1. P. 47-51(in Russian).
- 6. Малкандуев Ю.А., Сивов Н.А., Сивов А.Н., Мартыненко А.И., Хаширова С.Ю., Эсмурзаев А.М., Жанситов А.А., Таов О.А. // Изв. вузов. Сев.-Кав. регион. Сер. Естеств. науки. 2006. № 4. С. 66-71; Malkanduev Yu.A., Sivov N.A., Sivov A.N., Martynenko A.I., Khashirova S.Yu., Esmurzaev A.M., Zhansitov A.A., Taov O.A. // Izv. vuzov. Sev.-Kav. Region. Ser. Estestv. nauki. 2006. N 4. P. 66-71 (in Russian).

Кафедра органической химии и высокомолекулярных соединений

Н.П. Петрова, Н.А. Тарасов, Н.Ф. Ушмарин, М.С. Резников, Н.И. Кольцов

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КОМБИНАЦИЙ АНТИПИРЕНОВ НА КИНЕТИКУ ГОРЕНИЯ РЕЗИНЫ НА ОСНОВЕ БУТАДИЕН-НИТРИЛЬНОГО КАУЧУКА

(Чувашский государственный университет имени И.Н. Ульянова) e-mail: koltsovni@mail.ru

Изучены кинетические закономерности процесса горения резины на основе бутадиен-нитрильного каучука в зависимости от вводимых в нее различных комбинаций антипиренов. Установлено, что скорость горения резины описывается кинетическим уравнением нулевого порядка. Определены значения константы скорости и энергии активации процесса горения, показывающие, что наиболее часто используемая для получения огнестойких резин комбинация хлорпарафина ХП-1100 с токсичным триоксидом сурьмы может быть заменена на более эффективную нетоксичную комбинацию ХП-1100 + борат бария + гидроксид алюминия.

Ключевые слова: резина, бутадиен-нитрильный каучук, комбинации антипиренов, кинетика горения, константа скорости, энергия активации

Снижение горючести полимерных материалов, в том числе резин, является актуальной проблемой [1-3]. Для решения этой проблемы в резины вводят антипирены [4]. В работах [5-6] проведены исследования по разработке огнестойких резинотехнических изделий (РТИ) на основе различных марок бутадиен-нитрильных каучуков за счет применения комбинаций трихлорэтилфосфата (ТХЭФ) с хлорпарафинами (ХП-470, ХП-1100), триоксидом сурьмы, гидоксидом алюминия и боратом бария. При этом горючесть определяли по продолжительности горения образцов резин после их выдержки в течение 20 сек в пламени горелки [7] и по кислородному индексу – минимальной концентрации кислорода, необходимого для поддержания горения образцов резин в контролируемой атмосфере азот-кислород [8]. Использованные в [5,6] методы исследования горючести не позволяют изучить влияние антипиренов и их комбинаций на скорость процесса горения резин. В связи с этим, в данной работе исследовано влияние различных комбинаций антипиренов на кинетические закономерности процесса горения резины на основе каучука БНКС-40АМН с серной вулканизующей системой, применяемой при изготовлении огнестойких формовых резинотехнических изделий для горнодобывающей промышленности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Кинетика горения исследовалась путем измерения во времени высоты несгоревшей части стандартных образцов резины в виде столбиков высотой 10 мм и размерами в поперечном сечении 2×2 мм. На вертикально установленный иссле-

дуемый образец резины направлялся сверху луч газового молекулярного лазера ЛГ-25 (длина волны излучения 10,6±0,1 мкм, диаметр луча 10 мм, мощность 25 Вт), генерирующего постоянную температуру лучеиспускания от 340 до 785°С [9]. Процесс горения каждого образца резины проводился при трех различных температурах лучеиспускания (T_л =340, 635, 785°C) и снимался на видеокамеру с фиксацией с помощью мультитестора DT830D температуры горения (T_г) и высоты несгоревшей части образца во времени. Следует отметить, что, в силу экзотермичности процесса горения, для исследуемых образцов резины T_г > T_л. В результате определялись значения Т_г, которые практически оставались постоянными в процессе горения определенного образца резины, и значения высоты несгоревшей части образца резины (h_t) в различные моменты времени (t). Для каждой комбинации антипиренов при определенной величине Т_л параллельно проводились эксперименты с тремя образцами резины, содержащими эту комбинацию, результаты которых усреднялись.

Для определения скорости горения (υ) использовалось степенное кинетическое уравнение

$$v = -dh/dt = kh^n, \tag{1}$$

где *k* – константа скорости горения; *h* – текущая высота несгоревшей части образца резины в процессе его горения. Константа скорости рассчитывалась по уравнениям:

$$n \neq 1 : k = (1/(n-1)t)(h_t^{1-n} - h_0^{1-n}), \qquad (2)$$

$$n = 1: k = (1/t)ln(h_o/h_t),$$
 (3)

где h_o – начальная высота образца резины, мм; h_t – текущая высота образца резины при горении в момент времени t, мм. Константы k и n уравнения (1) определяли путем графической линеаризации

полученных экспериментальных данных в координатах уравнений

$$n \neq 1: (h_t/h_o)^{1-n} = 1 + h_o^{n-1}k(n-1)t,$$
 (4)

$$n = 1: \ln(h_t/h_o) = -kt, \qquad (5)$$

следующих из уравнений (2) и (3). Константы k и n для исследуемого образца резины соответствуют тому из уравнений (2) или (3), для которого точки на соответствующем графике ложатся на прямую линию и величина среднеквадратичной ошибки S имеет наименьшее значение. Среднеквадратичная ошибка S, определяющая суммарное отклонение рассчитанных значений высоты образца резины от его экспериментальных величин, рассчитывалась по формуле:

 $S=(\Sigma((h_{\ni i} - h_{Pi})/h_o)^2/(m - 1))^{0.5}) \times 100\%$, (6) где $h_{\ni i}$ и h_{Pi} – экспериментальные и рассчитанные значения текущей высоты образца резины в процессе горения, m – число экспериментальных точек на зависимости $h_t(t)$. В уравнении (1) величина k является функцией от температуры и описывается уравнением Аррениуса

$$k = k_o \times \exp(-E/(RT)), \tag{7}$$

где E – кажущаяся энергия активации реакции, Дж/моль; k_o – предэкспоненциальный множитель; R=8,31 Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная; T – температура, К. Значение кажущейся энергии активации определяли по тангенсу угла наклона прямой в координатах $\ln k = f(1/T)$.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1, 2 представлены значения $h_{\rm эксп.}/h_o$ и $h_{\rm pac}/h_o$, полученные в процессе горения при $T_{\rm л}$ =785°C образцов резины, содержащих различные комбинации антипиренов, рассчитанных по уравнениям (4) и (5) при разных величинах *n* и соответствующих средних значениях константы скорости $k_{\rm cp}$ при соответствующих величинах $T_{\rm r}$ ($T_{\rm n}$ = 785°C = const).

Как видно, в зависимости от природы антипиренов и их комбинации при одинаковой величине T_n =785°C значения T_r различны. Величина T_r минимальна для образцов резины, содержащих комбинацию антипиренов XП-1100 + борат бария + Al(OH)₃. При этом комбинации антипиренов, снижающих T_r образцов резины, по эффективности располагаются в следующий убывающий ряд: XП-1100 + Sb₂O₃, Al(OH)₃ + борат бария + TXЭФ, XП-1100 + Al(OH)₃ и XП-1100 + борат бария + Al(OH)₃.

На рис. 1-4 показаны изменения во времени экспериментально найденных и рассчитанных по уравнениям (4) и (5) при разных значениях *n* относительных высот образцов резины при $T_n=785^{\circ}$ С, содержащих различные комбинации антипиренов. Таблица 1

Экспериментальные и рассчитанные величины относительной высоты при горении образцов резины, содержащих различные комбинации антипиренов при Т_л = 785°C

Table 1. Experimental and calculated values of the relative height at burning rubber samples containing various combinations of flame retardants at $T_{rav} = 785^{\circ}C$

Анти-	T-			$h_{\rm pac}/h_o$		1	
пире- ны	°C	<i>t</i> , c	$h_{ m эксп.}/h_o$	<i>n</i> =-1	<i>n</i> =0	<i>n</i> =1	<i>n</i> =2
		0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
		2	0,957	0,947	0,939	0,928	0,913
		4	0,870	0,891	0,877	0,860	0,839
⁵ 03		6	0,826	0,832	0,816	0,798	0,777
Sb		8	0,739	0,768	0,755	0,740	0,723
+	1008	10	0,652	0,697	0,694	0,686	0,676
100	1098	12	0,609	0,619	0,632	0,637	0,635
Ξ		14	0,565	0,530	0,571	0,591	0,599
XI		16	0,522	0,422	0,510	0,548	0,566
		18	0,435	0,275	0,449	0,508	0,537
		k _{ср} , м	м×сек ⁻¹	0,026	0,031	0,038	0,048
		S	, %	0,45	0,04	0,12	0,23
		0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
		2	0,939	0,952	0,946	0,938	0,928
)3		4	0,909	0,902	0,892	0,880	0,865
HC		6	0,848	0,849	0,838	0,825	0,811
NI(C		8	0,788	0,792	0,784	0,774	0,762
 ✓ + 	1026	10	0,727	0,731	0,730	0,726	0,720
- OC	1020	12	0,667	0,664	0,676	0,681	0,681
11(14	0,606	0,589	0,621	0,638	0,647
Ė		16	0,545	0,504	0,567	0,599	0,616
×		18	0,515	0,401	0,513	0,562	0,588
		k _{ср} , м	м×сек ⁻¹	0,023	0,027	0,032	0,039
		S	, %	0,17	0,01	0,09	0,18
		0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
		2	0,950	0,952	0,946	0,937	0,927
вис		4	0,900	0,902	0,892	0,879	0,863
6 al		6	0,850	0,849	0,838	0,824	0,808
Ъ		8	0,800	0,793	0,783	0,772	0,759
Q Č	1075	10	0,700	0,732	0,729	0,724	0,716
÷ É	1075	12	0,650	0,666	0,675	0,679	0,678
$^{+}_{+}$		14	0,600	0,592	0,621	0,636	0,643
Ð.		16	0,550	0,508	0,567	0,596	0,612
Al(18	0,500	0,406	0,513	0,559	0,584
		k _{ср} , м	м×сек ⁻¹	0,023	0,027	0,032	0,040
		S	, %	0,13	0,03	0,12	0,21
		0	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
ат		2	0,957	0,958	0,953	0,947	0,939
jop		4	0,913	0,914	0,906	0,896	0,886
+ 0		6	0,870	0,868	0,859	0,849	0,838
(H		8	0,826	0,819	0,812	0,804	0,795
О))	960	10	0,739	0,767	0,765	0,761	0,756
- Al 6aț	300	12	0,696	0,711	0,718	0,720	0,721
+ -		14	0,652	0,650	0,670	0,682	0,689
10		16	0,609	0,583	0,623	0,646	0,659
Ξ		18	0,565	0,508	0,576	0,612	0,632
X		k _{ср} , м	м×сек ⁻¹	0,021	0,024	0,027	0,032
		S	0/0	0.06	0.02	0.08	0 14

Таблица 2

Кинетические параметры процесса горения резины, содержащей различные комбинации антипиренов *Table 2.* Kinetic parameters of the rubber combustion process containing various combinations of flame re-

		taruant	0		
	т°С	T ⁰C	<i>k</i> ,	k_o ,	Ε,
лпинирспы	1 _л , С	1 _г , с	$MM \cdot c^{-1}$	$MM \cdot c^{-1}$	кДж/молн
VII 1100 -	785	1098	0,031		
AII-1100 +	635	985	0,025	0,294	25,6
50203	340	710	0,013		
ХП-1100 +	785	1026	0,027		
	635	890	0,020	0,371	28,2
$AI(OII)_3$	340	706	0,010		
Al(OH) ₃ +	785	1075	0,027		
борат бария +	635	940	0,020	0,352	28,7
ТХЭФ	340	637	0,008		
ХП-1100 +	785	960	0,024		
борат бария +	635	905	0,021	0,479	30,7
Al(OH) ₃	340	660	0,009	1	



Рис. 1. Зависимости h_{pac}/h_o от времени при горении образцов резины (T_r = 1098°C), содержащих комбинацию антипиренов XП-1100 + Sb₂O₃, при значениях *n*: 1 - *n*=-1; 2 - *n*=0; 3 - *n*=1; 4 - *n*=2 (точками обозначены величины $h_{\text{эксп}}/h_o$)

Fig.1. The dependences of $h_{calc.}/h_o$ on the time at combustion of rubber samples ($T_{bur.} = 1098^{\circ}C$) containing the combination of

flame retardants CP-1100 + Sb₂O₃ at values of n: 1 - n=-1;

2 - n=0; 3 - n=1; 4 - n=2 (dots denote the values of $h_{\text{exper.}}/h_o$)



Рис. 2. Зависимости h_{pac}/h_o от времени при горении образцов резины (T_r = 1026°C), содержащих комбинацию антипиренов XII-1100 + Al(OH)₃, при значениях *n*: 1 - *n*=-1; 2 - *n*=0; 3 - *n*=1; 4 - *n*=2

Fig. 2. The dependences of h_{calc}/h_o on the time at combustion of rubber samples (T_{bur.} = 1026°C) containing the combination of flame retardants CP-1100 + Al(OH)₃ at values of *n*: 1 - *n*=-1; 2 - n=0; 3 - n=1; 4 - n=2



Рис. 3. Зависимости $h_{\text{рассч}}/h_o$ от времени при горении образцов резины ($T_r = 1075^{\circ}C$), содержащих комбинацию антипиренов Al(OH)₃ + борат бария + ТХЭФ, при значениях *n*: 1 *n*=-1; 2 - *n*=0; 3 - *n*=1; 4 - *n*=2

Fig. 3. The dependences of h_{calc}/h_o on the time at combustion of rubber samples (T_{bur} = 1075°C) containing the combination of flame retardants Al(OH)₃+ barium borate + THEF at values of *n*: 1 - *n*=-1; 2 - *n*=0; 3 - *n*=1; 4 - *n*=2



Рис. 4. Зависимости $h_{\text{рассч.}}/h_o$ от времени при горении образцов резины ($T_r = 960^\circ$ C), содержащих комбинацию антипиренов ХП-1100 + борат бария + Al(OH)₃, при значениях *n*: 1 - *n*=-1; 2 - *n*=0; 3 - *n*=1; 4 - *n*=2

Fig. 4. The dependences of h_{calc}/h_o on the time at combustion of rubber samples (T_{bur} = 960°C) containing the combination of flame retardants CP-1100 + barium borate + Al(OH) at values of n: 1 - n=-1; 2 - n=0; 3 - n=1; 4 - n=2

В дальнейшем находилась среднеквадратичная ошибка (S), определяющая суммарное отклонение рассчитанных значений высот образцов резины по кинетическим уравнениям разного порядка от их экспериментальных величин. Расчеты проводились по уравнению (6). Полученные значения S приведены в табл. 1. Данные рис. 1-4 и табл. 1 показывают, что наименьшая среднеквадратичная ошибка наблюдается при описании кинетики процесса горения резины уравнением нулевого порядка.

Процесс горения также исследовался при температурах лучеиспускания 340 и 635°С. При этом были получены данные, аналогичные приведенным в табл. 1 и на рис. 1-4 при $T_{\rm n} = 785$ °С, которые также с наименьшей среднеквадратичной ошибкой описываются кинетическим уравнением нулевого порядка. В табл. 2 приведены значения температуры горения образцов резины, содержащих комбинации различных антипиренов, и рассчитанные величины константы скорости горения при трех режимах лучеиспускания (340, 635 и 785°С), на основании которых были определены величины предэкспоненциального множителя и кажущейся энергии активации по лианеризованному в логарифмическую форму уравнению (7).

Из рассчитанных значений констант скоростей следует, что при переходе от образцов резины, содержащих наиболее часто используемую комбинацию хлорпарафина с токсичным триоксидом сурьмы (ХП-1100 + Sb₂O₃), к образцам, содержащим комбинации XII-1100 + Al(OH)₃, Al(OH)₃ + борат бария + ТХЭФ и ХП-1100 + борат бария + Al(OH)₃, скорость горения снижается. При этом энергия активации процесса горения образцов резины, содержащих комбинацию ХП-1100 + Sb₂O₃, ниже по сравнению с энергиями активации процесса горения образцов резины, содержащих комбинации других антипиренов. Наибольшим значением энергии активации характеризуется процесс горения резины, содержащей комбинацию XП-1100 + борат бария + Al(OH)₃. Следовательно, процесс горения резины с данной комбинацией антипиренов протекает с большими энергетическими затратами. Как уже отмечалось, для резины с этой же комбинацией антипиренов значения константы скорости горения при различных температурах наименьшие. Поэтому комбинация XП-1100 + борат бария + Al(OH)₃ является наиболее эффективной для повышения огнестойкости исследованной резины.

выводы

Полученные кинетические данные процесса горения резины на основе каучука БНКС-40АМН показывают, что из исследованных комбинаций антипиренов наиболее эффективной является комбинация ХП-1100 + борат бария + Al(OH)₃. Резина, содержащая эту комбинацию, горит медленнее, чем резина, изготовленная с применением комбинаций других антипиренов, в том числе используемой в настоящее время комбинации ХП-1100 + Sb₂O₃.

ЛИТЕРАТУРА

 Михайлин Ю.А. Тепло-, термо- и огнестойкость полимерных материалов. С-Пб: Научные основы и технологии. 2011. 416 с.;
 Mikhaiylin Yu.A. Heat-, termo- and fireresistance of poly-

meric materials. S-Pb: Nauchnyye osnovy i tekhnologii. 2011. 416 p. (in Russian).

- Дик Дж.С. Технология резины: рецептуростроение и испытания. С.-Петерб.: Научные основы и технологии. 2010. 617 с.;
 Dik J.S. Rubber technology: recept creation and testing. S.-Peterb.: Nauchnyye osnovy i tekhnologii. 2010. 617 p. (in
- Russian).

 Ломакин С.Н., Заиков Г.Е., Микитаев А.К., Кочнев
 А.М., Стоянов О.В., Шкодич В.Ф., Наумов С.В. // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. Т. 15. № 7. С. 71;
 Lomakin S.N., Zaikov G.E., Mikitaev A.K., Kochnev
 A.M., Stoyanov O.V., Shkodich V.F., Naumov S.V. // Vestnik Kazan. tekhnol. un-ta. 2012. V. 15. N 7. P. 71 (in Russian).
- Заиков Г.Е. Горение, деструкция и стабилизация полимеров. С.-Петерб.: Научные основы и технологии. 2008. 422 с.;

Zaikov G.E. Burning, destruction and stabilization of polymers. S.-Peterb.: Nauchnyye osnovy i tekhnologii. 2008. 422 p. (in Russian).

- Ушмарин Н.Ф., Петрова Н.Н., Сандалов С.И., Петрова Н.П., Кольцов Н.И. // Каучук и резина. 2012. № 1. С. 28; Ushmarin N.F., Petrova N.N., Sandalov S.I., Petrova N.P., Kol'tsov N.I. // Kauchuk i rezina. 2012. N1. P. 28 (in Russian).
- Петрова Н.П., Ушмарин Н.Ф., Кольцов Н.И. // Вестник Казан. технол. ун-та. 2012. Т. 15. № 19. С. 94; Petrova N.P., Ushmarin N.F., Koltsov N.I. // Vestnik Kazan Technol. Universiteta. 2012. V. 15. N 19. P. 94 (in Russian).
- ТУ 2512-046-00152081-2003. Приложение Д. Методика экспресс-испытаний вулканизатов резиновых смесей, предназначенных для обкладки негорючих конвейерных лент, на огнестойкость; TU 2512-046-00152081-2003. Appendix D. Method of express-testing vulanizates of rubber mixtures for incombustible pipeline ribbons on fire resistance. (in Russian).
- FOCT 12.1.044-89 «ССБТ. Пожаровзрывобезопасность веществ и материалов, номенклатура показателей и методик их определения»;
 RF State Standard 12.1.044-89 «SSBT. Firesafe and explosion-proof of substances and materials. List of parameters and methods of its determination». (in Russian).
- Техническое описание и инструкция по эксплуатации молекулярного лазера ЛГ-25. М.: Внешторгиздатдат. 1980. 26 с.;

Technical description and operating instructions of molecular laser LG-25. M.: Vneshtorgizdatdat. 1980. 26 p. (in Russian).

Кафедра физической химии и высокомолекулярных соединений

T 57 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

УДК 578.84 + 541.138

О.Г. Хелевина, А.С. Малясова, М.В. Ишуткина

СТРУКТУРИРОВАНИЕ ОЛИГОДИМЕТИЛСИЛОКСАНДИОЛОВ ПОЛИБУТИЛТИТАНАТОМ

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

Изучена кинетика структурирования олигодиметилсилоксандиолов – жидких силоксановых каучуков СКТН – полибутилтитанатом. Рассчитаны эффективные константы скоростей структурирования при температурах 130, 140, 150 и 160°С и величины энергий активации реакции. Изучено влияние катализатора – фталоцианина олова на структурирование полибутилтитанатом жидких силоксановых каучуков, а также свойства защитных материалов с покрытиями на основе олигодиметилсилоксандиолов, вулканизованных полибутилтитанатом и тетрабутоксититаном.

Ключевые слова: полибутилтитанат, структурирование, олигодиметилсилоксандиолы

Структурирование олигодиметилсилоксандиолов с концевыми силанольными группами – эфирами *орто*-титановой кислоты изучалось в работах [1-5].

При повышенных температурах вулканизация протекает со значительной скоростью по схеме:

$$\xrightarrow{-\overset{i}{\text{s}i} - O - \overset{i}{\text{s}i} - OH}_{-\overset{i}{\text{s}i} - O - \overset{i}{\text{s}i} - OH}_{RO} \xrightarrow{\text{HO}}_{OR} \xrightarrow{HO - \overset{i}{\text{s}i} - O - \overset{i}{\text{s}i} - O$$

Образование связей –Ti–O–Si– при структурировании олигодиметилсилоксандиолов эфирами *орто*-титановой кислоты подтверждается наличием в ИК спектрах характеристической полосы при 980 см⁻¹, относящейся к валентным колебаниям связей Ti–O–Si [3-6].

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики структурирования жидких олигодиметилсилоксандиолов полибутилтитанатом, влияния катализаторов на процесс структурирования, а также свойств защитных материалов с покрытиями на основе олигодиметилсилоксандиолов, вулканизованных полибутилтитанатом и тетрабутоксититаном.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования в качестве олигодиметилсилоксандиолов были использованы жидкие низкомолекулярные силоксановые каучуки СКТН марок А, Б, В и Г с молекулярной массой 20000-40000, 40000-60000, 60000-80000 и 80000-100000 соответственно. Структурирование проводили полибутилтитанатом (ТУ 6-09-2647-83, изм. 1-5), содержание которого в жидком силоксановом каучуке составляло 5 мас. %.

В качестве катализатора использовали фталоцианин олова, полученный согласно [7].

Композиции готовили путем смешения жидкого низкомолекулярного силоксанового каучука СКТН, полибутилтитаната и, при необходимости, катализатора до образования гомогенной массы. Структурирование композиций осуществлялось при температурах 130, 140, 150 и 160°С и приводило к образованию полисилоксана (гельфракция).

Исследованы ИК спектры гель-фракции, полученной путем структурирования жидкого силоксанового каучука СКТН-А полибутилтитанатом в количестве 5 мас % при 160°С в течение 3-х минут. Образцы готовили по стандартной методике таблетирования в бромиде калия [8]. ИК спекрегистрировали на спектрофотометре тры AVATAR_{тм} 360-FT-IR-ESP. При этом наблюдалось появление новых полос поглощения при 980 и 1120 см⁻¹. Полоса поглощения при 980 см⁻¹ относится к валентным колебаниям связи – Ti–O–Si– [3,6], а полоса 1120 см⁻¹ – к валентным колебаниям связи –Ti–O–Ti– [9,10].

Количество гель-фракции в отвержденных силоксановых пленках определяли по методике, изложенной в работе [5]. По содержанию гельфракции была изучена кинетика структурирования жидких силоксановых каучуков полибутилтитанатом. Установлено, что при температурах 130, 140, 150 и 160°С реакция описывается кинетическим уравнением первого порядка для необратимых реакций. Если принять содержание зольфракции в начале структурирования за 1 и обозначить через p содержание гель-фракции в % в отверждаемых образцах по истечении времени τ , то скорость образования гель-фракции составляет $dp/d\tau$ и скорость структурирования можно представить уравнением:

$$dp/d\tau = k_{20} (1-p/100)$$
 (2)

Интегрирование этого уравнения дает его логарифмическое видоизменение [11]:

$$lg(1-p/100) = (k_{ab}/2.303) \tau,$$
 (3)

где $k_{3\phi}$ – эффективная константа скорости структурирования каучуков, с⁻¹, τ – продолжительность процесса, с.

На рис. 1 приведены зависимости содержания гель-фракции от продолжительности структурирования силоксанового каучука СКТН-А, содержащего 5 мас % полибутилтитаната при температурах 130, 140, 150 и 160°С (рис. 1а), а также логарифмические анаморфозы кинетических кривых структурирования (рис. 1б). Из рис. 1б видно, что реакция структурирования каучука СКТН-А полибутилтитанатом удовлетворительно описывается кинетическим уравнением первого порядка для необратимых реакций. Аналогичные закономерности наблюдаются для реакции структурирования полибутилтитанатом силоксановых каучуков СКТН марок Б, В и Г.

Из рис. 1а видно, что структурирование силоксанового каучука СКТН-А происходит медленно и для достижения высоких содержаний гель-фракции даже при 160°С требуется 5–6 мин. Для структурирования полибутилтитанатом жидких силоксановых каучуков с высокой молекулярной массой необходима большая продолжительность процесса.

В табл. 1 приведены эффективные константы скоростей структурирования силоксановых каучуков, рассчитанные по уравнению (3) и величины энергий активации реакции. Из данных таблицы видно, что с увеличением молекулярной массы каучуков величины эффективных констант скоростей структурирования закономерно снижаются. Это можно объяснить возрастанием вязкости жидких каучуков и снижением содержания в них силанольных групп, по которым происходит поликонденсация с полибутилтитанатом. На величины энергий активации структурирования молекулярная масса жидких каучуков существенного влияния не оказывает.



Рис. 1. Зависимость содержания гель-фракции р (масс %) от продолжительности структурирования т (с) силоксанового каучука СКТН-А, содержащего 5 масс % полибутилтитаната (а), а также логарифмические анаморфозы кинетических кри-

вых; при температурах, °C: 1-130, 2-140, 3-150, 4-160 (б) Fig. 1. The dependence of gel-fraction content p (mass %) on a time of siloxane rubber SKTN-A structurization τ (s) containing 5 mass % of polybutyltitanate (a) and logarithmic anamorphosis of kinetic curves at temperatures, °C: 1-130, 2-140, 3-150, 4-160 (б)

Таблица 1

Эффективные константы скоростей и величины энергий активации структурирования жидких силоксановых каучуков СКТН, содержащих 5 мас % полибутилтитаната

Table 1. The effective rate constants and activation
energies of structurization of liquid siloxane rubbers
SKTN, containing 5 mass % of polybutyltitanate

k _{эφ} 10 ³ ,	Е,			
130	140	150	160	кДж/моль
1.89	3.44	6.09	10.5	83
1.55	2.85	5.07	8.79	84
1.30	2.40	4.31	7.53	85
1.09	2.03	3.66	6.44	86
	$ \begin{array}{r} k_{3\phi} 10^3, \\ \hline 130 \\ 1.89 \\ 1.55 \\ 1.30 \\ 1.09 \\ \end{array} $	к _{эф} 10 ³ , с ² при т 130 140 1.89 3.44 1.55 2.85 1.30 2.40 1.09 2.03	к _{эф} 10 ³ , с ⁻¹ при температ 130 140 150 1.89 3.44 6.09 1.55 2.85 5.07 1.30 2.40 4.31 1.09 2.03 3.66	к _{эф} 10 ⁵ , с ²¹ при температурах, ⁶ С 130 140 150 160 1.89 3.44 6.09 10.5 1.55 2.85 5.07 8.79 1.30 2.40 4.31 7.53 1.09 2.03 3.66 6.44

Примечание: * Точность определения содержания гельфракции 5-7%

Note: determination accuracy of sol-gel fraction is 5-7%

Композиции на основе жидких низкомолекулярных каучуков, содержащие полибутилтитанат, стабильны при комнатной температуре. Это дает возможность использовать эти композиции в технологических процессах при производстве текстильных материалов с отвержденным силоксановым покрытием.

Продолжительность процесса структурирования жидких олигодиметилсилоксандиолов может быть снижена путем подбора соответствующих катализаторов. Обычно применяемые для холодной вулканизации оловоорганические катализаторы неэффективны при отверждении силоксановых каучуков полибутилтитанатом. В качестве катализаторов, в данном случае, целесообразно использовать металлопорфиразины, причем наиболее эффективен фталоцианин олова, что обусловлено большой способностью олова к координации (эффект заряда при координации) [12].



Рис. 2. Зависимость содержания гель-фракции р (масс %) от продолжительности структурирования τ (с) силоксанового каучука СКТН-А, содержащего 5 масс % полибутилтитаната и 0.5 масс % фталоцианина олова (а), а также логарифмические анаморфозы кинетических кривых при температурах, °C: 1-130, 2-140, 3-150, 4-160 (б)

Fig. 2. The dependence of gel-fraction content p (mass %) on a time of siloxane rubber SKTN-A structurization τ (s) containing 5 mass % of polybutyltitanate and 0.5 mass % of tin phthalocyanine (a) and logarithmic anamorphosis of kinetic curves at temperatures C = 1.130, 2.140, 3.150, 4.160 (6)

tures, °C: 1-130, 2-140, 3-150, 4-160 (б)

На рис. 2 приведены зависимости содержания гель-фракции от продолжительности структурирования силоксанового каучука СКТН-А, содержащего 0.5 мас % фталоцианина олова, при температурах 130, 140, 150 и 160 °C (рис. 2а), а также логарифмические анаморфозы кинетических кривых структурирования (рис. 2б). Из рис. 2б видно, что реакция структурирования каучука СКТН-А полибутилтитанатом в присутствии фталоцианина олова также описывается кинетическим уравнением первого порядка для необратимых реакций. Из рис. 2а видно, что при введении в силоксановую композицию фталоцианина олова реакция структурирования существенно ускоряется, и в течение 2-4 мин при температурах 130-160 °С могут быть достигнуты высокие содержания гельфракции.

В табл. 2 приведены эффективные константы скоростей структурирования жидких силоксановых каучуков различных марок полибутилтитанатом в присутствии фталоцианина олова, рассчитанные по уравнению (3). Сравнение данных табл. 1 и 2 позволяет сделать заключение, что введение в силоксановые композиции фталоцианина олова увеличивает эффективные константы скоростей структурирования в 3.5-8 раз. Введение фталоцианина олова существенно снижает величины энергий активации реакции структурирования, что указывает на изменение механизма реакции в присутствии этого катализатора. Повидимому, по аналогии со структурированием олигодиметилсилоксандиолов эфирами ортокремниевой и орто-титановой кислот [5,6,11] и в этом случае при смешении компонентов образуются металлокомплексы следующего строения:



При повышении температуры эти комплексы подвергаются перегруппировке с образованием вулканизованного полисилоксана (гельфракция), при этом выделяется бутиловый спирт и регенерируется катализатор.

Таким образом, в отличие от схемы (1), описывающей структурирование олигодиметилсилоксандиолов эфирами *орто*-титановой кислоты [5], структурирование полибутилтитанатом протекает по схеме (5):



Это подтверждается наличием в ИК спектрах, наряду с полосами поглощения при 980 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям группировки Ti-O-Si [3,6], полос поглощения при 1120 см⁻¹, относящихся к валентным колебаниям группировки Ti-O-Ti [9,10]. Наличие группировки Ti-O-Ti в получаемых вулканизатах приводит к существенному увеличению их огнестойкости и физикомеханических свойств.

Таблица 2

Эффективные константы скоростей и величины энергий активации структурирования жидких силоксановых каучуков СКТН, содержащих 5 мас % полибутилтитаната и 0.5 мас % фталоцианина олова* *Table 2*. The effective rate constants and activation

energies of structurization of liquid siloxane rubbers SKTN, containing 5 mass % of polybutyltitanate and 0.5 mass % of tin phthalocyanine

0.5 mass 70 of the phenalocyanine							
Konnuc	$k_{3\phi} 10^3$,	Ε,					
Каучук	130	140	150	160	кДж/моль		
СКТН-А	14.5	20.2	27.7	37.4	46		
СКТН-Б	11.8	16.6	22.9	31.2	47		
СКТН-В	9.90	14.0	19.5	26.7	48		
СКТН-Г	8.52	12.0	16.7	22.9	48		

Примечание: * Точность определения содержания гельфракции 5-7%

Note: determination accuracy of sol-gel fraction is 5-7%

Таблица 3 Состав композиций и свойства защитных материалов с вулканизованным силоксановым покрытием *Table 3.* The compounds composition and protective materials properties with vulcanized siloxane cover

Компоненты ком- позиций и свойст- ва материала		Содержание компонентов, мас. ч. на 100 мас. ч. каучука										
Силоксановый каучук СКТН:												
марка А	100	-	-	1	100	1	-	-	100	-	-	-
марка Б	-	100	-	1	-	100	-	-	-	100	-	-
марка В	-	-	100	-	-	-	100	-	-	-	100	-
марка Г	-	-	-	100	-	-	-	100	-	-	-	100
Полибутилтитанат	5	5	5	5	-	-	-	-	10	10	10	10
Тетрабутоксититан	-	-	-	-	5	5	5	5	-	-	-	-
Фталоцианин олова	-	-	0.5	0.5	-	-	0.5	0.5	0.5	-	-	0.5
Огнестойкость материалов, с	92	90	93	91	85	86	84	87	94	93	95	97
Устойчивость по- крытий к истира- нию, г/квт·час	61	63	64	65	68	70	73	75	55	57	58	51
Прочность связи покрытия с осно- вой, н/см	7.4	7.6	7.8	8.0	7.0	6.9	7.5	7.7	8.2	8.0	7.8	8.5
Жесткость, сН	95	93	97	96	97	99	101	103	87	85	84	89

В табл. 3 приведены свойства защитных материалов с силоксановым покрытием, вулканизованным полибутилтитанатом и тетрабутоксититаном. В качестве тканевой основы защитных материалов использована капроновая ткань арт. 56007. Нанесение силоксановых композиций на тканевую основу производили ножевой раклей двумя штрихами с последовательным структурированием каждого штриха при 1600 °C в течение 2 мин для композиций, содержащих фталоцианин олова, и 5-6 мин – для композиций, не содержащих катализатора. Огнестойкость материалов определяли по ГОСТ Р50810-95, устойчивость по-крытий к истиранию – по ГОСТ 9877-74. Прочность связи вулканизованных покрытий с тканевой основой определяли по ГОСТ 17317-71.

Из данных табл. З видно, что защитные материалы с силоксановыми покрытиями, вулканизованными полибутилтитанатом и тетрабутоксититаном, обладают высокой огнестойкостью и физико-механическими свойствами. Однако, указанные свойства материалов с покрытиями, вулканизованными полибутилтитанатом, несколько выше по сравнению с материалами с силоксановыми покрытиями, вулканизованными тетрабутоксититаном. Фталоцианин олова на свойства материалов существенного влияния не оказывает.

Таким образом, структурирование олигодиметилсилоксандиолов полибутилтитанатом представляет существенный практический интерес. Получаемые при смешении компонентов композиции, как содержащие фталоцианин олова, так и не содержащие его, стабильны при комнат-

ной температуре, что позволяет использовать их в технологических процессах.

Работа выполнена при поддержке гранта Президента Российской Федерации МК-2687.2014.3

ЛИТЕРАТУРА

1. Барановская Н.Б., Захарова М.З., Мизикин А.И., Берлин А.А. //ДАН СССР. 1958. Т. 122. № 4. С. 603-607;

Baranovskaya N.B., Zakharova M.Z., Mizikin A.I., Berlin A.A. // DAN SSSR. 1958. V. 122. N 4. P. 603-607 (in Russian).

- Нудельман З.Н., Новиков А.С. //Каучук и резина. 1960. № 5. С. 17 20; Nudelman Z.N., Novikov A.S. // Kauchuk and rezina. 1960. N 5. P. 17-20 (in Russian).
- Андрианов К.А., Курашева Н.А., Лаврухин В.Д., Кутейникова Л.И. // Высокомолекулярные соед. 1972. Т. 14 А. № 11. С. 2450 – 2456; Andrianov K.A., Kurasheva N.A., Lavrukhin V.D., Kuteiynikova L.I. //Vysokomol. Soed. 1972. V. 14A. N 11. P. 2450-2456 (in Russian).

4. Тимофеева С.В., Осипов А.Е., Хелевина О.Г. // Пожаровзрывобезопасность. 2009. Т. 18. № 5. С. 25 – 30; Timofeeva S.V., Osipov A.E., Khelevina O.G. // Pozharovzryvobezopasnost. 2009. V. 18. N 5. P. 25-30 (in Russian). Хелевина О.Г. // ЖПХ. 2011. Т. 84. Вып. 11. С. 1903-

5. **Хелевина О.Г.** // ЖПХ. 2011. Т. 84. Вып. 11. С. 1903 1907; **Khelevina O.G.** // Zhurn. Prikl. Khimii. 2011. V. 84. N 11. P. 1903-1907 (in Russian).

- Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. Л.: Химия. 1975. 112 с.; Dolgov O.N., Voronkov M.G., Grinblat M.P. Silicaorganic liquid rubbers and materials on its base. L.: Khimiya. 1975. 112 p. (in Russian).
- Advances in inorganic chemistry and radiochemistry. Ed. H.J. Emeleus, A.G. Sharpe. New York, London: Acad. Press. 1965. V. 7. P. 28-105.
- Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия. 1976. 471 с. (in Russian).

Dekhant I., Dantz P., Kimmer V., Shmolke P. Infrared spectroscopy of polymers. M.: Khimiya. 1976. 471 p. (in Russian).

- English W.D., Sommer L.H. // J. Am. Chem. Soc. 1955. V. 77. N 1. P. 170-176.
- Филд Р., Коув П. Органическая химия титана. М.: Мир. 1969. С. 51;
 Feeld R., Cowe P. The organic chemistry of titanium. М.:
- Mir. 1969. P. 51 (in Russian).
 11. Хелевина О.Г., Пухова Е.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 66-71;
 Khelevina O.G., Pukhova E.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. P. 66-71 (in Russian).
- Березин Б.Д. Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука. 1978. 280 с.;
 Berezin B.D. Coordinated compounds of porphyrins and phthalocyanines. М.: Nauka. 1978. 280 p. (in Russian).

УДК 615.012.1

С.А. Булгакова*, О.В. Жукова***

ПОЛУЧЕНИЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИ-ТРЕТ-БУТИЛМЕТАКРИЛАТА Для использования в качестве носителя противоопухолевых лекарственных веществ

(*Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского, **Нижегородская государственная медицинская академия) e-mail: sbulg@mail.ru, ov-zhukova@mail.ru

Изучена кинетика полимеризации трет-бутилметакрилата в присутствии тиогликолевой кислоты как передатчика цепи. Определены условия получения полимерного носителя с наиболее оптимальными для биосовместимых полимеров характеристиками: $M_n = 12400$ и $M_w/M_n = 1,35$. Изучена кинетика реакции кислотного гидролиза поли(трет-бутилметакрилата). Энергия активации этой реакции составила 9,34 кДж/моль. Проведена модификация поли(трет-бутилметакрилата) фолиевой кислотой, и получен его конъюгат с доксорубицином.

Ключевые слова: радикальная полимеризация, тиогликолевая кислота, модификация поли(*трет*-бутилметакрилата), карбодиимидный метод, полимерный носитель доксорубицина

В настоящее время отмечается тенденция неуклонного роста числа онкологических заболеваний. В частности, в России по данным на 2010 г. показатель заболеваемости на 100 000 населения увеличился на 17.8% по сравнению с 2000 г.[1]. Современная фармакотерапия располагает большим арсеналом высокоэффективных лекарственных препаратов (ЛП), однако результаты терапии часто остаются неудовлетворительными. Для решения этой проблемы разрабатываются новые способы противоопухолевой терапии. Одной из перспективных разработок в этой области являются транспортные системы селективной доставки ЛП. В качестве носителя широко используются полимерные соединения, которые способны изменять фармакокинетику ЛП, увеличивая время циркулирования в крови, благодаря высоким значениям молекулярной массы (ММ) и, за счет этого, увеличивая процесс захвата (эндоцитоз) полимерных производных опухолевыми клетками [2,3]. Одним из способов создания подобных систем доставки ЛП является конструирование полимеров, содержащих «узнающие» компоненты (векторы). В качестве таких векторов может быть использована фолиевая кислота, которая представляет собой водорастворимый витамин и является лигандом к фолатным рецепторам, повышенная экспрессия которых характерна для опухолевых клеток [4].

Целью данной работы явилось получение модифицированного фолиевой кислотой полимерного носителя на основе поли(*трет*-бутилметакрилата) (ПТБМА) для доставки противоопухолевых ЛП.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза полимерного носителя использовали следующие реагенты: трет-бутилметакрилат (ТБМА) в качестве мономера (98%, Aldrich); фолиевую кислоту (ФК) (97%, Fluka), Nгидроксисукцинимид (NHS) (98%, Fluka), дициклогексилкарбодиимид (ДЦГК) (98%, Alfa Aeser), доксорубицина гидрохлорид (DOX), тиогликолевую кислоту (ТГК), гексаметилендиамин (ГМДА), гидразингидрат и динитрил азо-изомасляной кислоты (ДАК) в качестве инициатора радикальной полимеризации. Последний очищали перекристаллизацией из изопропилового спирта и сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы. Вещества, полученные по каталогам, дополнительной очистке не подвергались. ГМДА очищали сублимацией, а ТГК – перегонкой в вакууме. Метанол, ацетон, диоксан, тетрагидрофуран (ТГФ), диметилсульфоксид (ДМСО) очищали по стандартным методикам [5].

Полимеризацию ТБМА проводили в массе при 70°С в присутствии 5·10⁻² М ДАК и ТГК в качестве передатчика цепи. Исходные реакционные смеси загружали в ампулы-дилатометры и предварительно дегазировали трехкратным перемораживанием в вакууме, после чего ампулы запаивали. Полимер очищали трехкратным переосаждением из ацетона в воду, а затем сушили в вакууме до постоянной массы. Кинетику полимеризации ТБМА изучали дилатометрическим методом, основанном на эффекте уменьшения объема системы в ходе процесса.

Молекулярно-массовые характеристики полимеров определяли методом гель-проникающей хроматографии (ГПХ) в ТГФ при 40°С по полиметилметакрилатным стандартам на жидкостном хроматографе Prominence LC-20VP "Shimadzu", оборудованном двумя колонками, наполненными стирагелем с размером пор 10^6 и 10^5 Å, и дифференциальным рефрактометром.

Гидролиз ПТБМА проводили в среде диоксана в присутствии разбавленной HCl (1 : 2) из расчета 0,5 мл на 0,25 г полимера при температурах 60°С, 80°С и 100°С в колбе с обратным холодильником. Содержание звеньев метакриловой кислоты (МАК) определяли потенциометрическим кислотно-основным титрованием на приборе ТВ-6Л в смеси метанола с ТГФ 0,1 н раствором КОН в метаноле.

Синтез фолатного вектора (ФВ) проводили карбодиимидным методом. К раствору 0,44 г ФК (1 ммоль) в ДМСО (30 мл) добавляли 0,206 г ДЦГК (1 ммоль) и 0,17 г NHS (1,5 ммоль). Реакцию проводили в темноте при перемешивании на электромагнитной мешалке в течение 6 часов при комнатной температуре. Выпавший осадок дициклогексилмочевины (ДЦГМ) отделяли фильтрованием и в реакционную смесь добавляли 0,12 г ГМДА (1 ммоль). Смесь оставляли на ночь при комнатной температуре, затем добавляли избыток ацетонитрила. Выпавший осадок центрифугировали, три раза промывали диэтиловым эфиром (10 мл) и затем сушили в вакуумном шкафу до постоянной массы. Выход конечного продукта составил 84%.

Полимер А получали путем добавления к раствору ПТБМА ($M_n = 12800, M_w/M_n = 1,35$) в ТГФ с концентрацией 0,02 г/мл, ДЦГК и NHS в мольном соотношении ПТБМА:ДЦГК:NHS = 1: 1,5 : 1,5 и выдерживания смеси в холодильнике не менее 12 ч.

Полимер Б получали при взаимодействии раствора полимера А в ТГФ с растворенным в ДМСО ФВ в эквимольном соотношении при комнатной температуре. Через 12 ч из раствора осаждением в воду выделяли полимер Б.

Синтез полимерного производного DOX проводили следующим образом: к раствору 0,075 г сополимера ТБМА-МАК (2 :80 мас.%), полученному гидролизом ПТБМА, в ДМСО добавляли 0,0043 г ДЦГК (0,02 ммоль) и 0,0036 г NHS (0,03 ммоль). После выдерживания смеси в холодильнике в течение 12 ч, отделяли выпавший осадок ДЦГМ, а к раствору добавляли 0,01 мл гидразингидрата (0,2 ммоль) и перемешивали смесь в темноте на электромагнитной мешалке в течение 6 часов при комнатной температуре. Затем к реакционной смеси добавляли 0,01 г DOX (0,02 ммоль), предварительно растворенного в метаноле, и уксусную кислоту в качестве катализатора. Смесь выдерживали в течение 48 ч в защищенном от света месте, после чего модифицированный полимер высаживали смесью ацетонитрила и ацетона (3:1), осадок центрифугировали и сушили в вакуумном шкафу.

ИК спектры записывали на ИК-Фурье спектрометре "Инфралюм ФТ-801" с разрешением 4 см⁻¹, оборудованном профессиональным компьютером с программным обеспечением Expert Pro 801.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Выбор ПТБМА в качестве полимерного носителя связан с возможностью его гидролиза в «мягких» условиях с образованием водорастворимых биосовместимых сополимеров ТБМА-МАК, либо ПМАК. Поскольку ММ биополимеров не должна превышать значений почечного порога ($M_n \leq 30000$), для регулирования этого параметра нами была использована реакция передачи цепи на ТГК, которая позволяет не только регулировать ММ, но и функционализировать макромолекулы полимера карбоксильными группами, необходимыми для его дальнейшей модификации ФК (схема 1).



HOOCCH₂S• + nCH₂=C
$$\xrightarrow{\text{COOC}(CH_3)_3}_{\text{CH}_3}$$

 $\longrightarrow HOOCCH_2S - (CH_2-C)n$ $COOC(CH_3)_3$ I $(CH_2-C)n$ CH_3



lymerization



Рис. 1. Зависимость начальной скорости полимеризации ТБМА в массе от концентрации ТГК, [ДАК] = 0.05 M, 70 °C Fig. 1. The dependence of the initial rate of polymerization of TBMA in the mass on the concentration of TGA, [AIBN] = 0.05 M, 70 °C

Для направленного синтеза полимера с заданными характеристиками было изучено влияние концентрации ТГК как на начальную скорость полимеризации ТБМА, так и на ММ полимера. Как видно из рис. 1, скорость полимеризации ТБМА снижается в 1,5 раза уже при введении 0,5% ТГК и далее практически не зависит от концентрации передатчика цепи. Уменьшение скорости полимеризации связано с тем, что радикал HOOCCH₂S·, образующийся по реакции передачи цепи, более стабилизирован, а, следовательно, менее активен, чем радикал ТБМА.

Изменение степени полимеризации полимера (ММ) при увеличении концентрации ТГК в отсутствие реакций передачи цепи на полимер, мономер и инициатор описывается уравнением Майо:

$$\frac{1}{\overline{P_n}} = \frac{1}{P_0} + C_s \frac{[S]}{[M]},\tag{1}$$

где C_s – константа передачи цепи, $\overline{P_0}$ и $\overline{P_n}$ – средняя степень полимеризации в отсутствие и присутствии ТГК соответственно; [S], [M] – мольные концентрации ТГК и ТБМА соответственно. Из зависимости Майо, представленной на рис. 2, была рассчитана константа передачи цепи на ТГК C_s =1,92. Зная эту величину, можно с большой вероятностью предсказывать ММ полимера в зависимости от концентрации передатчика цепи при проведении полимеризации до глубоких конверсий и оценить эффективность функционализации концевых групп полимера.



Рис. 2. Зависимость Майо для ПТБМА, полученного при полимеризации ТБМА в массе при 0.05 М ДАК и 70 °С в присутствии ТГК

Fig. 2. The Mayo dependence for PTBMA obtained at the polymerization of TBMA in mass at 0.05 M AIBN and 70 °C in the presence of TGA

Полученные результаты позволили выбрать концентрацию ТГК (1 мас.%), при которой за 4 ч достигается конверсия ~ 98%, и образуется ПТБМА с наиболее оптимальными для биосовместимых полимеров характеристиками: $M_n =$ 12400 и $M_w/M_n =$ 1,35. Для оценки степени функционализации этого полимера концевыми карбоксильными группами был применен простой теоретический расчет при допущении, что константа передачи цепи не меняется в течение всего процесса полимеризации. Суть его состоит в следующем. Исходя из пропорции, что 1 моль ТГК расходуется на x моль ТБМА, а $[S]_0$ –[S] молей ТГК – на $[M]_0$ –[M] молей ТБМА, получаем:

$$x = [M]_0 - [M]/([S]_0 - [S])$$

в частности, для конверсии 98% $x = 0.98[M]_0/([S]_0-[S])$. Неизвестная в этом соотношении концентрация передатчика цепи [S] при данной конверсии может быть рассчитана из уравнения (2) [6]:

$$\frac{[S]}{[S]_0} = \left(\frac{[M]}{[M]_0}\right)^{C_s} \tag{2}$$

При заданных значениях $[M]_0$ и $[S]_0$, (полимеризация ТБМА в массе, 1% ТГК) с помощью уравнения (2), получаем, что *x*=70 моль ТБМА. Это означает, что на каждые 70 звеньев ТБМА приходится один остаток ТГК. В нашем случае при M_n =12400 каждая макромолекула содержит 12400:142=87 звеньев ТБМА, т.е. можно считать, что практически все макромолекулы ПТБМА функционализированы карбоксильными звеньями.

Наличие свободной карбоксильной группы было использовано для модификации полимера ФК, которая является вектором к опухолевым клеткам [4]. Для этого карбодиимидным методом карбоксильные группы ПТБМА были превращены в гидроксисукцинимидные (полимер A), а из ФК получен фолатный вектор - гексаметилендиамин фолат по реакциям взаимодействия ФК с NHS, ДЦГК и ГМДА. Доказательством образования последнего являются данные ИК-Фурье спектроскопии (рис. 3). Видно, что в спектре гексаметилендиамин фолата имеются полосы, отвечающие валентным колебаниям метиленовых групп от молекулы ГМДА в области 2854 и 2936 см⁻¹, которых нет в спектре ФК.



Рис. 3. ИК спектры ГМДА (1), ФК(2) и гексаметилендиамин фолата (3) Fig. 3. IR spectra of HMDA (1), FA (2) and hexamethylenediamine folate (3)

Затем **полимер А** превращали в **полимер Б** – ПТБМА с концевыми группами ФК (схема 2).



Схема 2. Получение фолат-модифицированного полимера Б Scheme 2. Obtaining folate-modifying B polymer

Следующий этап исследований заключался в изучении кинетики кислотного гидролиза ПТБМА для получения биосовместимого полимера, содержащего звенья метакриловой кислоты. Как видно из схемы 3, гидролиз ПТБМА носит автокаталитический характер и является необратимым процессом по причине выделения газообразного изобутилена.

Для оценки энергии активации этого процесса были проведены исследования при 60°С, 80°С и 100°С. Результаты исследований представлены на рис. 4 в виде зависимости Аррениуса, из





которой было рассчитано значение энергии активации кислотного гидролиза ПТБМА $E_a = 9,34$ кДж/моль. Такая низкая величина E_a указывает на высокую скорость реакции кислотного гидролиза ПТБМА.



Рис. 4. Зависимость константы скорости реакции гидролиза ПТБМА от температуры в Аррениусовских координатах y=1123.6x-6.177, R2=0.9627

Fig. 4. The dependence of the reaction rate constant of hydrolysis of PTBMA on the temperature in Arrhenius coordinates y=1123.6x-6.177, R2=0.9627

Полученный таким образом сополимер ТБМА-МАК (20:80 мас.%) был использован для химической «прививки» противоопухолевого средства DOX по реакции карбоксильных групп, предварительно модифицированных гидразином, как описано на схеме 4.

$$\underset{OH}{\overset{O}{\underset{\text{H}}{\overset{\text{NH}_2-\text{NH}_2}{\longrightarrow}}} }$$



Схема 4. Модификация гидразином звеньев МАК сополимера ТБМА-МАК (20: 80 мас.%) и химическая «прививка» к ним DOX

Scheme 4. Modification of MAK units with hydrazine for TBMA-MAK co-polymer (20:80 mass%) and DOX chemical grafting to them

Методом ИК-спектроскопии было зафиксировано появление полос 1547 см⁻¹ и 1650 см⁻¹, относящихся к колебаниям –NH– и –CO– групп амидной связи, что свидетельствует о присоединении DOX к полимеру.

выводы

Изучены кинетика процесса полимеризации ТБМА в присутствии ТГК как передатчика цепи. Скорость полимеризации ТБМА снижается в 1,5 раза при введении 0,5% ТГК и далее не зависит от концентрации передатчика цепи. Константа передачи цепи на ТГК составила $C_s = 1,92$.

Получен ПТБМА с оптимальными молекулярно-массовыми характеристиками для биосовместимых полимеров ($M_n = 12400$ и $M_w/M_n = 1,35$) и терминальной карбоксильной группой.

Проведена модификация ПТБМА карбодиимидным методом по терминальным карбоксильным группам фолиевой кислотой.

Изучена кинетика кислотного гидролиза ПТБМА и оценена его энергия активации $(E_a=9,34 \text{ кДж/моль}).$

Осуществлена химическая «прививка» противоопухолевого средства доксорубицина к сополимеру ТБМА-МАК (80 : 20 мас.%), полученному методом кислотного гидролиза ПТБМА.

ЛИТЕРАТУРА

- Состояние онкологической помощи населению России в 2010 г. / Под ред. В.И. Чиссова, В.В. Старинского, Г.В. Петровой. Москва: ФГУ «МНИОН им. П.А. Герцена» Минздравсоцразвития России. 2011. 188 с.; Status of cancer care in Russia in 2010. / Ed. V.I. Chissov, V.V. Starinskiy G.V., Petrovoiy. M.: FGU «MNION im. P.A. Gercena» Minzdravsotsrazvitiya Rossii. 2011. 188 p. (in Russian).
- Проценко С.А. // Практическая онкология. 2007. Т. 8. С. 175-181;

Protsenko S.A. // Prakticheskaya onkologiya. 2007. V. 8. P. 175-181 (in Russian).

- Gabizon A.A. Liposomal Drug Carriers in Cancer Therapy. Ed. Torchilin V.P. London: Imperiae Colledge Press. 2006. P. 437-462.
- Salazar M.D., Ratnam M. // Cancer Metastasis Rev. 2007. V. 26. P. 141–152.
- Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. / Под ред. Я.М. Варшавского. М.: Изд-во иностр. лит., 1958. 519 с.;

Weisberger A., Proskauer E., Riddick J. Organic solvents. Physical properties and methods of purification. / Ed. VarshavskiyYa.M.: M.: Izd-vo inostr. lit. 1958. 519 p. (in Russian).

 Зильберман Е.Н., Наволокина Р.А. Примеры и задачи по химии высокомолекулярных соединений. Учеб. пособие для хим. и хим. - технол. спец. вузов. М.: Высш. школа. 1984. 224 с.;

Zil'berman E.N., Navolokina R.A. Examples and problems on Macromolecular Chemistry. Tutorial for chem.. and chem. tecnnol. Specialities of Universities. M.: Vyssh. shkola. 1984. 224 p. (in Russian).

В.А. Запорников, В.С. Осипчик, А.А. Редькина

ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ТЕХНОЛОГИЧНОСТЬ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКАРБОНАТА

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева) e-mail: zapornikov@gmail.com, vosip@muctr.ru, redkina_aleksandra@mail.ru

В работе приводятся результаты исследований по модификации вторичного и исходного поликарбоната, с целью повышения технологических и прочностных свойств. Изучено влияние модификаторов – стеклянных микросфер и термоэластопласта.

Ключевые слова: поликарбонат, стеклянные микросферы, термоэластопласт, структура, свойства

ВВЕДЕНИЕ

Сегодня в мире производится огромное количество полимеров, по имеющимся данным, приведенным в работе [1], оно превосходит объемы производства всех черных и цветных металлов вместе взятых, соответственно, количества отходов тоже огромны, а основными полимерными отходами являются: полиэтилены низкой и высокой плотности, полипропилен, полиэтилентерефталат и поликарбонат.

Наибольший интерес из представленных полимеров вызывает поликарбонат. Это связано, в первую очередь, с его комплексом уникальных физико-химических свойств, например, таких как высокая стойкость к ударным нагрузкам, прозрачность, теплостойкость и химстойкость, во-вторых, с достаточно широкой сырьевой базой и относительно невысокой стоимостью. Кроме этого, по данным Росстат, производство поликарбоната в России, за 2012-2013 год выросло на 8,5% [2], что свидетельствует о его стабильном состоянии на рынке. Поэтому можно сделать вывод о том, что количество отходов от производства изделий из поликарбоната будет тоже увеличиваться. В связи с этим, вторичная переработка ПК, с точки зрения экономики, является важной технико-экономической задачей, и помимо этого, важной экологической задачей, потому что утилизировать полимерные отходы путем их сжигания или захоронения нерационально.

Этот полимер применяется во многих областях техники в качестве конструкционного материала [3, 4].

Однако переработка поликарбоната сопровождается рядом трудностей, связанных, в первую очередь, с тем, что его перерабатывают при температурах, значительно превышающих температуру плавления, и находящихся близко к температуре термодеструкции [4]. Другой трудностью при переработке является тот факт, что готовое изделие состоит не из чистого полимера, а это многокомпонентная система, включающая в себя полимер, различные добавки и модификаторы, стабилизаторы, красители и др. Эти факторы могут приводить к существенному ухудшению свойств конечного материала по сравнению с чистым поликарбонатом.

Целью настоящей работы явилось исследование процесса переработки отходов производства сотового листа из поликарбоната в изделия, путем предварительного компаундирования отходов производства с исходным сырьем и добавками, и дальнейшей переработкой компаунда в изделия, методом литья под давлением, а так же исследование влияния модифицирующих добавок на исходный поликарбонат.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе в качестве объектов исследования использовались: исходный и вторичный поликарбонат марки Lexan 144R, термоэластопласт (ТЭП) в качестве модифицирующей добавки и стеклянные микросферы.

Исследование проводилось на стандартных образцах.

Физико-механические, реологические и технологические характеристики определяли по стандартным методикам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Непосредственно переработать отходы производства не представлялось возможным из-за очень низкой вязкости и резкого снижения прочности расплава, даже при пониженных температурах (250-260 °C). Причиной этого, скорее всего, является введение красителя при производстве, который резко снижает коэффициент трения на стенках цилиндра и на шнеке, и, возможно, ускоряет деструктивные процессы, протекающие в материале, что влечет за собой снижение производительности процесса. В дальнейшем, отходы производства вводили в исходный поликарбонат в количестве 20 масс. %.

Поэтому нами при выполнении работы были поставлены следующие задачи:

интенсифицирование процесса переработки отходов производства;

изучение влияния добавок на физико-механические свойства материала;

исследование возможности повышения прочностных характеристик композиции за счет введения модификатора.

На первом этапе работы изучалось влияние вторичного поликарбоната на свойства композиции. Помимо вторичного поликарбоната, для интенсифицирования процесса, в систему вводились стеклянные микросферы через заранее приготовленный суперконцентрат.

Для этой цели в работе использовались стеклянные микросферы, которые подвергались предварительному прокаливанию в печи муфельного типа, эта стадия была необходима, так как данный материал гигроскопичен. После этого, прокаленные микросферы вводили в исходный поликарбонат в определенном массовом соотношении, для приготовления суперконцетрата, который использовался в дальнейшем для приготовления смесей. Полученные данные показателя текучести расплава и линейной скорости экструдата приведены в табл. 1. Так, введение 1 масс.% микросфер приводит к увеличению линейной скорости расплава более чем на 15%, что коррелирует с данными в справочнике [5]. Дальнейшее увеличение содержания микросфер приводит к незначительному росту линейной скорости экструдата.

Таблица 1

Технологические свойства композиций (ПК – исходный поликарбонат, ВПК – вторичный поликарбонат, МКС – стеклянные микросферы)

Table 1. Technological properties of compositions (IIKinitial polycarbonate, BIIK – recycled polycarbonate, MKC – glass microspheres)

Mike gluss inter ospiter es)								
Состав поли- мерного ма-	ПТР, г/10 мин (280 °С	Прои тельнос де	изводи- ть экстру- ра, Q	Линейная скорость экструдата, V, м/с				
масс. %	(280°С, 2,16 кг)	Q, г/10 с	Q, кг/час					
ПК	9,0	2,90	1,04	0,049				
ВПК	-	-	-	-				
ПК+20% ВПК	10,0	3,30	1,19	0,056				
ПК + 20 % ВПК+1% МКС	12,0	3,40	1,22	0,057				
ПК + 20% ВПК+2% МКС	13,5	3,45	1,24	0,058				
ПК + 20% ВПК+3% МКС	14,5	3,49	1,25	0,059				

Помимо этого, было установлено, что при введении микросфер удается снизить температуру процесса переработки с 280-290 °C до 260-270 °C, что, в свою очередь, позволит уменьшить энергозатраты при производстве.

Так как введение микросфер более 1 масс.% нецелесообразно (рост линейной скорости экструдата незначительный), то на следующем этапе работы изучалось влияние микросфер на физикомеханические свойства композиции, в интервале концентраций от 0,25 до 1 масс.%. Результаты исследования представлены в табл. 2.

Как видно из полученных данных, количество микросфер слабо влияет на прочностные свойства композиции, они скорее выступают в качестве структурных модификаторов, о чем свидетельствуют снимки микроструктуры на атомно-силовом микроскопе, которые показаны на рис. 1 и 2.

На АСМ фотографии модифицированного поликарбоната видны сферолиты радиального типа, что может свидетельствовать о росте степени кристалличности материала, об этом так же свидетельствуют значения технологической усадки в табл. 1. На фотографии исходного поликарбоната видна, характерная для него, фибриллярная структура [6-8] с размерами фибрилл от 130 до 230 нм.

Таблица 2

Физико-механические свойства композиций *Table 2.* Physiacal-mechanical properties of compositions

Композиция,	А,	σ _p ,	σ _{изг} ,	o 0/	Усадка,
масс.%	кДж/м ²	МПа	МΠа	ε, 70	%
ПК	97	52	70	105	0,80
ПК+20% ВПК	90	50	65	50	0,83
ПК + 20 % ВПК + 0,25% МКС	95	55	73	41	0,8
ПК + 20% ВПК + 0,5% МКС	97	53	74	38	0,77
ПК + 20% ВПК+1% МКС	100	52	76	32	0,70





microspheres



Рис. 2. ACM фотография исходного поликарбоната Fig. 2. AFM photo of initial polycarbonate

Увеличение ударной вязкости и предела текучести при введении микросфер обусловлено, по-видимому, тем фактом, что они способны локализовывать микротрещины и, тем самым, предотвращать их дальнейший рост.

Так же в работе было исследовано влияние модифицирующих добавок на свойства исходного поликарбоната. Исследовалось влияние микросфер совместно с термоэластопластом. Последний был выбран в качестве модификатора, так как в ранее проведенных работах композиции с ним показали высокие результаты.

Свойства модифицированного поликарбоната

Таблииа 3

Table 3. Properties of modified polycarbonate								
Компо- зиция	А, кДж/м ²	σ _р , МПа	ε, %	σ _{изг} , Мпа	Е _{изг} , ГПа	ПТР, г/10 мин	Усад- ка, %	
ПК	95	52	105	70	2,2	9	0,80	
ПК+1% МКС	100	57	105	70	-	7	0,70	
ПК+3% ТЭП	95	50	115	66	2,0	4	0,75	
ПК+3% ТЭП+1% МКС	110	65	95	67	1,8	10	0,60	

стомера будет способствовать локализации до-

шедшей до нее трещины [9]. Свойства полученной композиции представлены в табл. 3.

выводы

Введение модифицирующих добавок приводит к повышению технологичности композиции, что позволяет понизить температуру переработки на 20-30 °C.

Введение модифицирующих добавок позволяет повысить физико-механические характеристики.

Проведенные структурные исследования поликарбонатов позволили определить типы и размеры надмолекулярных образований в композициях, а так же выявить влияние добавок на формируемые надмолекулярные структуры.

ЛИТЕРАТУРА

- Сурков А.А., Глушанкова И.С., Балабенко Н.А. // Фундам. исследования. 2012. № 9. С. 171-175; Surkov А.А., Glushankova I.S., Balabenko N.A. // Fundam. Issledovaniya. 2012. N 9. P. 171-175 (in Russian).
- 2. http://carboglass.ru/news/744/
- Петрова Г.Н., Бейдер Э.Я. // Рос. хим. журнал. 2010. Т. 54. Вып. 1. С. 41-45; Petrova G.N., Beiyder E.Ya. // Ros. Khim. Zhurnal. 2010. V. 54. N 1. P. 41-45 (in Russian).
- Ла Мантия Ф. Вторичная переработка пластмасс. / Под ред. Г.Е. Заикова. СПб: Профессия. 2006. 398 с.; La Mantia F. Recycling of polymers. / Ed. Zaikov G.E. . SPB: Professiya. 2006. 398 p. (in Russian).
- Каца Г.С., Милевски Д.В. Наполнители для полимерных композиционных материалов. /Под ред. Бабаевского П.Г. М.: Химия. 1981. 736 с.; Katsa G.S., Milewski D.V. Fillers for polymeric composition materials. / Ed. P.G. Babaevskiy. М.: Khimiya. 1981. 736 p. (in Russian).
- Аскадский А.А. Деформация полимеров. М.: Химия. 1973. 440 с.;
 Askadskiy А.А.: Deformation of polymers. М.: Khimiya. 1973. 440 p. (in Russian).
 Козлов Г.В., Буря А.И., Сандитов Д.С., Сердюк В.Д.,
- Липатов Ю.С. // Материалы, техника, инструменты. 1999. Т. 4. № 2. С. 51-54; Kozlov G.V., Burya A.I., Sanditov D.S., Serdyuk V.D., Lipatov Yu.S. // Mater., tekh., instrumenty. 1999. V. 4. N 2. P. 51-54 (in Russian).
- Алоев В.З. Закономерности формирования структуры и свойств одноосноориентированных полимерных материалов. Дис. ...д.х.н. Нальчик.: Кабардино-Балкарская гос. сельхоз. академия. 2004. 383 с.;
 Aloev V.Z. Regularities of the formation of structure and properties of uniaxially oriented polymer materials. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Nalchik. KBGAU. 2004. 383 p. (in Russian).
- Троянская Е.Б. Термопласты конструкционного назначения. М.: Химия. 1975. 240 с.; Troyanskaya E.B. Thermoplastics of constructional purposes. М.: Khimiya. 1975. 240 р. (in Russian).

СОСТАВ И СВОЙСТВА КЕМБРИЙСКИХ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ ОЛЕНЕКСКОГО БАССЕЙНА

(*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН, **Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского) e-mail: oksana@ihcp.ru

Получены данные о составе и физико-химических свойствах Кембрийского горючего сланца Оленекского месторождения различными инструментальными методами. Оценена термическая активность керогена сланцев, определены выходы продуктов термолиза.

Ключевые слова: горючие сланцы, химический состав, термолиз керогена

В настоящее время все интенсивнее развивается направление вовлечения в переработку твердых топлив, к числу которых относятся горючие сланцы (ГС), которые содержат кероген (10-70%) и минеральную часть, представленную карбонатными и алюмосиликатными породами.

Общие разведанные запасы горючих сланцев в России составляют 849 млрд. тонн, это приблизительно 11 % мировых запасов, их добыча и переработка проводилась, преимущественно, в Европейской части страны (Волжский, Вычегодский и Тимано-Печорский бассейны) [1,2]. В Сибири также открыты сланцевые бассейны (Оленекский, Синско-Майский, Таймырский), их запасы оцениваются в сотни миллиардов тонн, однако углубленного изучения этих сланцев почти не велось из-за удаленности от промышленных центров и тяжелых климатических условий [3]. Поэтому для развития экономической базы сланценосных районов, в том числе Сибирских, изучение сланцев представляется перспективным направлением. Для того, чтобы правильно оценить свойства горючих сланцев и определить наиболее рациональные области их использования, нужно, в первую очередь, изучить их состав и свойства [4-9]. Следует отметить, что в современной сланцевой промышленности существует серьезный недостаток, заключающийся в высоком выходе золы, что усугубляет экологическую обстановку. В связи с чем, встает вопрос утилизации минеральной части горючих сланцев, а именно, использовании ее в дорожном строительстве, для получения строительных материалов [10-12].

В рамках данного исследования получены данные о химическом составе, свойствах и термической активности проб горючих сланцев, отобранных в районе реки Чомордах (4 км вверх по течению от устья). Образцы предоставлены Институтом проблем нефти и газа Сибирского отделения Российской академии наук, г. Якутск.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение влаги проводили по ГОСТ Р 52911-2008, зольности по ГОСТ 11022-95. Элементный состав органической массы определяли на CHNOS-элементном анализаторе Vario EL Cube фирмы «Elementar nalysensysteme GmbH» (Германия). Фазовый состав минеральной части исследовали на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» (Германия) в параллельном Си-К_а излучении с β-фильтром в интервале углов 2θ от 50 до 800 (шаг сканирования 0,1°, время интегрирования сигнала 7 sec/step). Расшифровку полученных данных осуществляли с использованием данных баз ICDD и PDF-2. Для изучения химического состава минеральной части использовали метод флуоресцентной спектрометрии на приборе ОРТІМ'Х фирмы «ARL» с пределом обнаружения 0,0001-0,01 % масс и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой на приборе 710-ES ICP фирмы «Varian». Морфология, микрорельеф поверхностей исследовались методом электронной сканирующей микроскопии на приборе JSM-6610LV фирмы «JEOL», дополнительное определение локального и среднего качественного и количественного состава проводилось с использованием приставки энергодисперсионного анализа Inca-350.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Основные показатели качества и технологические свойства, которые определяют дальнейшую практическую значимость горючих сланцев, связаны с содержанием органического вещества, а именно, входящих в него углерода, водорода, кислорода, азота и серы. Исследуемый образец представляет собой темно-серый материал с плотно упакованными слоистыми структурами, содержание влаги менее 1 %, содержание органического вещества – 12 %. Элементный состав органического вещества сланцев представлен, % масс. на OB: углеродом (50,51), водородом (5,12), азотом (1,23), серой (4,71) и кислородом (38,43). Атомное соотношение H/C составляет 1,22 и O/C – 0,57. Пониженное содержание углеводородной составляющей и повышенное – кислорода свидетельствуют о высокой степени метаморфизма сланца. Теплотворная способность (Q_n^p) исходного горючего сланца, рассчитанная по формуле Д.И.Менделеева составляет 2,3 МДж/кг.

Рентгено-фазовый анализ показал, что образец горючего сланца содержит фазы оксида кремния (гексагональная модификация) SiO₂, карбоната кальция CaCO₃, ангидрита (орторомбическая модификация) Ca(SO)₄, альмандина (кубическая модификация) Fe₃⁺²Al₂(SO₄)₃, (рис. 1).



Рис. 1. Дифрактограмма Кембрийского горючего сланца. 1– SiO₂, 2– CaCO₃, 3– Ca(SO)₄, 4– Fe₃⁺²Al₂(SO₄)₃ Fig. 1. Diffractogram of Cambrian pyroshale. 1– SiO₂, 2– CaCO₃, 3– Ca(SO)₄, 4– Fe₃⁺²Al₂(SO₄)₃

Анализ отдельных участков поверхности горючих сланцев методом электронной сканирующей микроскопии показал, что поверхность образца достаточно однородная с незначительными островковыми включениями размером 2-10 µm (в отдельных случаях размер достигает 20-30 µm), в составе которых отсутствует углерод (рис. 2).

Методом EDS исследован качественный и количественный химический состав отдельных поверхностных микрокомпонентов горючего сланца. Установлено, что химический состав сланца по отдельным участкам поверхности различается, однако для всех образцов характерно высокое содержание (% масс.) кислорода (26,82-55,39), входящего в органическую и минеральную часть, кремния (30,47-68,49), углерода (10,05-16,48), а также наличие железа (0,17-5,38), алюминия (0.84-18.44), кальшия (0.11-2.59), натрия (0,08-1,01), магния (0,03-3,18), калия (0,15-3,56) и серы (0,17-1,29).

Методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в минеральной компоненте сланца, кроме вышеуказанных элементов, обнаружены (% масс): молибден (0,005), марганец (0,09), титан (0,04), цинк (0,005), цирконий (0,005), фосфат-ионы $PO_4^{3-}(0,1)$ и сульфат-ионы (1,1).



Рис. 2. Микрофотографии Кембрийского горючего сланца Fig. 2. Microphotos of Cambrian pyroshale

Методом рентгено-флуоресцентного анализа подтверждено присутствие вышеуказанных микроэлементов, кроме того, в следовых количествах обнаружен стронций.

Для изучения особенностей термического разложения горючего сланца был проведен термогравиметрический анализ, типичные кривые приведены на рис. 3, из которых видно, что сланец имеет несколько ступеней разложения.



Первая ступень в диапазоне 25-300°С, обусловлена удалением воды и легких органических веществ, потеря массы составляет 0,71%. Вторая ступень распада связана с разложением и превращением органической массы сланца и наблюдается в диапазоне 300-680°С, причем на этот интервал температур приходится основная часть потерь (3,49%). В интервале температур 680-920°С потеря массы составляет 1,08%.

Кривая ДТА имеет тройной экзотермический пик с максимумами при 460, 510 и 590°С, который плавно переходит в эндотермический пик с минимумом при температуре 670°С. Экзотермический эффект на кривой ДТА обусловлен перестройкой структурных элементов органического вещества сланцев, а также в результате разрыва углерод-углеродных связей.

Общие потери массы (на сухой сланец) в процессе термического разложения составляют 5,28%.

Для оценки химико-технологического потенциала горючего сланца проводили термолиз в диапазоне температур 400-700°С и продолжительности 10-60 мин, с определением выхода продуктов, результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1 Выход продуктов термолиза горючего сланца

Table 1. The yield of products of pyroshale termolysis

Томпортро	Выход, % масс.						
температура, °С	на ОВ		на СВ				
C	Смола		Полукокс	Газ+потери			
			10 мин				
400	3,3	0,4	98,0	1,6			
500	12,5	1,5	97,9	0,6			
600	15,0	1,8	97,4	0,8			
700	20,0	2,4	96,6	1,0			
	30 мин						
400	6,7	0,8	98,3	0,9			
500	16,6	2,0	97,3	0,7			
600	15,0	1,8	97,2	1,0			
700	22,5	2,7	96,1	1,2			
			60 мин				
400	9,2	1,1	98,2	0,7			
500	17,5	2,1	97,0	0,9			
600	19,1	2,3	97,0	0,7			
700	25,0	3,0	95,9	1,1			

В результате термической обработки в диапазоне 400-700°С выход смолы составляет 0,4-3,0 % масс. на СВ, выход полукокса – 95,9-98,3 % масс. на СВ, выход газообразных продуктов 0,6-1,6 % масс. на СВ. При этом влияние времени проведения процессов для всех температур незначительно, и имеет одинаковую тенденцию: с увеличением продолжительности процесса растет выход жидких продуктов. На выход смолы большее влияние оказывает температура: при 400°С в выбранном временном интервале выход колеблется в диапазоне 0,4-1,1 % масс. на CB, при 500°C – 1,5-2,1 % масс. на CB, при 600°C – 1,8-2,3 % масс. на CB и максимальный выход достигается при 700°C и составляет 2,4-3,0 % масс. на CB.

Обобщая данные по исследованию основных характеристик, химического состава и свойств образца горючего сланца Оленекского бассейна, их можно сопоставить с данными по основным показателям с известными горючими сланцами [2,5], табл. 2.

Таблица 2 Основные характеристики горючих сланцев *Table 2*. The basic characteristics of pyroshale

Tuble 21 The busic characteristics of pyroshare								
Маата	۸d	Эле	емен	тный	í coc	Q_{μ}^{p} ,	Выход	
necto-	A ,	C	СЦ	0	N	S	МДж/	смолы на
рождение	70	C	п	0			КГ	сланец, %
Эстонское	80	77,0	9,7	10,6	0,4	1,6	13,8	20-40
Ленин-	72	76 /	9,4	124	0,3	1,3	12.1	20-33
градское	12	70,4		12,4			12,1	
Кашпир-	73	66 1	70	171	26	63	11 /	11.28
ское	13	00,1	7,9	17,1	2,0	0,5	11,4	11-20
Болтыш-	70	715	5 9,6	16,0	1,7	1,2	85	15
ское	70	/1,3					0,5	15
Исследу-								
емый обра-	88	50,6	5,1	38,4	1,2	4,7	2,3	3
зец								

Для исследованного образца ГС отмечается высокая зольность (A^d) , низкое значение теплотворной способности, повышенное содержание кислорода и невысокое содержание углерода и водорода. В процессе термолиза в диапазоне температур 400-700°С выход смолы составляет не более 3 % масс. на СВ, поэтому использование данных образцов ГС в энерготехнологическом направлении нецелесообразно. Однако отсутствие в минеральной компоненте горючего сланца экологически вредных микро- и макрокомпонентов, а также наличие кремнистой и глинистой составляющей позволяет рассматривать его как перспективное сырье в производстве строительных материалов и в дорожном строительстве в качестве минерального наполнителя [13].

Исследования проводились в рамках междисциплинарного Интеграционного проекта СО РАН № 78 «Горючие сланцы: условия образования, состав и свойства наноструктурированных органических и минеральных компонентов, создание интегрированных процессов переработки».

ЛИТЕРАТУРА

 Гинзбург А. И. Атлас петрографических типов горючих сланцев. М.: Недра. 1991. 116 с.; Ginzburg A.I. Atlas of petrographic types of pyroshales. М.: Nedra. 1991. 116 p. (in Russian).

- Стрижакова Ю.А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы. М.: Недра. 2008. 192 с.;
 Strizhakova Yu.A. Pyroshales. Genesis, composition, resources. М.: Nedra. 2008. 192 р. (in Russian).
- Каширцев В.А., Коваленко Е.Ю., Мин Р.С., Сагаченко ко Т.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. № 2. С.157-164; Kashirtsev V.A., Kovalenko E.Yu., Min R.S., Sagachenko T.A. // Chemistry for Sustainable Development. 2011. № 2.

 I.A. // Cnemistry for Sustainable Development. 2011. № 2. P. 157-164 (in Russian).
 Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И. // Химия твердого топ-

- лива. 2009. № 3. С. 3-8;
 Patrakov Yu.F., Fedorova N.I. // KhimiyaTvergogo Topliva. 2009. N 3. Р. 3-8 (in Russian).
 Голицын М.В. Горючие сланцы альтернатива нефти:
- Голицын М.В. Горючие сланцы альтернатива нефти: учебное пособие. М.: Знание. 1990. 48 с.; Golitsyn M.V. Pyroshales as an alternative to oil: a training manual. М.: Znanie. 1990. 48 p. (in Russian).
- Стрижакова Ю.А. // Химия твердого топлива. 2006. № 2. С. 86-90;
 Strizhakova Yu.A. // Khimiya Tvergogo Topliva. 2006. N 2. P. 86-90 (in Russian).
- 7. Герасимов Н.Н., Дзекцер Н.Н., Ерофеева Е.В., Петров М.С., Салихов Р.М., Тарбаев М.Б., Хазова Е.В. // Промышленная энергетика. 2009. № 4. С. 55-57; Gerasimov N.N., Dzektser N.N., Erofeev E.V., Petrov M.S., Salikhov R.M., Tarbaev M.B., Khazova E.V. // Promyshlennaya Energetika. 2009. N 4. P. 55-57 (in Russian).
- 8. Лиштван И.И., Фалюшин П.Л., Крайко В.М., Ануфриева Е.В., Смолячкова Е.А. // Химия твердого топлива. 2009. № 2. С. 3-6;

Кафедра химической технологии

Lishtvan I.I., Falyushin P.L., Kraiyko V.M., Anufrieva E.V., Smolyachkova E.A. // Khimiya Tverdogo Topliva. 2009. N 2. P. 3-6 (in Russian).

- Павлуша Е.С. Термическое растворение горючих сланцев в среде сверхкритических флюидов. Дисс... к. х. н.: 02.00.13. Кемерово. 2012. 128 с.;
 Pavlusha E.S. Thermal dissolution of pyroshales in an environment of supercritical fluids. Candidate dissertation for chemical sciences.: Kemerovo. 2012. 128 p. (in Russian).
- Абдрахимов В.З., Рощупкина И.Ю., Абдрахимова Е.С., Колпакова А.В. // Экология и промышленность России. 2012. № 3. С. 28-31;
 Abdrakhimov V.Z., Roshchupkina I.Yu., Abdrakhimova E.S., Kolpakov A.V. // Ekologiya I Promyshlennost Rossii. 2012. N 3. P. 28-31 (in Russian).
- Мещеряков Д.В., Смилевец О.Д., Хаюк Н.В., Спиричева Д.С. // Вестник Саратовского государственного технического университета. 2010. № 1. С. 194-199;
 Meshcheryakov D.V., Smilevets O.D., Khayuk N.V., Spiricheva D.S. //Vestnik Saratovskogo Gosudarstvennogo Universiteta. 2010. N 1. P. 194-199 (in Russian).
- Куликов В.А., Абдрахимов В.З., Ковков И.В. // Башкирский химический журнал. 2010. № 17. С. 82-84;
 Kulikov V.A., Abdrakhimov V.Z., Kovkov I.V. // Bashkirskiy Khim. Zhurn. 2010. N 17. P. 82-84 (in Russian).
- Юдович Я.Э. Горючие сланцы Республики Коми: Проблемы освоения. Сыктывкар: Геопринт. 2013. 90 с.;
 Yudovich Ya.E. Pyroshales of Komi Republic: Problems of development. Syktyvkar: Geoprint. 2013. 90 p (in Russian).

УДК 543.632.562

А.С. Левашов, Д.О. Новиков, Т.Б. Касаткина, Р.В. Горохов, Н.Н. Буков ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИВИТЫХ АМИНОГРУПП НА ПОВЕРХНОСТИ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

(Кубанский государственный университет) e-mail:aslevashov@mail.ru

Химическая модификация минеральных наполнителей – один из перспективных путей создания новых композитных материалов. Для контроля и управления самим механизмом модификации необходим анализ содержания привитых групп на поверхностях наполнителей. В работе предложена методика анализа количества аминогрупп на поверхности алюмосиликатных наполнителей, позволяющая избежать трудностей, возникающих при исследовании нерастворимых минеральных наполнителей.

Ключевые слова: модифицированные минеральные наполнители, концентрация функциональных групп, 3-аминопропилтриалкоксисилан, привитые аминогруппы

ВВЕДЕНИЕ

Модификация минеральных наполнителей широко используется при производстве композитных и лакокрасочных материалов с целью увеличения смачиваемости, адгезии, а так же создания химической связи между полимером и наполнителем [1].

Наиболее часто для модификации минеральных поверхностей применяются кремнийорганические реагенты [2,3]. При содержании в их составе активных амино-, эпокси- функциональных групп возможны взаимодействия с соответствующими функциональными группами смолы, приводящие к химической связи полимера и наполнителя. При этом концентрация закрепленного модификатора оказывает существенное влияние на свойства получаемого композита.

Определение концентрации аминогрупп на поверхности модифицированных алюмосиликатных наполнителей методом кислотно-основного титрования невозможно из-за протекающего взаимодействия кислоты с основными оксидами, входящими в состав алюмосиликатов. При этом, как показали наши исследования, расход соляной кислоты на основные оксиды в холостом опыте может быть гораздо больше, чем при титровании модифицированного наполнителя.

Известны способы определения концентрации привитых аминогрупп на поверхности минеральных наполнителей методами элементного анализа или рентгеновской фотоэлектронной спектрометрией [4,5], однако они сложны в исполнении и требуют применения специального оборудования.

Наиболее удобным в данном случае представляется селективный метод определения аминогрупп, основанный на реакции ацетилирования.

Однако, методы Магнусона и Фрица, оптимальные для быстрого количественного определения аминогрупп в органических аминах, оказались не пригодными для анализа модифицированных наполнителей. Причиной этого является малое содержание функциональных групп на поверхности наполнителя. При выдерживании оптимального соотношения между количеством аминогрупп и уксусного ангидрида объем ацетилирующего раствора не достаточен для смачивания наполнителя, а при разбавлении ацетилирующего раствора реакция протекает не количественно.

Нами опробована новая методика анализа модифицированных наполнителей и проведено изучение процесса ацетилирования аминогрупп на поверхности алюмосиликатных наполнителей, модифицированных γ-аминопропилтриэтоксисиланом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве стандартного образца для отработки методики использовался модифицированный 3-аминопропилтриэтоксисиланом силикагель с концентрацией привитых аминогрупп 1,4 ммоль/г. Осушка и очистка растворителей проводилась по стандартным методикам. Сравнительный термогравиметрический анализ модифицированных минеральных наполнителей проводился на приборе NETZSCH STA 409 PC Luxx в платиновых тиглях со скоростью нагрева 10°С мин⁻¹ от 20 до 1200°С.

Методика анализа: в закрывающуюся емкость помещают навеску модифицированного минерального наполнителя массой примерно 0,2 г, взвешенную с точностью до 0,0001 г. Добавляют 1 мл 0,5 М раствора уксусного ангидрида в смешанном растворителе дихлорэтан – пиридин (1:1), содержащем хлорную кислоту. Выдерживают реакционную смесь в течение 5 мин, после чего добавляют 6 мл гидролизующей смеси (диметилформамид:пиридин:вода в соотношении 6:3:1 соответственно). Далее смесь центрифугируют для отделения осадка и отбирают аликвоту раствора объемом 1 мл для титрования. Титрование проводят в присутствии индикатора тимолового синего до перехода окраски из желтого в синий цвет водным раствором гидроксида калия.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Изучение процесса ацетилирования модифицированных минеральных наполнителей раствором уксусного ангидрида в дихлорэтане (по методу Магнусона) показало, что для обеспечения смачивания образца, при сохранении приемлемого соотношения количеств ангидрида и привитых аминогрупп, необходимо разбавление раствора до концентрации ангидрида 0,5 моль/л. При этом степень ацетилирования составляет 86 %.

Увеличение времени ацетилирования до 30 минут и повышение температуры до 50°С не приводит к количественным результатам. Существенное влияние на степень ацетилирования в данных условиях оказывает концентрация хлорной кислоты, используемой в качестве катализатора [6]. Однако использование рекомендованной концентрации хлорной кислоты, составляющей 0,15 моль/л, мешает количественному определению. Это связано с тем, что количество аминогрупп и вводимой кислоты становятся практически эквивалентными.

Нами в качестве растворителя для ацетилирующего раствора была предложена смесь пиридин–дихлорэтан. Приготовление данного ацетилирующего раствора проводили непосредственно перед анализом, разбавляя 1 М раствор ангидрида в дихлорэтане пиридином. Предложенная система позволяет избежать трудностей, связанных с приготовлением и хранением ацетилирующего раствора в пиридине. Установлено, что в данной системе ацетилирование протекает количественно, при этом возможно снижение концентрации хлорной кислоты. Зависимость степени ацетилирования от концентрации хлорной кислоты представлена в табл. 1.

Таблица 1

7

Влияние концентрации хлорной кислоты на степень ацетилирования 0,5 M раствором ангидрида *Table 1.* Impact of perchloric acid concentration on the acylation degree with 0.5 M anhydride solution

Macca	Концент-	Введено	Найдено
нарески	рация	амино-	амино-
навески,	HClO ₄ ,	групп,	групп,
(1)	(моль/л)	(ммоль/г)	(ммоль/г)
0,2	0,000	$1,40 \pm 0,03$	$1,02 \pm 0,03$
0,2	0,010	$1,40 \pm 0,03$	$1,36 \pm 0,03$
0,2	0,025	$1,40 \pm 0,03$	$1,42 \pm 0,03$
0,2	0,075	$1,40 \pm 0,03$	$1,42 \pm 0,03$

Данная методика была апробирована на таких модифицированных алюмосиликатных наполнителях, как слюда и базальт. В качестве контрольного метода измерений концентрации аминогрупп был использован метод термогравиметрического анализа (ТГ) (рисунок). Результаты, полученные по предложенной методике, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Результаты	анализа	модифици	рованных	минераль-
	ных	к наполните	елей	

able 2	2.	Analysis	results	of	modified	mineral	fillers
		•					

Tuble 2. Marysis results of mounted mineral milers							
Молифици	Концен-	Введено	Найдено				
подифици-	трация	амино-	амино-				
рованный	HClO ₄ ,	групп,	групп,				
наполнитель	(моль/л)	(ммоль/г)	(ммоль/г)				
Силикагель	0,025	$1,\!40 \pm 0,\!03$	$1,42 \pm 0,03$				
Микрослюда	0,025	0,28 ± 0,03*	$0,\!29 \pm 0,\!03$				
Базальтовый							
микроплас-	0.025	$0.19 \pm 0.02*$	0.17 + 0.02				
тинчатый	0,023	$0,18 \pm 0,03$	$0,17 \pm 0,05$				
наполнитель							

Примечание: * Концентрация аминогрупп по результатам ТГ - анализа

Note: * Results of TG-analysis of amino groups concentration



выводы

Установлено, что предложенный нами способ позволяет проводить быстрое экспрессное определение привитых аминогрупп на поверхности модифицированных алюмосиликатных наполнителей. Показано, что при использовании низких концентраций ацетилирующего раствора количественно процесс ацетилирования протекает в смешанном растворителе дихлорэтан – пиридин. Изучена зависимость влияния концентрации хлорной кислоты на степень ацетилирования, показано, что в предложенной методике возможно снижение концентрации хлорной кислоты до 0,025 моль/л. Это способствует снижению протекания побочных реакций, таких как взаимодействие хлорной кислоты с аминогруппами или основными оксидами, входящими в состав наполнителей, что повышает точность определения.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантов РФФИ №13-03-00833 А и №12-03-31857 мол_а

ЛИТЕРАТУРА

1. Fraser W.A., Ancker F.H., Dibenedetto A.T. // Elbirly B. Polymer composites. 1983. V. 4. N 4. P. 238-248.

- Глазунова И.В., Тищенко Ю.В., Филоненко Ю.Я., Петухова Г.А., Губкина М.Л. // Изв. вузов. Химия и химю технология. 2006. Т. 49. Вып. 11 С. 63-67; Glazunova I.V., Tishchenko Yu.V., Filonenko Yu.Ya. Petykhova G.A., Gubkina M. L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 11. P. 63-67 (in Russian).
- Walker P. // J. Adhesion Science and Tehnology. 1991. V. 5. N 4. P. 299–375.
- Liu Y.-H., Lin H.-P., Mou C.-Y. // Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids. 2004. V. 20. N 8. P. 3231– 3239.
- Okusa H., Kurihara K., Kunitake T. // Langmuir: the ACS journal of surfaces and colloids. 1994. V. 10. N 10. P. 3577– 3581.
- 6. Siggia S., Hanna J.G. Quantitative organic analisis via functional groups. J. Wiley and Son. 1983. p. 672.

Кафедра общей, неорганической химии и информационно-вычислительных технологий в химии

УДК 621.357.7

Т.Е. Иванова, В.В. Поветкин, А.В. Исмагилова

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ И СВОЙСТВА СПЛАВОВ МЕДЬ-ТАЛЛИЙ ИЗ ТРИЛОНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

(Тюменский государственный нефтегазовый университет) e-mail: emt@yandex.ru

Изучены условия электроосаждения сплавов медь-таллий из трилонатных электролитов. Методами рентгеноструктурного анализа (PCA) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) показано, что электрохимическое легирование меди таллием приводит к образованию пересыщенных твердых растворов, измельчению ее кристаллической структуры и сглаживанию поверхностного рельефа покрытий. Модифицирование структуры покрытий упрочняет получаемые осадки, повышает их паяемость и коррозионную стойкость в кислых средах.

Ключевые слова: электроосаждение, сплавы, свойства покрытий

С целью повышения защитных свойств, сопротивляемости износу и облегчения пайки медные покрытия обычно легируют легкоплавкими металлами [1,2]. Для электрохимического легирования меди используют комплексные электролиты, например, трилонатные, поскольку они способствуют сближению потенциалов разряда меди и легирующего элемента и получению качественных покрытий [2-6].

Вопросу изучения механизма и кинетики катодного восстановления меди из растворов, содержащих трилон Б, посвящено достаточно большое количество работ [7-12]. Таким образом, за основу взяты известные сведения о восстановлении меди в указанных средах.

Исследованы условия электроосаждения, структура и некоторые свойства сплавов меди с таллием, получаемых из трилонатных электролитов. Электроосаждение сплавов проводили потенциостатически, в стандартной электрохимической ячейке ЯСЭ-2, из электролита следующего состава (г/л): CuSO₄ – 30; Tl₂SO₄ – 20; трилон-Б – 50; Al₂(SO₄)₃ - 30. Использовали потенциостат ПИ-50.1 с программатором импульсов ПР-8 Гомельского ПО «Измеритель», интерфейсным блоком «Графит-2» (НТФ «Вольта», С.-Петербург) и ПК IBM PC Pentium-4. Точность поддержания потенциала 0,0005 В. Рабочий электрод представлял собой стальную пластинку, покрытую слоем (10 мкм) сплава определенного состава, а вспомогательный – платиновую пластинку. Химический состав сплавов определяли методом инверсионной вольтамперометрии. Исследование влияния таллия на электровосстановление меди и сплава медь-таллий из трилонатных электролитов проводили на стационарном и вращающемся дисковом электроде из серебра (диаметр диска 2 мм), на поверхности которого предварительно формировали медное покрытие толщиной около 10 мкм.
Фазовое строение сплавов изучали рентгенографически через 5-8 сут после нанесения покрытий при помощи дифрактометра ДРОН-2, используя отфильтрованное кобальтовое излучение. Для расчета параметров ГЦК-решетки меди использовали линии (311). Выбор линии связан с тем, что ее положение практически не зависит от количества дефектов упаковки в кристаллической решетке. Точность расчета параметра 2.10-4 нм. Размер кристаллических блоков фазы с ГЦКрешеткой определяли по методу Селякова-Шеррера. Методики измерения микротвердости, внутренних напряжений и коррозионной стойкости покрытий описаны в работе [5]. Структуру поверхности свежеосажденных образцов исследовали в растровом электронном микроскопе JEOL JSM 6380. Оценку паяемости проводили по методике, предложенной в работе [13]. Согласно этой методике, паяемость образцов оценивали по величине коэффициента растекания припоя ПОС-61.

На рис. 1 приведены квазистационарные поляризационные кривые, полученные на вращающемся дисковом электроде (ВДЭ) при осаждении меди и ее сплавов с таллием из трилонатного электролита. Как видно из рисунка, на кривых регистрируется одна волна катодного тока в растворе без добавок таллия.



Puc. 1. Катодные поляризационные кривые восстановления меди (2,3) и её сплавов с таллием (4) на вращающемся дисковом электроде из свежеосажденной меди на серебряной подложке Ø 2 мм, из трилонатного электролита; ω = 2500 об/мин; v=2 мB/c, C_{Cu}^{2+} , M: 1)0; 2-4)5·10⁻²; C_{Tl}^{-1} M: 1,2)0; 3)10⁻⁵; 4)10⁻⁴ Fig. 1. Cathodic polarization curves of copper reduction (2,3) and its alloys with thallium on fresh-deposited copper rotating disc electrode on silver substrate of Ø 2 mm from EDTA; ω = 2500 min⁻¹; v=2 mV/s, C_{Cu}^{2+} , M: 1) 0; 2-4)5·10⁻²; C_{Tl}^{-1} M: 1,2)0; 3)10⁻⁵; 4)10⁻⁴

В присутствии ионов Tl⁺ обратимость катодного процесса возрастает, предельный ток достигается при меньших катодных перенапряжениях. Исследования влияния скорости вращения электрода на величину предельного тока доказывают его диффузионную природу: зависимость І- $\sqrt{\omega}$ линейна и выходит из начала координат. По имеющимся в литературе сведениям, при pH 4 преобладающей формой ионов в растворе ЭДТА является $H_2Y^{2^-}$. Доля комплексов CuY^{2^-} в указанных условиях составляет 0,91, $CuHY^- - 0,09$ и $Cu^{2^+} - 0$. Электрохимически активными являются комплексы, преобладающие в растворе. Таким образом, в электрохимической реакции участвуют только ионы CuY^{2^-} и электродная реакция не осложнена замедленными химическими стадиями.

По зависимостям, построенным в полулогарифмических координатах, рассчитаны кинетические параметры катодного восстановления меди в присутствии таллия. Наблюдается значительное увеличение коэффициента переноса катодного процесса при электроосаждении меди в присутствии таллия (с 0,33 до 0,50). Исследованиями начальных стадий электроосаждения таллия в растворе фона установлено, что наблюдаемый каталитический эффект в начальном участке поляризационных кривых приходится на область потенциалов формирования адатомов таллия. Поскольку восстановление трилонатных комплексов происходит из адсорбированного состояния [11], можно предположить, что присутствие на электроде адатомов таллия снижает тормозящее влияние адсорбции восстанавливающихся частиц и доля падения потенциала в двойном слое, способствующая разряду, возрастает. По-видимому, адатомы таллия играют также роль активных центров на поверхности медного электрода. Учитывая полученные ранее данные [14], следует отметить, что каталитическая активность адатомов таллия может проявляться в различных механизмах ускорения электроосаждения меди.

Анализ химического состава осадков показал, что при потенциалах осаждения -0,7 В и выше соосаждения таллия не происходит, а при более низких потенциалах наблюдается сплавообразование.

На рис. 2 представлена морфология осадков меди (рис. 2 а-в) и сплава Cu-Tl (рис. 2 г), полученных из трилонатных растворов. Рельеф поверхности медных покрытий достаточно однороден по расположению геометрических элементов и их размерам. Осадки, полученные из растворов меднения, состоят из сравнительно крупных образований (сферолитов), каждое из которых построено из более мелких зерен (рис. 2 а). В ряде случаев сростки зерен представляют собой пятиугольные пирамиды, которые можно рассматривать как результат многократного двойникования.

При введении в электролит меднения ионов таллия наблюдается изменение формы и размера геометрических элементов, образующих



Рис. 2. Данные растровой электронной микроскопии осадков меди, полученных при электроосаждении на вращающемся дисковом медном электроде из 0,5 M NaClO₄+ Трилон Б $5 \cdot 10^{-2}$ M, pH 4,5, τ_3 =30 мин; а, б) Cu(NO₃)₂ $5 \cdot 10^{-2}$ M, в, г) Cu(NO₃)₂ $5 \cdot 10^{-2}$ M + TlNO₃ $1 \cdot 10^{-3}$ M; E_{oc}., B (нас. к. э.): -0,7 (а, в); -0,75 (б, г)

Fig. 2. Data of scanning electron microscopy of copper deposits received by electrodeposition on rotating disc copper electrode from 0.5 M NaClO₄ + EDTA 5·10⁻² M, pH 4.5, τ_e =30 min; a, 6) Cu(NO₃)₂ 5·10⁻² M, B, Γ) Cu(NO₃)₂ 5·10⁻² M + TINO₃ 1·10⁻³ M; E_{dep}., V (s. c. e.): -0.7 (a, B); -0.75 (б, Γ)

микрорельеф поверхности: структура осадков резко измельчается (рис. 2 в), шероховатость и пористость снижаются. При потенциалах осаждения -0,75 В и ниже осадки, сформированные в присутствии ионов Tl, (рис. 2 г), характеризуются наличием двух форм роста структурных элементов: вместе с мелкими глобулярными зернами образуются более крупные дендриты с длиной ствола до 10-15 мкм, имеющие ось симметрии узора боковой поверхности 4-го порядка. Электроннозондовый анализ осадков показал, что наблюдаемые дендриты представляют собой фазу чистой меди, в то время как мелкозернистая фаза осадков содержит, наряду с медью, 1,1-7,5% таллия.

Согласно диаграмме состояния [15], растворимость таллия в меди в твердом состоянии очень мала и не превышает 0,5%. Различие атомных диаметров компонентов $\delta = [(0,342-0,255)/(0,255] \cdot 100\% = 34,1\%$ превышает полученный Юм-Розери предел для образования твердых растворов (15%).

Проведенный рентгеноструктурный ана-

лиз показал, что фазовый состав электролитических сплавов не равновесен и зависит от потенциала катода. Так сплавы, осажденные в области потенциалов от -0,75 до 1,0 В, содержат до 7,5% таллия (рис. 3) и кристаллизуются с ГЦКрешеткой меди. Период решетки с увеличением содержания легирующего металла в сплаве до 7,5%, постепенно возрастает от 0,3609 нм (чистая медь) до 0,3625 нм. Это указывает на образование на катоде пересыщенных твердых растворов таллия в меди (α -фаза).

Следует отметить, что полученные осадки пересыщенных твердых растворов (ПТР) являются метастабильными системами, распад которых при комнатной температуре идет, вероятно, очень медленно, поскольку рентгенограммы, снятые через 1,0-1,5 года хранения образцов, показали отсутствие каких-либо изменений в строении сплавов. Между тем, по данным термографии, для каждого ПТР существует своя критическая температура, выше которой начинается его распад.



Рис. 3. Зависимость химического состава C_П, % (1), микротвердости H_µMПа (2), скорости коррозии V_k, г/м²ч (3), паяемости К_{раст}, % (4) и внутренних напряжений BH, кг/см² (5) сплава Cu-Tl от потенциала катода E



При отжиге ПТР на термограммах в диапазоне температур 120-160°С фиксируется экзотермический эффект, который может быть интерпретирован как соответствующий распаду твердого раствора. В исследуемых сплавах на начальных стадиях отжига наблюдается рост электросопротивления (рис. 4), что обычно объясняется формированием в твердом растворе кластеров атомов растворенного компонента. О наличии таких кластеров свидетельствует также и характер изменения параметра кристаллической решетки твердого раствора: его значения не изменяются в течение всей стадии отжига, сопровождающейся повышением электросопротивления (рис. 4). Начало уменьшения параметра решетки совпадает по времени с уменьшением электросопротивления, когда на дифрактограммах осадков, отожженных при 140-160°С, появляются дополнительные рефлексы, принадлежащие фазе таллия.

Электрохимическое легирование медных осадков таллием приводит не только к модифицированию структуры, но и упрочнению получаемых покрытий, а также повышению их паяемости и коррозионной стойкости в кислых средах (рис. 3). Внутренние напряжения растяжения в осадках уменьшаются с ростом потенциала катода. Снижение уровня внутренних напряжений, очевидно, связано с тем, что таллий, имеющий больший атомный радиус, чем медь, включаясь в её решетку, компенсирует деформации, связанные с напряжениями растяжения [2].

Скорость коррозии сплавов в кислой среде снижается с увеличением содержания таллия в



Рис. 4. Зависимость параметра решетки (1) и относительного электросопротивления (2) сплава Си - 7,5 % Tl от температуры отжига

Fig. 4. The dependence of lattice parameter (1) and relative electroresistance (2) of Cu - 7.5% Tl alloy on temperature of annealing

осадках, что обусловлено более высоким перенапряжением водорода на таллии и его большей коррозионной стойкостью в разбавленной серной кислоте по сравнению с медью.

Покрытия хорошо паяются, причем их паяемость после естественного старения в течение 6 месяцев практически не отличается от первоначальных значений.

Работа выполнена при финансовой поддержке департамента образования и науки Тюменской области (Приказ № 1251/ОД от 09.12.2011).

ЛИТЕРАТУРА

- Беленький М.А., Иванов А.Ф. Электроосаждение металлических покрытий: М.: Металлургия. 1985. С. 288; Belen'kiy M. A., Ivanov A.F. Electrodeposition of metalic coatings: М.: Metallurgiya. 1985. P. 288 (in Russian).
- Поветкин В.В., Ковенский И.М., Устиновщиков Ю.И. Структура и свойства электролитических сплавов. М.: Наука. 1992. С. 256;
 Povetkin V.V., Kovenskiy I.M., Ustinovshchikov U.I. Structure and properties electrolytic alloys. М.: Nauka. 1992. P. 256 (in Russian).
- Бондарь В.В., Гринина В.В., Павлов В.Н. // Итоги науки и техники. Сер. Электрохимия: М.: ВИНИТИ. 1980. Т. 16. С. 332;
 Bondar V.V., Grinina V.V., Pavlov V.N. // Itogi Nauki I

Tekhniki. M.: VINITI . 1980. V. 16. P. 332 (in Russian).

- Поветкин В.В., Ермакова Н.А. // ЖПХ. 1983. Т. 56. № 1. С. 197-201.
 Povetkin V.V., Ermakova N.A. // Zhurn. Prikl. Khimii.
- 1983. V.56. N 1. P. 197-201 (in Russian).
 5. Поветкин В.В., Захаров М.С., Муслимов Р.Р. // ЖПХ. 1999. Т. 72. № 8. С. 1297-1300.
 Povetkin V.V., Zakharov M.S., Muslimov R.R. // Zhurn.Prikl.Khimii. 1999. V. 72. N 8. P. 1297-1300 (in Russian).
- Поветкин В.В., Иванова Т.Е., Муслимова А.В. Патент РФ № 2172361. 20.08.01. Бюлл. № 23;
 Povetkin V.V., Ivanova T.E., Muslimova A.V. RF Pat. N 2172361. 20.08.01. Bull. № 23. (in Russian).
- Шапник М.С., Петрова Т.П. // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 9. С. 1311-1315;
 Shapnik M.S., Petrova T.P. // Electrokhimiya. 1980. V. 16. N 9. P. 1311-1315 (in Russian).

- Петрова Т.П., Шапник М.С. // В кн.: Тр. Казанского хим.-технол. инст. 1975. № 51. С. 116-119; Petrova T.P., Shapnik M.S. // Trudy Kazan Khim..-Tekhnol.Inst. 1975. N 51. P. 116-119 (in Russian).
- Бяллозор С.Г., Сконецки Э.Т. // Электрохимия. 1980. Т. 16. № 4. С. 602-607;
 Byallozor S.G., Skonetsky E.T. // Electrokhimiya. 1980. V. 16. N 4. P. 602-607 (in Russian).
- 10. **Panovvic M.** // J. Electrochem. Soc. 1977. V. 124. N 3. P. 349-354.
- Кублановский В.С., Литовченко К.И., Пиршина Л.А., Особа Л.П. //В сб.: Кинетика и электродные процессы в водных растворах. Киев. Наукова думка. 1983. С. 98-102; Kublanovsky V.S., Litovchenko K.I., Pirshina L.A., Osoba L.P. // In coll.: Kinetic and electrode processes in water solutions. Kiev. Naukova Dumka. 1983. P. 98-102 (in Russian).
- Белинский В.Н., Дужак Ю.В., Моисеева В.В., Федоренко Г.А. //В сб.: Кинетика и электродные процессы в водных растворах. Киев. Наукова думка. 1983. С. 84-89;

Кафедра общей и физической химии

Belinskiy V.N., Duzhak Yu.V., Moiseeva V.V., Fedorenko G.A. // In coll. Kinetic and electrode processes in water solutions. Kiev. Naukova dumka. 1983. P. 84-89.

- Кушнер Л.К., Достанко А.П., Ланин В.Л., Мартыненко Л.Я. // Современные методы защиты от коррозии. Саратов: Сар. гос. ун-т. 1979. С. 49-52;
 Kushner L.K., Dostanko A.P., Lanin V.L., Martynenko L.Ya. // Modern methods of defence from corrosion. Saratov: Sar. State University. 1979. P. 49-52 (in Russian).
- Иванова Т.Е., Исмагилова А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 1. С. 35-39;
 Ivanova T.E., Ismagilova A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 1. P. 35-39 (in Russian).
- Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия. 1962. Т. 2. С. 608; Hansen M., Anderko K. Structures of double alloys. М.: Metallurgiya. 1962. V. 2. P. 608 (in Russian).

УДК 677.463:536.468

Е.В. Бычкова, О.А. Беляева, Л.Г. Панова

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОМПОНЕНТОВ ОГНЕЗАМЕДЛИТЕЛЬНОЙ СИСТЕМЫ С ВИСКОЗНЫМ ВОЛОКНОМ МЕТОДОМ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

(Энгельсский технологический институт (филиал) Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина) e-mail: xtsgtu@yandex.ru

С использованием метода инфракрасной спектроскопии изучено взаимодействие вискозного волокна с компонентами огнезамедлительной системы. Показано наличие химической связи волокна с замедлителями горения, установленной вследствие ряда изменений, обнаруженных в инфракрасных спектрах модифицированного волокна. Существование взаимодействия вискозного волокна с замедлителями горения подтверждено достаточно высокими значениями коэффициента сорбционного взаимодействия волокна с компонентами огнезамедлительной системы, и кислородного индекса модифицированных волокон, подвергнутых мокрым обработкам.

Ключевые слова: огнезащитная модификация, вискозное волокно, огнезамедлительная система, замедлитель горения, инфракрасная спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

Большинство волокон и текстильных материалов относится к категории горючих и их возгорание может стать причиной пожаров, нередко приводящих к огромным материальным ущербам и к гибели людей. Поэтому вопросы снижения горючести таких материалов на сегодняшний день актуальны. В современных методах придания огнезащитных свойств материалам большое внимание уделяется поверхностной обработке тканей и волокон замедлителями горения (ЗГ). В последнее время в качестве ЗГ применяют многокомпонентные системы, содержащие одновременно несколько видов замедлителей горения. Такие огнезамедлительные системы (ОГЗС) обладают синергетическим эффектом за счет наличия в них атомов фосфора, азота и других ингибиторов горения. Выбор ОГЗС, прежде всего, обусловлен их способностью инициировать структурирование вискозного волокна в процессах пиролиза и горения, что обеспечивает снижение количества горючих продуктов и повышение выхода карбонизованных структур.

Эффективность действия каждой ОГЗС во многом зависит от способности отдельных ее составляющих вступать во взаимодействие с защищаемым волокном.

Данная работа посвящена изучению взаимодействия вискозного волокна (ВВ) с компонентами ОГЗС, содержащей смеси фосфор-, азотсодержащих соединений: пирофикса (полифункционального органического соединения N-метилол-3-(диметилфосфонил)пропионамида) (ПФ) и антипирена Т-2, представляющего собой смесь аммонийной соли амида метилфосфоновой кислоты и хлорида аммония (Т-2); а также фосфорной кислоты (ФК), в составе которой 31,6% фосфора. Для фиксации ЗГ в структуре волокна и сохранности огнезащитного эффекта использовался метазин (МТЗ).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Снижение горючести ВВ с применением ОГЗС осуществлялось двумя методами: пропиткой кондиционного волокна водным раствором ЗГ и методом инклюдирования ЗГ в свежесформованное волокно. Модификация методом пропитки волокна водным раствором замедлителя горения начинается с растворения компонентов ОГЗС в воде и их гидролиза и осуществляется по стадиям: пропитка при температуре 20±5°С с последующей сушкой до постоянной массы; термообработка при 150°С в течение 10 мин.; промывка при 40°С – для удаления непрореагировавшего препарата; сушка до постоянной массы.

Для изучения взаимодействия компонентов композиций применяли метод инфракрасной (ИК) спектроскопии, выполняемый на однолучевом отечественном приборе ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201. Образцы изготавливали прессованием таблеток диаметром 13 мм и толщиной 1 мм на ручном лабораторном прессе ПГР400 при давлении 80 МПа из смеси, содержащей 2 мг образца и бромистого калия до общей массы смеси 300 мг. Исследования проводили в области длин волн 2,5-25 мкм (соответствует волновым числам 400-4000 см⁻¹). Обработка полученных данных осуществляли с помощью программного обеспечения прибора Fspec.

Показатель горючести – кислородный индекс определяли по ГОСТ 12.1.044-89. Коэффициент эффективности сорбционного взаимодействия (Э_в) BB с 3Г, характеризующий сохранение замедлителя горения на волокне после мокрой обработки, рассчитывали по отношению количества 3Г, оставшегося на волокне после стирки к количеству 3Г, удержанного волокном после пропитки [1].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наличие реакционноспособных полярных групп как в молекуле ЗГ, так и в составе волокна обеспечивает достаточно прочное взаимодействие между ними.

Ранее показано [2-5], что аминогруппы замедлителя горения Т-2 могут взаимодействовать с гидроксильными группами макромолекулы целлюлозы.

Пирофикс [6] растворим в воде, и в растворе существует в виде ионов. В связи с его гидролизуемостью возможен разрыв связей с образованием метаноламина, фосфиновой и пропионовой кислот [1,7], что подтверждается ростом кислотности модифицирующей ванны с pH 4,5 до 2,5 при увеличении концентрации пирофикса в растворе от 10 до 25% масс.

Активными центрами ПФ являются полярные группы: -OH, -NH₂, -COOH, которые могут взаимодействовать с гидроксильными группами макромолекулы целлюлозы. Наличие взаимодействия BB с пирофиксом подтверждено методом ИК-спектроскопии. В ИК спектрах модифицированного волокна уменьшается интенсивность пика 3420 см⁻¹, соответствующего валентным колебаниям гидроксильных групп BB и увеличивается интенсивность пика колебаний групп С-О-С (1158 см⁻¹).

Метазин – полифункциональное органическое соединение, относящееся к классу циклических аминов, представляющее собой продукт метилирования метилолмеламина [7]. При растворении МТЗ в воде проявляется щелочная реакция, обусловленная захватом протона [4]. Увеличение содержания МТЗ изменяет рН водной ванны от слабокислой (рН 6) к слабощелочной (рН 8).

При модификации возможно химическое взаимодействие вискозного волокна и метазина с образованием ковалентной связи за счет энергии донорно-акцепторного взаимодействия полярных -ОН групп вискозного волокна и метазина.

Молекула МТЗ содержит группы -OH и -NH, способные участвовать также в реакциях гомополиконденсации метазина.

Механизм образования пространственносетчатой структуры при поликонденсации метазина в присутствии фосфорной кислоты, очевидно, протекает следующим образом: на первом этапе происходит этерификация метилольных групп с образованием эфиров фосфорной кислоты, а затем полученный продукт взаимодействует с вискозным волокном:



При модификации из водных растворов ОГЗС возможно как синергетическое, так и ингибирующее влияние компонентов ОГЗС на процесс пиролиза защищаемого волокна, что предопределило необходимость изучения их совместного влияния.





Рис. 1. ИК спектры ЗГ и модифицированного ВВ: 1 – Т-2; 2 – ПФ; 3 – МТЗ; 4 – ВВ; 5 – ВВ, модифицированное в ваннах с содержанием 30% ЗГ (ОГЗС состава Т-2:ПФ:МТЗ:ФК = =1:1:0,1:0,01)

Fig. 1. IR spectra of fire-retardants and the modified viscose fibre: 1 – T-2; 2 – PF; 3 – MTZ; 4 - viscose fibre; 5 - viscose fibre modified in baths containing 30% (fire-retardant system of T-2:PF:MTZ: phosphoric acid = 1:1:0.1:0.01)

При исследовании ИК спектров модифицированных вискозных волокон, обработанных одновременно всеми компонентами ОГЗС, обнаружены полосы, соответствующие группам Р=О (~1260 cm⁻¹), C-N-H (~1540 cm⁻¹,), P-CH₃ (~1320 cm⁻¹), имеющиеся в спектрах самих ЗГ (рис.1). Уширение полосы валентных колебаний ОН-групп (3410 см⁻¹) указывает на содержание -NH- и NH₄⁺ групп (валентные колебания N-H в диапазоне частот 3400- 3150 см^{-1}), а уменьшение интенсивности пика доказывает химическое взаимодействие между ОНгруппами ВВ и метилольными группами ЗГ. С замедлителями горения дополнительно вводятся гидроксогруппы и интенсивность пика должна была бы увеличиваться, если бы не происходило химического взаимодействия, в результате которого уменьшается число ОН-групп. Уменьшение интенсивности пика колебаний групп С-О-С (1158 см⁻¹) также говорит о преимущественном протекании химических реакций с образованием связей Р-О-С (колебания группы ~940 см⁻¹).



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 v, см⁻¹ Рис. 2. ИК спектры модифицированных BB: 1 – BB; 2-5 – BB, модифицированное в ваннах с содержанием 30% 3Г после промывки (2,3), после пропитки (5) и 20% 3Г после пропитки (4): 2,4,5 - ОГЗС состава Т-2+ПФ+МТЗ+ФК, 3 - ОГЗС состава T-2+ПФ+МТЗ

Fig. 2. IR spectra of modified viscose fibres: 1 - viscose fibre; 2-5 - viscose fibre modified in baths containing 30% after washing (2,3), after impregnation (5) and 20% after impregnation (4);

(2,3), after impregnation (3) and 20% after impregnation (4), 2,4,5 – fire-retardant system of T-2:PF:MTZ: phosphoric acid =

1:1:0.1:0.01; 3 - fire-retardant system of T-2:PF:MTZ = 1:1:0.1

В отсутствие фосфорной кислоты в спектре модифицированного вискозного волокна присутствуют явные пики полос поглощения валентных колебаний -C-N- и деформационных колебаний -NH- (~1550 см⁻¹), соответствующие амидной группе ПФ и МТЗ (рис. 2, кр.3). Введение в ОГЗС фосфорной кислоты усиливает гидролиз пирофикса с образованием фосфиновой кислоты, вступающей в реакцию с ВВ, в результате чего в ИК спектре модифицированного волокна снижается интенсивность пика С-О-С, наблюдаются слабые полосы поглощения -С-N- и -NH-, проявляются валентные колебания Р-О-С (рис. 2, кр.2).

ЗГ вступает не только в химическое, но и физико-химическое взаимодействие с ВВ за счет водородных связей и сил Ван-дер-Ваальса.

При обработке вискозных волокон водными растворами ОГЗС на процесс взаимодействия влияет не только состав модифицирующей ванны, но и концентрация компонентов ОГЗС в ванне, а также такие технологические стадии, как термическая обработка и промывка модифицированного волокна.

Увеличение концентрации ЗГ в модифицирующей ванне приводит к возрастанию интенсивности полос поглощения валентных и деформационных колебаний NH_4^+ (рис. 2, кр. 4,5), содержащихся в T-2.



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 v, см⁻¹

Рис. 3. ИК спектры модифицированного готового ВВ: 1 – ВВ; 2-4 – ВВ, модифицированное в ванне с содержанием 30% ЗГ после стадий: 2 – пропитки, 3 – термообработки, 4 – промывки Fig. 3. IR spectra of the modified ready viscose fibre: 1 - viscose fibre; 2-4 - viscose fibre modified in a bath containing 30% of fire-retardant after steps: 2 – impregnation; 3 - heat treatment; 4 – washing

Как видно из рис. 3, после термообработки изменяются полосы поглощения NH₄⁺: происходит сужение полосы валентных колебаний 34003150 см⁻¹ и уменьшение интенсивности пика 1420 см⁻¹, что указывает на разложение NH₄Cl при данной температуре, а увеличение интенсивности пиков C-O-C и -NH₂, -C=N- – на более глубокое протекание химического взаимодействия между 3Г и BB. Под действием температуры происходит пластификация волокна, в результате чего облегчается проникновение и взаимодействие ЗГ в аморфных областях вискозного волокна.

В отличие от модифицированного готового ВВ в спектрах модифицированного свежесформованного ВВ (рис. 4), после термообработки не происходит значительных изменений в полосах поглощения соответствующих групп, что говорит о более полном протекании химического и физического взаимодействия уже на стадии пропитки, обусловленного проникновением ЗГ в аморфные области ВВ.



4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000 v, см⁻¹ Рис. 4. ИК спектры модифицированного свежесформованного ВВ: 1 – свежесформованное ВВ; 2-4 – свежесформованное ВВ, модифицированное в ванне с содержанием 30% ЗГ после стадий: 2 – пропитки, 3 – термообработки, 4 – промывки Fig. 4. IR spectra of the viscose fibre modified by newly formed: 1 - viscose newly formed fibre; 2-4 - viscose newly formed fibre modified in a bath containing 30% of fire-retardant after steps: 2 – impregnation; 3 - heat treatment; 4 – washing

Сохранение пиков валентных колебаний -NH-, C-O-P, -C=N-, P-CH₃, P=O у модифицированных вискозных волокон, подвергнутых промывке, также свидетельствует о наличии химического взаимодействия ЗГ с волокном. Как видно из рис. 3 и 4 исчезают характерные полосы поглощения NH₄⁺, что говорит о вымывании хлористого аммония из модифицированных волокон.

Наличие химического взаимодействия компонентов ОГЗС с вискозным волокном, установленное методом ИК-спектроскопии, подтверждается также расчетом коэффициента эффективности сорбционного взаимодействия ($Э_в$) волокна с ЗГ, характеризующего сохранение ЗГ на волокне после мокрой обработки. Для модифицированных составов этот показатель составляет ~55%.

В результате модификации получены огнезащищенные ВВ, имеющие после промывок кислородный индекс, равный 32% об., что позволяет отнести обработанные ОГЗС волокна к трудносгораемым материалам.

выводы

Методом ИК-спектроскопии изучено взаимодействие вискозного волокна с компонентами огнезамедлительной системы: в спектрах модифицированных волокон обнаружены полосы, соответствующие группам самих замедлителей горения; уширение полосы валентных колебаний ОН-групп указывает на содержание -NH- и NH₄⁺ групп, а уменьшение интенсивности пика доказывает химическое взаимодействие между ОНгруппами вискозного волокна и метилольными группами замедлителей горения; уменьшение интенсивности пика колебаний групп С-О-С также свидетельствует о преимущественном протекании химических реакций с образованием связей Р-О-С.

Кафедра химической технологии

Установлено влияние состава модифицирующей ванны, концентрации компонентов огнезамедлительной системы в ванне и стадий модификации (термообработки, промывки) на процесс взаимодействия волокна с замедлителями горения.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Крылова Н.Н., Панова Л.Г., Артеменко С.Е. // Химические волокна. 1998. № 4 С. 37-38; Krylova N.N., Panova L.G., Artemenko S.E. // Khimi-
- cheskie Volokna. 1998. N 4. Р. 37-38 (in Russian). **Зубкова Н.С.** // Химические волокна. 1997. № 2. С. 38-41;
- **Zubkova N.S.** // Khimicheskie Volokna. 1997. N 2. P. 38-41 (in Russian).
- Зубкова Н.С., Бутылкина Н.Г., Гальбрайх Л.С. // Химические волокна. 1999. № 4. С. 17-21;
 Zubkova N.S., Butylkina N.G., Galbraiykh L.S. // Khimicheskie Volokna. 1999. N 4. Р. 17-21 (in Russian).
- Кричевский Г.Е. Химическая технология текстильных материалов. Учеб. для вузов в 3-х т. Т. 2. М.: Изд. первое. 2001. 540 с.;
 Krichevskiy G.E. Chemical technology of textile materials.Textbook. М.: Izdanie pervoe. 2001. V. 2. 540 p. (in Russian).
- Середина М.А., Тюганова М.А. // Химические волокна. 1995. № 5. С. 38-40;
 Seredina М.А., Туидапоvа М.А. // Khimicheskie Volokna. 1995. N 5. P. 38-40 (in Russian).
- 6. ТУ 6-14-489-86. Пирофикс;
- TU 6-14-489-86. Pirofiks (in Russian).
- Крылова Н.Н. Модификация вискозных волокон с целью снижения горючести и композиционные материалы на их основе: Дис. ... к.т.н. Саратов: Саратовский гос. техн. университет. 1999. 146 с.;
 - **Krylova N.N.** Modification of viscose fibres in order to reduce of combustibility and composite materials based on them. Candidate dissertation for technical sciences. Saratov. SSTU. 1999. 146 p. (in Russian).

О.В. Алексеева*, Н.А. Багровская*, К.В. Иванов*, А.В. Агафонов*, О.Г. Ситникова**, С.Б. Назаров**

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ НА ПРОЦЕСС ПЕРЕКИСНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИПИДОВ В БИОЛОГИЧЕСКОЙ ЖИДКОСТИ *IN VITRO*

(*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, **Ивановский НИИ материнства и детства им. В.Н.Городкова) e-mail: ova@isc-ras.ru

Изучены структура и текстурные свойства мезопористого диоксида кремния. Методом индуцированной хемилюминесценции исследовано влияние суспензий диоксида кремния на процесс перекисного окисления липидов сыворотки крови in vitro. Показано, что суспензии диоксида кремния обладают способностью проявлять как про-, так и антиоксидантные свойства.

Ключевые слова: диоксид кремния, золь-гель синтез, суспензия, in vitro, мезопористая структура

ВВЕДЕНИЕ

Кремний входит в состав биологических тканей живых организмов и необходим для нормальной жизнедеятельности всех органов и систем человека. Соединения кремния, такие как высокодисперсный диоксид кремния, находят широкое применение в биологии и медицине в качестве носителей лекарственных веществ, энтеросорбентов и адсорбентов с широким спектром действия [1]. В последние годы в литературе появились работы [2,5], посвященные влиянию кремнезема (SiO₂) на интенсивность свободнорадикальных и оксидантных процессов в различных системах живых организмов. Однако, сведения о направленности этих процессов носят противоречивый характер.

Так авторами [2] установлено, что мезопористый диоксид кремния снижает уровень активных форм кислорода в крови мышей, проявляя антиоксидантные свойства. В [3] отмечено развитие оксидантного стресса под влиянием наноразмерного диоксида кремния в бронхиальных эпителиальных клетках человека. Индукция оксидантного стресса выявлена в эпителиальных клетках *in vitro* и *in vivo*, при этом обнаружено, что наноразмерный диоксид кремния не стимулирует антиоксидантные ферменты [4]. Цитотоксический эффект аморфного диоксида кремния выявлен на примере человеческих гепатом, интенсивность которого повышается с уменьшением диаметра частиц [5].

Влияние же диоксида кремния на свободно-радикальное окисление липидов в сыворотке крови изучено недостаточно.

В связи с этим, целью данной работы является изучение структуры диоксида кремния и

исследование его влияния на процесс перекисного окисления липидов сыворотки крови *in vitro*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Диоксид кремния SiO₂ получали золь-гель методом. В качестве прекурсора использовали тетраэтоксисилан (ТЭОС).

Предварительно ТЭОС (10 мл) растворяли в водно-этанольной (96%) смеси (молярное соотношение ТЭОС:вода = 1:2,5). Диэтиламин (2,5 г) использовали в качестве катализатора. Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Полученную суспензию белого цвета четырежды промывали дистиллированной водой и центрифугировали. Осадок высушивали при 85°С до постоянной массы. Полученный продукт представлял собой порошок белого цвета

Размер частиц сухого порошка SiO_2 и в суспензии в физиологическом растворе определяли методом динамического рассеяния света на анализаторе "Zetasizer Nano ZS" (Malvern Instruments) в диапазоне 0.3 нм - 10 микр. и на атомносиловом микроскопе Solver 47 PRO (NT-MDT).

Текстурные характеристики твердофазного кремнезема (удельная площадь поверхности, объем пор, распределение пор по размерам) определяли методом сорбции и капиллярной конденсации газов. Изотермы низкотемпературной сорбции и десорбции азота на порошке SiO₂ были получены на анализаторе сорбции газов Quantachrome NOVA 1200е. Удельную поверхность порошка рассчитывали по уравнению БЭТ [8].

Общий объем пор SiO₂, распределение пор по размерам определяли с применением модели ВJH.

Структуру синтезированных порошков изучали методом дифракции рентгеновских лучей на дифрактометре ДРОН-2 с источником излуче-

ния CuK_α и напряжением 40 В (погрешность измерений составила 0,02%).

ИК спектры диоксида кремния в виде таблеток с КВг регистрировали на спектрофотометре Avatar 360 FT-IR ESP в диапазоне волновых чисел 4000-500 см⁻¹.

Суспензию кремнезема (0,3 г/30 мл) в 0,9%-ом водном растворе NaCl (физиологический раствор) готовили гравиметрически. Средний радиус (R) частиц диоксида кремния и количество частиц (N) в 1 м³ в суспензии, ранее определенные методом спектротурбидиметрии, составили $R=6,5\cdot10^{-8}$ м и $N=5,5\cdot10^{17}$.

Агрегативная устойчивость суспензий кремнезема сохранялась в течение 30 сут.

В качестве объекта исследования процесса перекисного окисления липидов (ПОЛ) использовали так называемую «сливную» сыворотку крови от 10 пациенток клиники ФГБУ «Ив. НИИ материнства и детства им. В.Н. Городкова». Исследование влияния суспензии кремнезема на свободнорадикальные процессы в сыворотке крови in vitro проводили методом индуцированной хемилюминесценции (ХЛ) на приборе БХЛ-07. Предварительно пробирки, содержащие 1 мл сливной сыворотки крови и определенный объем суспензии кремнезема (25, 50, 100 мкл), инкубировали при 4°С в течение 1 ч. После инкубации сыворотку крови с суспензией порошков центрифугировали в течение 10 мин при 3000 об/мин, затем жидкую фазу переносили в чистые сухие пробирки. Далее из пробирок отбирали пробы по 0,1 мл и вносили в измерительную кювету прибора БХЛ-07, туда же помещали 0,4 мл фосфатного буфера (рН 7,5), 0,4 мл 0,01М раствора сульфата железа и 0,2 мл 2%-го раствора H₂O₂. Перекись водорода и сульфат железа FeSO4 выступали в качестве индукторов ХЛ. Регистрацию свечения проводили в течение 40 с. Количественно процесс ПОЛ характеризовали максимальной амплитудой свечения (I_{max}), тангенсом угла наклона кинетической кривой ХЛ (tga), который характеризует скорость спада процессов свободно-радикального окисления; светосуммой свечения (S), являющейся интегральным показателем интенсивности ХЛ и коэффициентом К, рассчитанным из соотношения K=I_{max}/S [9]. Кроме того, определяли безразмерный параметр (а), характеризующий полную относительную интенсивность излучения, и нормированную светосумму (Z). Для контроля использовали сливную сыворотку крови без добавления суспензии SiO₂

Показатели сливной сыворотки (контроль) были приняты за 100%.

Статистическую обработку данных лабораторных исследований проводили методами вариационной статистики с помощью стандартного пакета программ SDS. Учитывая характер распределения, отличный от нормального, описание представлено в виде медианы – середины распределения изучаемого признака и интерквартильного интервала (ME[Q₂₅; Q₇₅]). Сравнение средних величин в группах проводили с использованием критерия Wilcoxona. Статистически значимыми считали различия при p<0,05 [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты морфологического исследования показали, что полученный кремнезем содержит агрегаты, имеющие несферическую форму с размером до 2 мкм, и полидисперсные агломераты – с размером до 5 мкм. По данным метода динамического рассеяния света распределение частиц кремнезема по размерам имеет бимодальный характер с максимумами при 96 нм и 535 нм. При этом средний размер частиц SiO₂ составляет 254 нм.

Химическая природа поверхности синтезированного порошка SiO₂ исследована методом ИК-спектроскопии. В спектре кремнезема в области 3800-2800 см-1 определены полосы поглощения поверхностных свободных, а также ассоциированных и внутриглобульных силанольных групп Si-OH. В этой же области проявляются колебания силанольных групп, связанных водородными связями с молекулами воды, и валентные колебания адсорбированных молекул H₂O. Деформационные колебания молекул адсорбированной воды Н₂О характеризуются полосой при 1654 см⁻¹ [11-13]. Интенсивная полоса с максимумом при 1011 см⁻¹ обусловлена антисимметричными валентными колебаниями силоксановой группы Si-O-Si. Симметричные валентные колебания связи Si-O в Si-O-Si проявляются в виде пика при 811 см⁻¹. Слабоинтенсивный пик при 964 см⁻¹ характеризует валентные колебания связи Si-OH [14,15].



Рентгенофазовый анализ позволяет получить информацию о структурных особенностях синтезированных порошков. На дифрактограмме (рис. 1) в области 20 от 10° до 70° обнаружен рефлекс при 20=23,6, соответствующий тетрагональной фазе SiO₂. Наличие только одного рефлекса свидетельствует о слабой степени кристалличности синтезированного порошка.

Важнейшие параметры дисперсной фазы величина удельной поверхности и пористости были определены методом низкотемпературной (77К) адсорбции и десорбции паров азота. Изотерма адсорбции азота на диоксиде кремния имеет петлю гистерезиса (рис. 2), что обусловлено объемной конденсацией пара в капиллярах пористого материала: опорожнение капилляра происходит при меньшем давлении, чем его заполнение. Такой вид изотермы по классификации IUPAC относятся к НЗ типу, что характерно для материалов с щелевидными порами [16]. На основании изотерм сорбции и десорбции были определены общая удельная поверхность SiO₂ и диаметр пор порошка, которые составили S_{yg} =397 м²/г и d=3,63 нм соответственно.



Рис. 2. Изотермы сорбции – десорбции азота на образцах SiO_2 Fig. 2. Sorption –desorption isotherms of nitrogen on SiO_2 samples

Таким образом, исследования текстуры и химической природы порошков SiO₂ показали, что кремнезем имеет мезопористую структуру, развитую удельную поверхность и содержит электронодонорные функциональные группы.

Биологическая активность полученных порошков SiO_2 была изучена в тесте пероксидного окисления липидов в сливной сыворотке крови. На рис.3 представлены кинетические хемилюминесцентные зависимости, характеризующие протекание ПОЛ в исследуемых системах. Как видно из рис.3, в течение первых двух секунд от начала реакции на кинетических кривых наблюдается всплеск свечения ХЛ, связанный с выходом свободных радикалов R⁻, OH⁻, RO⁻, RO₂⁻, O₂⁻.



Рис. 3. Кривые хемилюминесценции систем в зависимости от количества суспензии кремнезема: 1 – сливная сыворотка;

2-25 мкл; 3-50 мкл; 4-100 мкл Fig. 3. Curves of chemiluminescence of systems, depending on

the amount of the silica suspension: 1-draining serum; $2-25~\mu l;$ $3-50~\mu l;~4-100\mu l$

Таблица

Влияние суспензии высокодисперсного диоксида кремния на показатели индуцированной хемилюминесценции «сливной» сыворотки крови

Table. Effect of suspension of high dispersion silica on the parameters of induced chemiluminescence of draining blood serum

		8			
Объем сус-	Показатели хемилюминесценции				
пензии,	Медиана [25; 75 перцентели]				
мкл, и количест-	I max,	S,	0	7	tga,
во частиц SiO ₂	мВ	мВ∙сек	a	Z, CEK	мВ/сек
0	132 [115; 147]	1922 [1826; 2195]	0,374 [0,356; 0,382]	14 [14; 15]	22 [17; 26]
25 мкл, 5·10 ⁸	151 [128; 179]	2331 [1913; 2511]	0,371 [0,357; 0,379]	14 [14; 15]	24 [21; 29]
50 мкл, 10·10 ⁸	147* [139; 181]	2148* [2029; 2530]	0,359 [0,353; 0,373]	14 [14; 15]	23 [21; 29]
100 мкл, 20·10 ⁸	157* [137; 183]	2274* [1981; 2493]	0,362* [0,347; 0,365]	15* [14; 15]	26* [26; 30]

Примечание: здесь и далее звездочкой * отмечены достоверные отличия по отношению к контролю, таким образом: *p < 0.05

Note: hereinafter the significant differences with respect to to the control are marked as follows: * p < 0.05

В таблице приведены показатели хемилюминесценции сливной сыворотки крови после воздействия суспензии с различным содержанием кремнезема. Анализ табличных данных показал, что при добавлении суспензии мезопористого диоксида кремния в объеме 25 мкл к экспериментальной системе достоверных изменений в показателях хемилюминисценции, отражающих интенсивность ПОЛ и антиоксидантную активность, не выявлено (табл.). Обнаружено, что при внесении в систему 50 суспензии диоксида кремния происходит повышение показателей быстрой вспышки I_{max} и светосуммы свечения S – соответственно на 11 % и 12 % (р=0,05) по сравнению с контролем, что свидетельствует о проявлении прооксидантных свойств частиц кремнезема.

Однако в сливной сыворотке крови с содержанием суспензий диоксида кремния в объеме 100 мкл наблюдается достоверное увеличение тангенса угла наклона кинетической кривой на 18 % (p=0,0077) и снижение величин а и Z соответственно на 4% (p=0,0415) и на 3% (p=0,0468) по сравнению со сливной сывороткой, что можно связать с антиоксидантным влиянием порошков SiO₂.

Таким образом, исследуемые порошки кремнезема вызывают существенные изменения хемилюминесценции, которые обусловлены нарушением прооксидантного-антиоксидантного равновесия в плазме крови. Обнаружено, что в зависимости от концентрации диоксида кремния в сузпензии может оказываться как про- так и антиоксидантное влияние на биологическую жидкость.

Кинетика индуцированной ХЛ, характеризующая окисление липидов, была исследована в присутствии суспензии кремнезема с различным содержанием частиц SiO₂.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-97528-р центр а

ЛИТЕРАТУРА

 Айлер Р. Химия кремнезема. М.: Мир. 1982; Aiyler R. Chemistry of silica. М.: Mir. 1982. Р (in Russian).

- 2. Huang X., Zhuang J., Teng X., Li L., Chen D., Yan X., Tang F. // Biomaterials. 2010 V. 31. N 24. P. 6142.
- 3. Eom H.J., Choi J. // Toxicol In Vitro. 2009. V. 7. P. 1326.
- Akhtar M.J., Ahamed M., Kumar S., Siddiqui H., Patil G., Ashquin M., Ahmad I. // Toxicology. 2010. V. 276. N 2. P. 95.
- 5. Li Y., Sun L., Jin M., Du Z., Liu X., Guo C., Li Y., Huang P., Sun Z. // Toxicol In Vitro. 2011. V. 7. P. 1343.
- Dorcheh A.S., Abbasi M.H. // Mater. Proc. Technol. 2008. V. 199. N 1. P. 10.
- 7. **Rao A.V., Pajonk G.M., Haranath D., Wagh P.B.** // Mater. Synth. Proc. 1998. V. 6. N 1. P. 37.
- 8. Brunauer St., Emmett P. H., Teller E. // Am. Chem. Soc. 1938. V. 60. N 2. P. 309.
- Алексеева О.В., Багровская Н.А., Ситникова О.Г., Назаров С.Б. // Жидкие кристаллы и их практическое использование. 2011. Вып. 3. С. 90; Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Sitnikova O.G., Nazarov S.B. // Zhidkie kristally I ikh prakticheskoe ispolzovanie. 2011. N 3. P. 90 (in Russian).
- Реброва О.Ю. Применение пакета прикладных программ STATISTICA М.: МедиаСфера. 2002; Rebrova O.Yu. Application package STATISTICA. М.: MediaSfera. 2002. (in Russian).
- 11. **Zhuravlev L.T.** // Colloids and surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2000. V. 173. P. 1.
- Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема.Киев: Наукова Думка. 1991. 264 с.;
 Tertykh V.A., Belyakova L.A. Chemical reactions with participation of silica surface. Kiev: Naukova Dumka. 1991. 264 p. (in Russian).
- Costa T.M.H., Gallas M.R., Benvenutti E.V., da Jornada J.A.H. // J. Non-Crystalline Solids. 1997. V. 220. P. 195.
- 14. Li X., King T.A. // J. Non-Crystalline Solids. 1996. V. 204. P. 235.
- 15. Parida S.K., Dash S., Patel S., Mishra B.K. // Adv. Colloid and Interface Science. 2006. V. 121. P. 77.
- 16. **IUPAC Manuel of Symbol and Terminilogy.** // Pure Appl.Chem. 1972. V. 31. P. 578.

М.А. Лучинина, А.В. Агафонов

ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИВИНИЛПИРРОЛИДОНА НА РАЗМЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОСТЕРЖНЕВОЙ СИСТЕМЫ ДИОКСИДА ТИТАНА, ПОЛУЧЕННОЙ ПОЛИОЛЬНЫМ МЕТОДОМ СИНТЕЗА

(Ивановский государственный химико-технологический университет, Институт химии растворов РАН) e-mail: lychinina.m@gmail.com, ava@isc-ras.ru

Показано, что поливинилпирролидон оказывает влияние на скорость образования наностержней гликолята титана при полиольном синтезе. При этом с ростом молекулярной массы вводимого в систему поливинилпирролидона происходит замедление скорости роста наностержней гликолята титана, что может быть связано с ростом вязкости раствора поливинилпирролидона в этиленгликоле. Охарактеризованы процессы термических превращений гликолятов титана в наностержни из диоксида титана в фазе анатаза.

Ключевые слова: диоксид титана, гликолят титана, наностержни, поливинилпирролидон

ВВЕДЕНИЕ

Успехи, достигнутые в получении наноразмерных материалов на основе диоксида титана и модификации его фотохимической активности, показывают, что одним из ключевых моментов, позволяющих управлять фотокаталитической активностью, является структура и форма наночастиц. В настоящее время разработаны подходы к получению наночастиц диоксида титана, обладающих различной формой: сферической, стержневидной, трубчатой, и в виде проволоки. Моделируя форму частиц вещества, появляется возможность управлять свойствами получаемого материала. У однонаправленных частиц большая площадь поверхности по отношению к объему, увеличенное число делокализованных носителей заряда и улучшенная его транспортировка, благодаря размерной анизотропии [1]. Сравнение фотокаталитической активности нанопорошков диоксида титана с различной формой частиц - сферической кубической, стержневидной показало, что кинетика реакции фотокаталического разложения красителя метилового оранжевого в водном растворе в существенной степени определяется формой частиц [2].

Формой наночастиц диоксида титана можно управлять различными способами. Так для получения наночастиц в форме стержней перспективны два подхода. Первый связан с гидротермальной обработкой тетраметоксилата титана, приводящей к переходу твердого металлорганического прекурсора в палочковидные коллоидные кристаллы, построенные из равномерно выстроенных наночастиц анатаза со средним диаметром 5 нм [3]. Второй подход основан на формообразовании при полиольном синтезе – взаимодействии алкоголятов титана с этиленгликолем и образованием в результате такого процесса стержнеобразных гликолятов титана [4]. Перевод одномерных наноструктур гликолятов титана в наностержни диоксида титана производится кипячением в водном растворе или прокаливанием.

Введение полимеров в систему для зольгель синтеза позволяет управлять размером формирующихся наночастиц [5]. Интересно отметить, что полиольный синтез широко применяется при получении разнообразных одномерных наноструктур металлов – стержней и проволок [1-4]. При этом для управления длиной формирующихся наноструктур используется поливинилпирролидон (ПВП), выполняющий роль своеобразного шаблона [5-7].

Целью данной работы являлось выявление закономерностей влияния молекулярной массы поливинилпирролидона на размеры получаемых в процессе полиольного синтеза наностержней гликолятов титана и влияние отжига на физикохимические характеристики формируемых наностержней диоксида титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Полиольный синтез, основанный на взаимодействии тетрабутоксида титана с этиленгликолем в соответствии с реакцией

> $Ti(C_{4}H_{9}O)_{4}+ 2HO - CH_{2} - CH_{2} - OH \leftrightarrow$ $\leftrightarrow Ti(OCH_{2}CH_{2}O)_{2}+ 4C_{4}H_{9}OH$

проводили, нагревая смесь реагентов с массовым соотношением компонентов Ti(OC₄H₉)₄: :ПВП:ЭГ=1:1:100 на масляной бане при температуре 170°С в течение 1,5 ч при непрерывном пе-

ремешивании в присутствии ПВП с молекулярными массами М=10000, 55000 и 1330000. Данная реакция приводит к формированию в растворе одномерных структур гликолята титана. В процессе синтеза через равные промежутки времени (10 мин) проводился отбор проб формирующихся суспензий, которые изучали с помощью оптической микроскопии. Образовавшиеся по истечении 1,5 ч суспензии центрифугировали, осадки троекратно промывали дистиллированной водой и сушили в вакуумном шкафу при температуре 60°С.

Рентгенофазовый анализ синтезированных порошков был проведен на рентгеновском дифрактометре (ДРОН-2) с источником излучения CuK_{α} и напряжением 40 кВ. Термический анализ исследуемых порошков был проведен на дериватографе Q-1000 фирмы Паулик-Паулик-Эрдеи. ИК спектры были получены на FT-NIR спектрометре VERTEX 80 v. Микроскопические исследования наностержней были проведены с помощью монокулярного оптического микроскопа «Микромед» с 1000-кратным увеличением. Для приготовления препарата водную суспензию полученного материала наносили на стеклянную подложку, высушивали при 100°С, а затем проводили его исследование.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Визуализация формирования наностержней гликолятов титана в присутствии ПВП с различной молекулярной массой в различные интервалы времени позволила установить, что наиболее быстро стержни формируются в системах с низкомолекулярными шаблонами. Наиболее медленно – с ПВП 1330000. По истечении 90 мин процесс роста стержней в длину практически прекращался, и начиналось их утолщение.

Оптические микроскопические снимки образцов порошков гликолятов титана, выделенных через 1,5 часа, при 1000-кратном увеличении приведены на рис. 1 (а-с). Как следует из данных оптической микроскопии, размеры частиц, сформировавшихся в течение 90 минут, практически не зависят от типа полимерного шаблона. При этом длина стержней составляет 8-20 мкм, а толщина – порядка 500 нм. ПВП в процессе роста наночастиц выполняет роль селективного адсорбата, блокирующего рост других кристаллографических плоскостей, отличающихся от {111} [8]. Очевидно, что медленный рост наностержней в растворе ПВП 1330000, по сравнению с ростом в растворе низкомолекулярных шаблонов, может быть связан с большей вязкостью растворов высокомолекулярного ПВП в этиленгликоле, что затрудняет диффузию реагентов к шаблону.



Рис. 1. Фотографии наностержней гликолятов титана, полученных с использованием в качестве шаблонов ПВП с различной молекулярной массой через 1.5 ч после начала полиольного синтеза: a) M=10000, b) M=55000, c) M=1300000, d) M=10000, отожженные при 500° C. Увеличение 1000 раз Fig. 1. Photos of titanium glycolate nano rods obtained using PVP as templates of different molecular weights in 1.5 hours after the synthesis of polyol a) M=10000, b) M=55000, c) M=1300000, d) M=10,000, annealed at 500° C. Optic microscope image.



Рис. 2. Рентгенограммы порошков наностержней диоксида титана полученных с использование в качестве шаблона ПВП с М= 55000, термообработанных на воздухе в течение 2 ч: а) при 300°С, б) при 500°С. На графике отмечены пики, соответствующие фазе анатаза

Fig. 2. X-ray patterns of nano rods powders of titanium dioxide obtained with the use of PVP (M = 55000) as a template heat treated in air for 2 hours: a) at 300 °C, δ) at 500°C. The peaks corresponding to anatase phase are marked

Рентгенофазовый анализ порошков показал, что исходные порошки гликолята титана обладают рентгеноаморфной структурой. Их выдержка в течение 2 ч при температуре 300°С приводила к обугливанию частиц, без потери их формы, при этом на рентгенограмме появлялся пик, соответствующий зарождению фазы анатаза (рис. 2a). Термолиз гликолята титана в течение 2 ч при температуре 500°С приводил к формированию наностержней из диоксида титана (рис. 1d). По данным рентгенофазового анализа, такая термообработка материала приводит к формированию наностержней диоксида титана в форме анатаза (рис. 2б).



Рис. 3. Кривые ДТА порошка наностержневого гликолята титана, полученного с добавлением шаблона ПВП M=55000Fig. 3. DTA of nano rods glycolate titanium powder prepared with the addition of PVP template of M=55000



Рис. 4. ИК спектр порошка наностержневого гликолята титана, полученного с добавлением шаблона ПВП М= 55000, запрессованного в бромиде калия



По данным ДТА, на диаграмме имеется две области (рис. 3). Первая – от комнатной температуры до 400°С с экзотермическим пиком при 320°С – соответствует разложению органических компонентов, входящих в структуру полученного материала – это могут быть следы воды, бутило-

Кафедра керамики и наноматериалов

вый спирт, адсорбированный на наночастицах, этиленгликоль и ПВП. Данные выводы подтверждаются результатами ИК спектроскопии (рис. 4), согласно которым колебательные составляющие соответствующих молекулярных фрагментов присутствуют в спектре синтезированного материала {Ti-O-Ti (800), этиленгликоля, бутанола и ПВП: C-O (1040) 430-760 (C-C) 120 (C-N), 1629 (C=C), 1425-1475-(CH₂), 3278-(CH₃)}. Второй участок на кривой ДТА от 400 до 750°С характеризуется экзотермическим пиком при 500°С, отражает фазовый переход аморфного диоксида титана в фазу анатаза, что подтверждается результатами рентгенофазового анализа.

выводы

Наностержни диоксида титана были получены с помощью полиольного синтеза взаимодействием изобутоксида титана с этиленгликолем в присутствии добавок поливинилпирролидона с различной молекулярной массой с образованием гликолятов титана и их последующей термической деструкцией до диоксида титана. Синтезированные и обожженные образцы были проанализированы методами ДТА, РФА, ИК-спектроскопии. С использованием оптической микроскопии установлено, что скорость роста наностержней гликолята титана при полиольном синтезе зависит от молекулярной массы вводимого в систему поливинилпирролидона.

ЛИТЕРАТУРА

- Cozzoli P.D., Kornowski A., Weller H. J. // Journ. Am. Chem. Society. 2003. V. 125. P. 14539-14548.
- Tanasković N. // Journ. Superlattices and Microstructures. 2009. V. 46. N 1-2. P. 217-222.
- Seisenbaeva G.A., Geoffrey D. // Journ.Mater. Chemistry. V. 2012. N 22. P.20374-20380.
- 4. **Priya S., Robichaud J.** // Springer Science. 2009. V.44. P. 6470–6483.
- Краев А.С., Агафонов А.В., Давыдова О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т 50. Вып. 6. С. 35-39; Kraev A.S., Agafonov A.V., Davydova O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 6. P. 35-39 (in Russian).
- Yan T., Qianwang Ch. // Chemistry Letters. 2007. V. 36. N 7. P. 840-841.
- Xiuying Q., Mingwen B. Ke T. // Journ. Society Rheology Japan. 2010. V. 38. N 1. P. 23-30.
- Красильников В.Н., Штин А.П. // Журнал неорганич. химии. 2008. Т. 53. Вып. 7. С. 1146–1151;
 Krasil'nikov V.N., Shtin A.P. // Zhurn. Neorganich. Khimii. 2008. V. 53. N 7. P. 1146-1151 (in Russian).

В.В. Литвяк, С.М. Бутрим*

ОСОБЕННОСТИ КАТИОНИЗАЦИИ 3-ХЛОРО-2-ГИДРОКСИПРОПИЛТРИМЕТИЛАММОНИЙ ХЛОРИДОМ ТАПИОКОВОГО КРАХМАЛА

(РУП «Научно-практический центр НАН Беларуси по продовольствию», *Учреждение Белорусского государственного университета «Научно-исследовательский институт физико-химических проблем») e-mail: info@belproduct.com

Исследована кинетика реакции получения в водной суспензии катионных эфиров тапиокового крахмала с помощью 3-хлоро-2-гидроксипропил-триметиламмоний хлорида в зависимости от мольного соотношения реагентов, температуры, концентрации крахмальной суспензии. Изучена фазовая и морфологическая структура катионного тапиокового крахмала

Ключевые слова: крахмал тапиоковый, катионизация, 3-хлоро-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлорид, кинетические кривые, рентгенодифрактограммы

Производные крахмала, содержащие эфирные катионные группы (амино-, аммониевые, сульфониевые, фосфониевые и др.), являются важными коммерческими продуктами, широко используемыми в качестве эффективных добавок в целлюлозно-бумажной, текстильной, косметической и других отраслях промышленности. Наибольшее применение нашли катионные крахмалы с третичными амино- и четвертичными аммониевыми эфирными группами [1], эффективно использующиеся в последние десятилетия в производстве бумаги и картона для повышения ретенции волокна и наполнителя, понижения процесса пыления, увеличения прочности поверхности и разрывной прочности бумаги, а также сопротивления излому [2].

Получать такие катионные крахмалы можно различными способами («сухим», «мокрым», экструзионным) путем введения в макромолекулу крахмала функциональных групп, несущих положительный заряд [3–5]. Среди достаточно широкого спектра реагентов наиболее часто для этих целей используется 3-хлоро-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлорид (ХГПТМАХ) или 2,3-эпоксипропилтриметиламмоний хлорид (ЭПТМАХ).

Катионные эфиры крахмала получают реакцией нативного крахмала с катионным реагентом (ХГПТМАХ или ЭПТМАХ), используя различные условия, согласно общей схеме:





«Мокрые» методы катионизации включают гетерогенные реакции гранул крахмала в суспензии и гомогенные реакции желатинизированного крахмала в пасте [6]. Продукты этих процессов могут быть отмыты и высушены до использования. Основным качеством, которым должен обладать крахмал, используемый в бумажной промышленности, является хорошее удержание его волокном. В зависимости от степени замещения крахмалов катионными группами и его природной основы они удерживаются по-разному. В качестве исходного субстрата для катионизации лучше использовать картофельный крахмал, так как опытным путем было установлено, что при степени замещения от 0,030 до 0,040 картофельный крахмал удерживается на волокне более чем на 95%, кукурузный – только на 60%, а нативный еще меньше – 50%.

Кроме этих, обычно применяемых процессов, имеются другие методы, которые могут быть использованы для получения катионных крахмалов. Так при «сухом» способе [5] водный раствор щелочи и катионного реагента распрыскивается на крахмал, и эта смесь затем подвергается тепловой обработке. Продукты, полученные этим способом, могут прямо использоваться без какойлибо дополнительной обработки. Литературных данных по катионизации тапиокового крахмала, который по своим физикохимическим свойствам занимает промежуточное положение между картофельным и кукурузным крахмалами, а по цене вполне может конкурировать с ними, представлено очень мало, поэтому целью данной работы было исследование особенностей процесса катионизации в водной суспензии 3-хлоро-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлоридом тапиокового крахмала.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследований служил тапиоковый крахмал (Вьетнам).

Методика катионизации крахмала. В круглодонную колбу емкостью 500 мл, помещенную на водяную баню и снабженную механической мешалкой, капельной воронкой и термометром, добавляли 81,0 г (0,50 моль) крахмала, 200 мл дистиллированной воды и 35 г натрия хлорида (антиклейстерезатор). Полученную суспензию перемешивали при комнатной температуре и из капельной воронки медленно добавляли необходимое количество 10%-ного водного раствора NaOH. При этом температуру водяной бани повышали до заданной при постоянном перемешивании. После этого медленно добавляли рассчитанное количество катионного реагента. В качестве катионного реагента применяли 65%-ный водный раствор ХГПТМАХ («Fluka», США). В ходе протекания реакции через определенные промежутки времени отбирали пробы суспензии объемом около 20 мл, помещали их в стакан с 200 мл дистиллированной воды, в которую предварительно было добавлено 0,2 мл 25%-ного раствора HCl. Затем осадок катионного крахмала отделяли декантацией и промывали на фильтре водноизопропанольной смесью (1:1) до отсутствия качественной реакции на Cl- в промывных водах. Еще один раз промывали осадок 50 мл изопропанола и высушивали в сушильном шкафу при t = 50°С. В образцах методом Къельдаля определяли содержание азота (N, %), по увеличению содержания азота после катионизации рассчитывали степень замещения (СЗ_{кат.}) и эффективность реакции *(RE*, %) по формулам:

$$C3_{\kappa am.} = \frac{N_{\kappa am.} \times 162,1}{1401 - N_{\kappa am.} \times 151,6},$$
$$RE = \frac{C3_{\kappa am.}}{C3_{meop.}} \times 100,$$
$$N_{\kappa am.} = N - N_{ucx.},$$
$$C3_{meop.} = \frac{n_{XTITTMAX}}{n_{AI3}},$$

Запись дифракционных кривых проводили на рентгеновском дифрактометре HZG-4A (Carl Zeiss Jena), CuK_{α} излучение, Ni фильтр, поточечная запись. Препарирование образцов осуществляли методом холодного прессования полимера в виде монолитных круглых таблеток толщиной 2 мм и диаметром 18 мм. Относительную степень кристалличности рассчитывали по отношению интенсивностей $I_{\rm k}/I_{\rm o_i}$ где $I_{\rm k}$ – интенсивность дифракции рентгеновских лучей на кристаллических областях; $I_{\rm o}$ – общая интенсивность дифракции рентгеновских лучей.

Морфологию структурных элементов, составляющих частицы нативного тапиокового крахмала и приготовленных образцов катионного тапиокового крахмала, изучали с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO 1420 (Германия).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Было проведено исследование кинетики реакции получения катионных эфиров тапиокового крахмала с использованием ХГПТМАХ в температурном интервале 25–55°С, при различном мольном соотношении компонентов и разном жидкостном модуле, а также изучены физикохимические свойства синтезированных образцов. Результаты исследований по катионизации тапиокового крахмала представлены на рис. 1–3 и в таблице.



Рис. 1. Рентгенодифрактограммы тапиокового крахмала: 1 – нативного крахмала; катионных крахмалов с различным содержанием катионных групп, полученных при разных температурах (°C): 2 – 25, 3 – 35;

Fig. 1. X-ray patterns of tapioca starch: I – the native starch; cationic starches with the various contents of cationic groups obtained at different temperatures (°C): 2 - 25, 3 - 35

В результате анализа фазовой структуры установлено, что основные рефлексы, характерные для нативного тапиокового крахмала ($2\theta = 14,9$; 17,2; 17,9 и 23,2°), остаются выражены в образцах катионного крахмала, синтезированных при температурах 25 и 35 °С (рис. 1, кр. 2, 3). При таких условиях модификации тапиокового крахмала, в основном, затрагиваются аморфные участки структуры, так как степень кристалличности образцов меняется незначительно (табл.), то введенные в образец 2-гидроксипропилтриметиламмоний хлоридные группы распределяются в основном, в аморфных областях гранул крахмала.

Таблица

Рентгенофазовый анализ образцов *Table*. The X-ray phase analysis of the samples

N⁰	Oppose	Степень
Π/Π	Образец	кристалличности, %
1	Нативный тапиоковый	40.8
1	крахмал	40,8
2	Катионный тапиоковый	40.0
2	крахмал (C3 _{кат.} = 0,021)	40,0
3	Катионный тапиоковый	36.6
	крахмал (C3 _{кат.} = 0,042)	50,0

Примечание: нумерация образцов соответствует рис. 1 Note: Numbering of samples corresponds to Fig. 1

Дифрактограммы образцов катионного тапиокового крахмала с различной степенью замещения (рис. 1, кривые 2, 3), полученных при t=25 и 35°С, характеризуются лишь незначительным уменьшением интенсивности рефлексов при 2θ = 14,9 и 17,9°, при этом интенсивность и ширина полос с максимумами около 2θ = 17,2 и 23,2° практически не изменяются.

Гранулярная структура сохраняется и значимых изменений в морфологии гранул (d = 2,8– 31,2 мкм) тапиокового крахмала в ходе его катионизации при t = 25 и 35 °C также не происходит: углубления, изломы и складки, наблюдающиеся в гранулах катионного тапиокового крахмала, характерны и для поверхности гранул нативного тапиокового крахмала. Каких бы то ни было заметных новых дефектов гранул не наблюдается для синтезированных образцов катионного тапиокового крахмала.

Из рисунка 2а видно, что скорость этерификации тапиокового крахмала закономерно возрастает с увеличением температуры. Как видно из приведенных данных, эффективность катионизации тапиокового крахмала достаточно высока. Так, например, при t = 45 °C для достижения $C3_{\kappa am} = 0.032$ (RE = 53.3 %) при использовании в качестве исходного сырья тапиокового крахмала требуется 8 ч. Из представленных данных видно, что за 24 ч максимальная эффективность катионизации тапиокового крахмала достигает 68 %. Нужно отметить, что катионизация тапиокового крахмала при t = 55 °C приводит к значительному ускорению реакции, и для достижения СЗ_{кат.} = =0,032 требуется лишь около 3 ч. Однако, для практической реализации процесса более приемлимым является температурный интервал 3545°С, так как даже при использовании антиклейстеризатора проведение реакции при t=55°С приводит к существенному набуханию гранул, что затрудняет выделение, отмывку и сушку катионного тапиокового крахмала.

Следует отметить (рис. 26), что при использовании мольного соотношения NaOH/XГПТМАХ в интервале 2,2÷3,3 скорость реакции на начальном участке (до 3 ч) практически одинакова. Видно также, что максимальные скорость и степень катионизации тапиокового крахмала достигаются уже при мольном соотношении NaOH/XГПТМАХ = 2,8 и, как следствие, дальнейшее увеличение избытка щелочи нерационально. Недостаток гидроксида натрия в реакционной системе, в свою очередь, не позволяет достичь желаемых результатов даже при проведении реакции в течение длительного времени.





NaOH/XГПТМАХ = 2,8; мольное соотношение ХГПТМАХ/крахмал = 0,06); б – при различном мольном соотношении NaOH/XГПТМАХ: I - 1,6; 2 - 2,2; 3 - 2,8; 4 - 3,3

(концентрация водной суспензии крахмала 28 мас. %; t = 35 °C; мольное соотношение ХГПТМАХ /крахмал = 0,06) Fig. 2. Kinetic curves of tapioca starch cationization a – depending on temperature of the reactionary environment: 1 – 25°C;

 $2 - 35^{\circ}$ C; $3 - 45^{\circ}$ C; $4 - 55^{\circ}$ C (concentration of water suspension of starch is 28%; mol ratio of NaOH/HGPTMAH = 2.8; mol ratio of HGPTMAH/starch = 0.06); b – at various mol ratio of

NaOH/HGPTMAH: 1 – 1.6; 2 – 2.2; 3 – 2.8; 4 – 3.3 (concentration of water suspension of starch is 28 %; t = 35°C; mol ratio of HGPTMAH/starch is 0.06) Установлено, что в наименьшей степени на реакцию получения катионных эфиров оказывает концентрация суспензии тапиокового крахмала. Так, изменяя данный параметр в интервале 21–42 %, при постоянной скорости перемешивания раствора каких-либо существенных отличий в скорости реакции и максимальной степени замещения по катионным группам мы не наблюдали (рис. 3*a*).

Существенное влияние как на скорость протекания процесса, так и на предельную степень замещения по катионным группам оказывает мольное соотношение ХГПТМАХ/крахмал (рис. 36). Как видно, более высокая концентрация в растворе ХГПТМАХ позволяет не только увеличить скорость катионизации тапиокового крахмала, но и существенно повысить содержание катионного азота в модифицированном крахмале.



Рис. 3. Кинетические кривые катионизации тапиокового крахмала: а – при различной концентрации водной суспензии крахмала: t = 35 °C, мольное соотношение NaOH/XГПТМАХ = 2,8; мольное соотношение ХГПТМАХ/крахмал = 0,06; б – при различном мольном соотношении ХГПТМАХ/крахмал: *I* – 0,03; *2* – 0,06; *3* – 0,12 (t = 35 °C; концентрация водной суспензии крахмала 28 мас. %; мольное соотношение NaOH/ХГПТМАХ = 2,8

Fig. 3. Kinetic curves of tapioca starch cationization: a – at various concentration of water suspension of starch: t = 35° C, molar ratio of NaOH/HGPTMAH is 2,8; molar ratio of HGPTMAH/starch is 0.06; b – at various molar ratio of HGPTMAH/starch: 1 - 0.03; 2 - 0.06; 3 - 0.12 (t = 35° C; concentration of water suspension of starch is 28 %; molar ratio of NaOH/HGPTMAH = 2.8)

В ходе проведения алкилирования крахмала ХГПТМАХ в щелочной среде может происходить существенное изменение надмолекулярной структуры полисахарида, прежде всего, в зависимости от температурного режима процесса. Так, дифрактограммы, представленные на рис. 1 свидетельствуют о некотором уменьшении степени кристалличности тапиокового крахмала после его катионизации при температурах, не приводящих к сильному набуханию крахмальных гранул в реакционной смеси, причем эти изменения тем значительнее, чем выше температура реакции.

выводы

Показано, что с увеличением температуры от 25 до 55 °C возрастает скорость реакции катионизации тапиокового крахмала, при этом ее эффективность практически не изменяется.

Установлено, что увеличение мольного соотношения NaOH/катионный реагент от 1,6 до 2,8 увеличивает как скорость реакции катионизации, так и ее эффективность при катионизации тапиокового крахмала.

Показано, что изменение концентрации исходной крахмальной суспензии в интервале 21–42 мас. % незначительно влияет на содержание катионного азота в конечном продукте.

Установлено, что степень кристалличности и морфология гранул тапиокового крахмала в ходе его катионизации при t = 25 и 35 °C изменяются незначительно.

ЛИТЕРАТУРА

- Solarek D.B. Cationic starches, in Modified starches: Properties and uses. Ed. O.B. Wurzburg. CRC Press. Inc. Boca Raton. Florida. 1986. P. 113–129.
- 2. Nachtergaele W. // Starch/Starke. 1989. V. 41. P. 27-31.
- Бутрим С.М., Бильдюкевич Т.Д., Бутрим Н.С., Юркштович Т.Л. // ЖПХ. 2008. Т. 81. № 11. С. 1911–1916; Butrim S.M., Bil'dyukevich T.D., Butrim N.S., Yurkshtovich T.L. // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. N 11. P. 2026-2032.
- Бутрим С.М., Бильдюкевич Т.Д., Бутрим Н.С., Юркштович Т.Л. // Хим. прир. соед. 2011. Т. 47. № 2. С. 172–175;
 Butrim S.M., Bil'dyukevich T.D., Butrim N.S., Yurkshtovich T.L. // Chem. Nat. Comp. 2011. V. 47. N.2. P. 185–

vich T.L. // Chem. Nat. Comp. 2011. V. 47. N 2. P. 185– 189.

- Hellwing G., Bischoff D., Rubo A. // Starch/Starke. 1992. V. 44. P. 69–74.
- Ruthenberg M. W., Solarek D.B. Starch derivatives: production and uses in Starch, Chemistry and Technology, 2nd Ed. / Ed. R.L. Whistler, J.N. BeMiller, E.F. Paschall. Academic Press. Inc. San Diego. California. 1984. P. 354–364.
- Della Valle G., Colonna P., Nantes J.T. // Starch/Starke. 1991. V. 43. P. 300–307.
- 8. Gimmler N., Meuser F. // Starch/Starke. 1994. V. 46. P. 268–276.
- Manelius R., Buleon A., Nurmi K., Bertoft E. // Carbohydr. Res. 2000. V. 329. P. 621–633.
- 10. Hamunen A. // Starch/Starke. 1995. V. 47. P. 215–219.
- 11. Liu H., Corke H., Ramsden L. // J. Agric. Food Chem. 1999. V. 47. P. 2523–2528.

- Aggarwal P., Dollimore D. // Thermochim. Acta. 1998. V. 324. P. 1–8.
- Yook C., Sosulski F., Bhirud P.R. // Starch/Starke. 1994.
 V. 46. P. 393–399.

Отдел технологий продукции из корнеклубнеплодов

14. Vihervaara T., Brunn H. H., Backman R., Paakkanen M. // Starch/Starke. 1990. V. 42. P. 64–68.

УДК 541.123.3:543.572.3

М.А. Демина, И.К. Гаркушин, Е.М. Бехтерева, А.Д. Мартынова

ИЗУЧЕНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ КСІ-КВг-К2СгО4

(Самарский государственный технический университет) e-mail: masha.demina2010@yandex.ru, dvoryanova kat@mail.ru

Методом дифференциального термического анализа исследована трехкомпонентная система из хлорида, бромида и хромата калия. В системе изучены фазовые равновесия и установлены характеристики минимума: состав и температура плавления. Состав кристаллизующихся фаз в трехкомпонентной системе KCl-KBr-K₂CrO₄ подтвержден рентгенофазовым анализом.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ, непрерывные ряды твердых растворов, фазовые равновесия

ВВЕДЕНИЕ

Исследование физико-химических свойств ионных расплавов способствует не только накоплению экспериментальных материалов, необходимых для построения общей теории строения ионных расплавов, но и созданию новых солевых композиций – электролитов, необходимых для практического применения и создания новых технологических процессов, основанных на их применении [1, 2].

Системы с участием кислородсодержащих солей s¹-элементов являются малоизученными и, следовательно, перспективными в плане получения новых материалов с заданными свойствами. Таким образом, целью работы является исследование фазовых равновесий в трехкомпонентной системе из хлорида, бромида и хромата калия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для экспериментального изучения трехкомпонентной системы KCl-KBr-K₂CrO₄ использован дифференциальный термический анализ, проводимый на установке ДТА в стандартном исполнении [3]. Исследования осуществляли в платиновых микротиглях с применением комбинированной Pt-Pt/Rh-термопары в интервале температур 300-900°С. Холодные спаи термопар термостатировали при 0°С в сосуде Дьюара с тающим льдом. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10-15 град/мин. Индифферентное вещество – свежепрокаленный оксид алюминия квалификации «ч.д.а.». Исходные соли квалификаций «х.ч.» (К₂CrO₄) и «ч.д.а.» (КСl, КВr) были предварительно обезвожены. Температуры плавления индивидуальных солей соответствовали справочным данным [4]. Масса навесок составляла 0,3 г. Все составы – эквивалентные доли, выраженные в процентах.

Подтверждение количества и состава кристаллизующихся фаз в системе KCl-KBr-K₂CrO₄ проведено с помощью рентгенофазового анализа (РФА) [5] на дифрактометре ARL X'TRA. Образцы для исследования отжигали в течение 4 часов в платиновых тиглях при температуре на 10-20°С ниже температуры конечного затвердевания расплава (точки минимума), закаляли на льду, перетирали в агатовой ступке и запрессовывали в кюветы. Съемку дифрактограмм осуществляли с применением медного излучения. Режим съемки образца: длина рентгеновского излучения 1.54 Å, скорость съемки 2 град/мин, напряжение на трубке 43 кВ, ток рентгеновской трубки 38 мА. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям d (нм) и относительным интенсивностям I (%) рефлексов с использованием картотеки ASTM и программы PCPDFWIN.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проекция поверхности ликвидуса трехкомпонентной системы KCl-KBr-K₂CrO₄ на треугольник составов представлена на рис. 1. Две ограняющие двухкомпонентные системы KCl-K₂CrO₄ [6] и KBr-K₂CrO₄ [7] эвтектического типа. В системе KCl-KBr [8] образуются непрерывные ряды твердых растворов KCl_xBr_{1-x} с минимумом при температуре 724°С. Согласно [9] условием образования твердых растворов в системах класса 1||3 (3||1) является наличие устойчивых твердых растворов на одной бинарной стороне, а также близкая топология ликвидуса остальных двух двойных систем. Данные литературы позволяют предположить, что в трехкомпонентной системе KCl-KBr-K₂CrO₄ будут отсутствовать точки нонвариантного равновесия, а продуктами кристаллизации будут две фазы: хромат калия и твердые растворы на основе хлорида и бромида калия.



Рис. 1. Греугольник составов трехкомпонентной системы KCl-KBr-K₂CrO₄ и расположение политермического разреза AB Fig. 1. Triangle of compositions of KCl-KBr-K₂CrO₄ ternary system and location of AB polythermal section

В соответствии с правилами проекционнотермографического метода (ПТГМ) [10] в поле чистого компонента, хромата калия, параллельно двухкомпонентной системе с непрерывными рядами твердых растворов (KCl-KBr) выбран политермический разрез A[KCl – 50%, K₂CrO₄ – 50%]- $B[KBr - 50\%, K_2CrO_4 - 50\%]$, представленный на рис. 1. На кривых ДТА охлаждения составов, соответствующих разрезу АВ, отмечены термоэффекты, характерные первичной кристаллизации хромата калия и совместной кристаллизации его с твердыми растворами KCl_xBr_{1-x} (рис. 2). Из Т-хдиаграммы разреза *АВ* определено направление на состав с минимальной температурой плавления в системе KCl-KBr-K₂CrO₄ (точка M, температура плавления 619°С), т.е. установлено соотношение концентраций KCl:KBr.







Рис. 3. Т-х-диаграмма разреза К $_2 CrO_4 \text{-} \overline{M}$ -M системы KCl-KBr-К $_2 CrO_4$

Fig. 3. T-x-diagram of K_2CrO_4 - \overline{M} -M cut of KCl-KBr-K_2CrO_4 system

Далее исследовали разрез, выходящий из вершины хромата калия и проходящий через направление \overline{M} (рис. 3). По отсутствию на кривой ДТА термоэффекта, соответствующего выделению кристаллов хромата калия установили состав минимума: КCl 22 экв.%, KBr 33 экв.%, K₂CrO₄ 45 экв.%.

Фазовая реакция, протекающая в точке

минимума и на всей моновариантной кривой e₁e₂

 $\mathcal{K} \rightleftharpoons \alpha - K_2 CrO_4 + KCl_x Br_{1-x}$

где KCl_xBr_{1-x} – твердые растворы замещения, в которых Cl^- и Br^- ионы, смешиваясь в различных соотношениях (0<x<1), образуют общую кристаллическую решетку.

Результаты РФА состава минимума представлены на рис. 4. Из дифрактограммы видно, что кристаллизующимися фазами в минимуме трехкомпонентной системы KCl-KBr-K₂CrO₄ являются α -K₂CrO₄ (поле 1-b-2-3-e₂-e₁) и твердые растворы KCl_xBr_{1-x} (поле e₁-e₂-KBr-KCl). Данные РФА подтверждают прогноз фаз в исследуемой системе и результаты ДТА.



Рис. 4. Дифрактограмма порошка состава 22 экв.% KCl + 33 экв.% KBr + 45 экв.% K₂CrO₄: 1 – K₂CrO₄, 2 – KCl_xBr_{1-x} Fig. 4. Powder diffractogram of composition 22 equiv.% KCl + 33 equiv.% KBr + 45 equiv.% K₂CrO₄: 1 – K₂CrO₄, 2 – KCl_xBr_{1-x}

выводы

Методом ДТА экспериментально исследована трехкомпонентная система KCl-KBr-K₂CrO₄, разграничены поля кристаллизации фаз.

Установлен состав сплава минимума (22 экв.% KCl + 33 экв.% KBr + 45 экв.% K $_2$ CrO₄) с температурой плавления 619°C.

Прогноз кристаллизующихся фаз в трехкомпонентной системе KCl-KBr-K₂CrO₄ и данные ДТА подтверждены результатами РФА.

Работа проведена с использованием оборудования ЦКП «Исследование физико-химических свойств веществ и материалов» Самарского государственного технического университета.

ЛИТЕРАТУРА

- Делимарский Ю.К. Химия ионных расплавов. Киев: Наукова Думка. 1980. 328 с.; Delimarskiy Yu.K. Chemistry of ionic melts. Kiev: Naukova. Dumka. 1980. 328 p. (in Russian).
- Коровин Н.В. Электрохимическая энергетика. М.: Энергоатомиздат. 1991. 264 с.; Korovin N.V. Electrochemical energetics. М.: Energoatomizdat. 1991. 264 р. (in Russian).
 Егунов В.П. Ввеление в термический анализ. Самара:
- Егунов В.П. Введение в термический анализ. Самара: ПО СамВен. 1996. 270 с.;
 Egunov V.P. Introduction to thermal analysis. Samara: PO SamVen. 1996. 270 p. (in Russian).
- Термические константы веществ. Справочник. / Под ред. Глушко В.П. Вып. Х. Ч.2. М.: ВИНИТИ. 1981. 300 с.; Thermal constants of substances. Handbook. / Ed. Glushko

V.P. N. X. P.2. M.: VINITI. 1981. 300 p. (in Russian).

5. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. М.: Изд-во МГУ. 1991. 256 с.;

Кафедра общей и неорганической химии

Kovba L.M. Radiography in inorganic chemistry. M.: Press MSU. 1991. 256 p. (in Russian).

Воскресенская Н.К., Евсеева Н.Н., Беруль С.И., Верещатина И.П. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. М.: Изд-во АН СССР. 1961. Т. 1. 845 с.;

Voskresenskaya N.K., Evseeva N.N., Berul S.I., Vereshatina B.P. Handbook on systems fusion of anhydrous inorganic salts. M.: AN SSSR. 1961. V.1. 845 p. (in Russian).

- 7. Игнатьева Е.О., Дворянова Е.М., Гаркушин И.К. // Вектор науки Тольят. гос. ун-та. 2011. № 2 (16). С. 28-32; Ignatieva E.O., Dvoryanova E.M., Garkushin I.K. // Vektor nauki Tolyat. gos. un-ta. 2011. N 2 (16). Р. 28-32. (in Russian).
- Посыпайко В.И., Алексеева Е.А. Диаграммы плавкости солевых систем. Ч. III. Двойные системы с общим катионом. М.: Металлургия. 1979. 204 с.; Posypaiyko V.I., Alekseeva E.A. Fusion diagrams of salt systems. P. III. Binary systems with a common cation. M.: Metallurgia. 1977. 204 p. (in Russian).
- Гаркушин И.К., Чугунова М.В., Милов С.Н. Образование непрерывных рядов твердых растворов в тройных и многокомпонентных солевых системах. Екатеринбург: УрО РАН. 2011. 140 с.;

Garkushin I.K., Chugunova M.V., Milov S.N. The formation of continuous series of solid solutions in ternary and multicomponent salt systems. Ekaterinburg: UrO RAN. 2011. 140 p. (in Russian).

 Трунин А.С., Космынин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев. 1977. 68 с. Деп. в ВИНИТИ 12.04.77. № 1372-77;

Trunin A.S., Kosmynin A.S. Projection-thermographic method of study of heterogeneous equilibria in condensed multicomponent system. Kuiybyshev. 1977. 68 p. Dep. VINITI 12.04.77. N 1372-77 (in Russian).

А.А. Константинов, В.П. Миронов, Н.Н. Смирнов

ПРИМЕНЕНИЕ ЗОНАЛЬНОГО МЕТОДА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ПРИРОДНЫХ ПОЛИМЕРОВ

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

С помощью зонального метода определены теплофизические параметры процессов переноса массы и теплоты при сушке замоченного зерна, необходимые для расчета процесса замачивания кукурузного зерна.

Ключевые слова: тепломассоперенос, зерно, замачивание

При оценке теплофизических и физикохимических свойств зерна кукурузы необходимо учитывать сложность устройства этого природного полимера, состоящего из оболочек, эндоспермы и зародыша, относящегося к коллоидным телам и имеющего коллоидную микрокаппиллярнопористую структуру. Углеводы, белки, целлюлоза, минеральные вещества являются основными компонентами зерна.

Наиболее трудоемкими, энергоемкими и продолжительными процессами при переработке зерновых культур являются процессы глубокой гидротермической обработки зерна различных культур. От правильно выбранных режимных параметров этих процессов во многом зависит и качество готового продукта.



Рис. 1. Схема экспериментальной установки: *1* – весовая система; *2* – защита от теплового излучения; *3* –защитная трубка; *4* – держатель образца; *5* – нагревательный элемент; *6* – термопара печи; *7* – клапан выхода газа; *8* – подъемное устройство Fig. 1. The set up scheme: *1* - balance system, *2* - cover from heat radiation, *3* - protective tube, *4* - sample holder, *5* - heating element, *6* - furnace thermocouple, *7* - valve of gas output, *8* - lifting unit

Замачивание кукурузного зерна – одна из важнейших и наиболее длительных технологических операций производственного процесса. Цель замачивания – разрыв или ослабление связей между оболочками, зародышем и эндоспермом, разрушение белковой, цементирующей прослойки, удерживающей крахмальные зерна в клетках эндосперма, выведение большей части растворимых веществ зерна в замочную воду.



Рис. 2. Схема держателя образца: 1 – держатель, 2 – крепеж, 3 – тигли Fig. 2. The scheme of sample holder: 1 – holder, 2- fasteners,

3 -crucibles

Рассматриваемые процессы массопереноса в системах с твердой фазой при замочке кукурузы являются типичными нестационарными. В условиях взаимодействия частиц твердой фазы с внешней фазой аппарата изменяется концентрация в каждой частице, как по координатам, так и во времени.

Для вычисления коэффициентов массопроводности и теплопроводности было принято использовать обратный процесс замочки, называемый процессом сушки. Опытные исследования кинетики процесса сушки зерна проводились на лабораторной установке STA 449 F1 Jupiter (рис. 1).

В один тигель размером 5×3 мм помещался образец замоченной кукурузы влажностью 42% сферической формы и накрывался крышечкой. Второй такой же пустой тигель являлся контрольным (рис. 2). В область сушки подавался газ аргон для обеспечения оптимального контроля атмосферы непосредственно в зоне образца. Создание чистой инертной атмосферы является существенным преимуществом для точной интерпретации измеренных эффектов. Вся система находилась под вакуумом. Замачивание кукурузного зерна – одна из важнейших и наиболее длительных технологических операций производственного процесса. Цель замачивания – разрыв или ослабление связей между оболочками, зародышем и эндоспермом, разрушение белковой, цементирующей прослойки, удерживающей крахмальные зерна в клетках эндосперма, выведение большей части растворимых веществ зерна в замочную воду.



Рис. 3. Зависимость изменения влагосодержания от температуры и времени (изменение температуры от 20 до 140 °C; продолжительность: а - 25 мин, б-125мин.) навеска: а - 19,235 мг, б - 20,407 мг материал тигля – корунд, объем 85 мкл, диаметр 6,8 мм: 1 - кривая изменения температуры, °C; 2 - кривая изменения влагосодержания, %; 3- высвобождаемая энергия при сушке, мвт/мг; 4- поток газа аргона, мл/мин

Fig. 3. The dependence of moisture content on the temperature and the time. (change in temperature from 20 to 140 °C; duration: a – 25 min, 6-125 min); sample: a-19.235 mg, 6-20.407 mg, crucible material is corundum of 85 μl volume and diameter of 6.8 mm. 1 – The curve of temperature change, °C. 2 – The curve of moisture content change, %. 3 – energy evolution at drying, mW/mg. 4- gaseous argon flow, ml/min



Рис. 4. Зависимость изменения влагосодержания от температуры и времени: 1,1` - кривая изменения температуры, °C; 2,2` - кривая изменения влагосодержания, %; 3,3`,4,4` - дифференциальная и интегральная кривые затрачиваемой энергии при сушке, мВт/мг

Fig. 4. The dependence of moisture content change on the temperature and the time: 1.1' – temperature, °C; 2,2' – moisture content/ %; 3.3' and 4,4' – differential and integral curves of energy consumtion, mW/mg

Рассматриваемые процессы массопереноса в системах с твердой фазой при замочке кукурузы являются типичными нестационарными. В условиях взаимодействия частиц твердой фазы с внешней фазой аппарата изменяется концентрация в каждой частице, как по координатам, так и во времени.

Для вычисления коэффициентов массопроводности и теплопроводности было принято использовать обратный процесс замочки, называемый процессом сушки. Опытные исследования кинетики процесса сушки зерна проводились на лабораторной установке STA 449 F1 Jupiter (рис. 1).

В один тигель размером 5×3 мм помещался образец замоченной кукурузы влажностью 42% сферической формы и накрывался крышечкой. Второй такой же пустой тигель являлся контрольным (рис. 2). В область сушки подавался газ аргон для обеспечения оптимального контроля атмосферы непосредственно в зоне образца. Создание чистой инертной атмосферы является существенным преимуществом для точной интерпретации измеренных эффектов. Вся система находилась под вакуумом. В результате экспериментальных исследований получены кривые сушки замоченного зерна при различных времени и температурах (рис. 3, 4).

Анализ экспериментальных данных позволяет предположить, что процесс термической сушки влажного материала состоит из трех стадий: 1) диффузия влаги из внутренних зон капиллярно-пористого материала к его наружной поверхности; 2) испарение влаги в поверхностном слое жидкости; 3) отвод образовавшихся паров от наружной поверхности материала в поток сушильного агента. Параллельно с транспортом жидкости и парообразной влаги при термической сушке происходит перенос теплоты. Установлены также периоды постоянной и падающей скорости сушки. Анализ полученных зависимостей (рис. 3, 4) показывает, что процесс сушки, происходящий при необходимых температурах (50-52°C) происходит наиболее интенсивно, а при высоких температурах поры начинают закупориваться разрушенным, термическим способом, крахмалом, постоянная скорость сушки падает.

На основе экспериментальных данных рассчитаны теплофизические параметры материалов – коэффициенты массопроводности, теплопроводности и температуропроводности.

Для определения эффективных коэффициентов массопроводности был использован зональный метод [1,2], в основе которого лежат следующие допущения: 1) в пределах некоторого интервала изменения концентрации в твердой фазе (концентрационной зоны), все физические параметры процесса принимают постоянными величинами; 2) концентрационные зоны по величине выбирают такими, что для них справедливы формулы регулярного режима; 3) поскольку целевое назначение метода – расчет кинетики процесса (изменение среднеобъемной концентрации твердой фазы рассматриваемой частицы во времени), изменение параметров процесса, зависящих от концентрации, учитывается по этой концентрации. Это приводит к некоторому искажению распределения концентраций в теле, но значительно упрощает кинетический расчет и обеспечивает достаточную для инженерных расчетов точность.

Сущность зонального метода заключается в том, что экспериментальная кинетическая кривая разбивается на т концентрационных зон. Для каждой зоны по кривой кинетики сушки определяется значение времени τ_i в интервале изменения концентрации от C_{ni} до $C_{\kappa i}$ и рассчитывается k_i по уравнению [1]:

$$k_i = \frac{R_i^2}{\pi^2 \tau_i} \ln \frac{B}{E}, \qquad (1)$$

где: $B = \frac{6Bi_i^2}{\mu_i^2 (Bi_i^2 + \mu_i^2 - Bi_i)}$; B = 0,6079 при i = 1; B = 1

при i > 1; $\mu_i = \pi$; R – радиус частицы; τ_i – время i-го интервала времени, с;

$$E = \frac{C_{ki} - C_p}{C_{ni} - C_p},\tag{2}$$

Коэффициент теплопроводности находится по формуле:

$$\lambda_i = \frac{q_i R}{F \Delta T_i},\tag{3}$$

где
$$q_i = \frac{m_c C_c \Delta t_i + m_B C_B \Delta t_i + m_c \Delta u_i r}{\Delta \tau_i}, J/s; m_c -$$

масса абсолютно сухого вещества в образце, кг; C_c – теплоемкость абсолютно сухого вещества, Дж/(кг·К); $\Delta t_i = t_{Mi} - t_{hi}$, К; m_B – масса влаги в образце, кг; C_e –теплоемкость воды, Дж/(кг·К); Δu_i – влагосодержание, кг/кг; r – удельная теплота парообразования, Дж/с; F – поверхность образца, м²; $\Delta T_i = t_2 - t_{Mi}$, К.

Кафедра машин и аппаратов химических производств

Коэффициент температуропроводности равен:

$$a = \frac{\lambda_i}{c_i \rho_i},\tag{4}$$

где c_i – теплоемкость материала образца, Дж/(кг К); $c_i = c_0(1 - u_i) + C_e u_i$; ρ_i – плотность материала образца, кг/м³; $\rho_i = \rho_0(1 - u_i) + \rho_e u_i$.

В результате проведенных расчетов показано, что теплофизические параметры материала не являются постоянными величинами и изменяются в процессе сушки. Значение коэффициента k находится в пределах от $5,85 \cdot 10^{-12}$ до $1,8 \cdot 10^{-6}$ м²/с, коэффициента теплопроводности – от 0,08 до 1,05 Вт/(м·К), коэффициента температуропроводности – от $1,12 \cdot 10^{-7}$ до $7,5 \cdot 10^{-7}$ м²/с. Аппроксимация экспериментальных данных позволила получить уравнение для расчета коэффициента массопроводности, которое в общем виде записывается как:

$$K = A u^B t^C , \qquad (5)$$

где *А*, *В*, *С* – постоянные; *и* – влажность материала; *t* – средняя по объему температура материала.

Зависимость коэффициента теплопроводности описывается эмпирическим уравнением:

$$\lambda = \lambda_0 + Lut \exp(Mu), \qquad (6)$$

где *L*, *M* – постоянные; λ_0 – коэффициент теплопроводности в начальный момент времени.

ЛИТЕРАТУРА

- Рудобашта С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия. 1980. 248 с.; Rudobashta S.P. Mass transfer for systems with solid phase.
- **Rudobashta S.P.** Mass transfer for systems with solid phase. M.: Khimiya. 1980. 248 p. (in Russian).
- 2. Фокин В.М., Ковылин А.В., Чернышов В.Н. Энергоэффективные методы определения теплофизических свойств строительных материалов и изделий. М.: Спектр. 2011. 156 с.;

Fokin V.M., Kovylin A.V., Chernyshov V.N. Energy efficient methods of determination of thermalphysic properties of builing materials and goods. M.: Spektr. 2011. 156 p. (in Russian).

СУШКА ПОРОШКА ПОЛИЭТИЛЕНА В РЕЖИМЕ ФИЛЬТРУЮЩЕГО СЛОЯ

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

Приведены экспериментальные данные по кинетике сушки порошка полиэтилена в фильтрующем слое. Предложена математическая модель, позволяющая прогнозировать рациональные технологические параметры процесса сушки. Проведено сопоставление опытных данных с результатами численного эксперимента.

Ключевые слова: сушка, порошок, полиэтилен, кинетика, фильтрующий слой, математическая модель

Получение порошков из полимерных отходов является одним из путей решения проблемы рециклинга полимеров. Имеется технология получения порошков полиолефинов путем упругодеформационного измельчения полимерного геля. Заключительной стадией данного способа является удаление остаточного растворителя из частиц порошка [1]. После отгонки органического растворителя из полимерного порошка в токе водяного пара материал содержит до 20 % влаги. В основном, это поверхностная влага.

Сушка тонкодисперсного материала в режиме фильтрующего слоя позволяет снизить до минимума пылеунос. Тем самым сокращаются капитальные и эксплуатационные затраты на систему пылеулавливания.

Эксперименты проводили с образцами порошка полиэтилена различных фракционных составов. Высота слоя материала составляла 0,01 и 0,05 м. В ходе эксперимента фиксировались изменение веса и температуры образцов, а также температуры сушильного агента (воздуха). Навеска влажного порошка помещалась в цилиндр с дном в виде металлической сетки, на которую уложен слой плотной ткани. Цилиндр устанавливался в аппарат конической формы с диаметром опорной решетки 70 мм. Поток нагретого воздуха проходил через слой материала. Периодически цилиндр с порошком приподнимался и взвешивался на электронных весах с нижним подвесом. Диаметр цилиндра 70 мм, высота 80 мм. Для получения температурной кривой для каждого режима проводился второй эксперимент в идентичных условиях, в котором измерялась температура высушиваемого порошка с помощью термопары, помещаемой в слой порошка. Температура сушильного агента контролировалась с помощью термопары, установленной под газораспределительной решеткой аппарата.

На рис. 1 приведены влажностные и температурные кривые сушки при различной начальной температуре воздуха. Увеличение температуры сушильного агента с 60 до 80 °С приводит к снижению времени сушки в ~1,5 раза. Увеличение начальной температуры воздуха свыше 90 °С нецелесообразно, так как наблюдается размягчение и слипание полимерных частиц.



Рис. 1. Изменение влажности U [кг вл/кг а.с.м.] и температуры t °C в процессе сушки порошка. Температура сушильного агента, °C: 1, 4 – 60; 2, 5 – 70; 3, 6 – 80. Средний размер частиц 130 мкм. Скорость воздуха 0.1 м/с

Fig. 1. Evolution of humidity, U, and temperature, t °C, of powder. The temperature of drying agent, °C :1, 4 - 60; 2, 5 - 70; 3, 6 - 80. The average size of particles is 130 microns. Air flow is 0.1 m/s

Анализ кривых сушки показывает, что до 83 % влаги удаляется в первый период сушки. Критическое значение влажности, соответствующее границе периодов постоянной и падающей скорости сушки составляет $U_{\kappa p} \approx 0,02$ кг влаги на кг абсолютно сухого материала.

С целью получения уравнений для расчета коэффициентов тепло- и массоотдачи выполнена обработка кривых сушки, полученных в опытах, проводившихся при различных температурах, скоростях воздуха и размерах частиц (разные фракции порошка). Для периода постоянной скорости сушки рассчитывалась интенсивность испарения влаги. Далее из основного уравнения массоотдачи определялся коэффициент массоотдачи, а из уравнений теплового баланса и теплоотдачи – коэффициент теплоотдачи. Рассчитывались критерии Нуссельта, Рейнольдса и Прандтля. Численные значения коэффициентов критериального уравнения находились путем обработки полученных данных стандартным методом наименьших квадратов. Обработка результатов экспериментов позволила получить критериальные уравнения для расчета коэффициентов тепло- и массоотдачи:

$$Nu_{T}=0.018Re^{1.2}Pr_{T}^{0.33},$$
(1)

$$Nu_{T}=0.0048Re^{1.286}Pr_{T}^{0.33}.$$
(2)

где Nu_r= $\alpha d/\lambda$ – тепловой критерий Нуссельта; Nu_д= $\beta d/D$ – диффузионный критерий Нуссельта; Re=Wd/v – критерий Рейнольдса; Pr_r=v/a – тепловой критерий Прандтля; Pr_д=v/D – диффузионный критерий Прандтля; α , β – коэффициенты теплоотдачи и массоотдачи соответственно; d – эквивалентный диаметр частиц; λ , a – коэффициенты теплопроводности и температуропроводности воздуха; v – кинематический коэффициент вязкости воздуха; D – коэффициент диффузии водяных паров в воздухе. Уравнения (1) и (2) применимы в диапазоне чисел Рейнольдса 1≤Re≤40 и Прандтля 0,6≤Pr≤0,8.

Опытные данные для слоев малой высоты были использованы для получения зависимости давления паров воды над порошком полиэтилена от влажности и температуры материала:

$$P_{\rm H} = \psi(U) \cdot P_{\rm H}(t)$$
(3)

Давление насыщенных паров воды $P_{H}(t)$ при температуре t, рассчитывается по формуле [2]:

$$P_{_{\rm H}} = 617 \cdot e^{\left(\frac{17.25t}{t+238}\right)}$$
(4)

Поправочный коэффициент $\psi(U)$, учитывающий зависимость давления паров от влагосодержания материала, рассчитывается по формуле (5).

$$\psi(U) = \zeta_0 \cdot \left| e^{\zeta_1 \cdot (1+\zeta_0) \cdot U} - 1 \right| / \left| 1 + \zeta_0 \cdot e^{\zeta_1 \cdot (1+\zeta_0) \cdot U} \right|, (5)$$
где $\zeta_0 = 12, \zeta_1 = 19.$ Значения коэффициентов

ζ₀, ζ₁ получены путем решения обратной задачи. При пропускании потока сушильного

агента через слой неподвижного зернистого материала процесс сушки протекает в нестационарном режиме. Математическое описание включает следующие уравнения.

Баланс по влаге для твердой фазы:

$$\rho_{\mathrm{T}} \cdot \frac{\partial U(z,\tau)}{\partial \tau} = -\beta_{\mathrm{p}} \cdot f_{\mathrm{y}\mathrm{g}} \cdot (P_{\mathrm{\Pi}} - P_{\mathrm{\Gamma}}), \qquad (6)$$

где ρ_{τ} – плотность материала; U – влагосодержание порошка; β_p – коэффициент массоотдачи; P_{π} , P_{r} – парциальные давления паров воды над поверхностью материала и в газовой фазе; f_{ya} – удельная поверхность материала; τ – время.

Тепловой баланс для твердой фазы:

 \mathcal{C}_{T}

$$\cdot \rho_{\mathrm{T}} \cdot dt(z,\tau) / d\tau = \alpha \cdot f_{\mathrm{y}\mathrm{g}} \cdot [t_{\mathrm{r}}(z,\tau) - t(z,\tau)] - \beta_{p} \cdot f_{\mathrm{y}\mathrm{g}} \cdot (P_{n} - P_{z}) \cdot r_{\mathrm{BH}}$$

$$(7)$$

где c_m – теплоемкость материала; α – коэффициент теплоотдачи; t – температура; t_c – температура газа.

Баланс по влаге для газовой фазы:

$$\varepsilon \cdot \rho_{z} \cdot S \cdot \frac{\partial x (z,\tau)}{\partial \tau} + G_{r} \cdot \frac{\partial x (z,\tau)}{\partial z} = , \quad (8)$$
$$= \beta_{p} \cdot f_{yx} \cdot S \cdot (1-\varepsilon) \cdot (P_{n} - P_{r})$$

где ε – порозность слоя; G_{ε} – расход абсолютно сухого воздуха; x – влагосодержание воздуха; ρ_m – плотность воздуха.

Тепловой баланс по газовой фазе:

$$\varepsilon \cdot \rho_{\Gamma} \cdot S \cdot (c_{2} + c_{en} \cdot x) \cdot \frac{\partial t_{\Gamma}(z,\tau)}{\partial \tau} + G_{2} \cdot (c_{2} + c_{en} \cdot x) \cdot \frac{\partial t_{\Gamma}(z,\tau)}{\partial z} = 0$$

$$= \alpha \cdot f_{y\pi} \cdot S \cdot (1 - \varepsilon) \cdot (t - t_{\Gamma}) - 0$$

$$-(c_{en} \cdot t_{\Gamma} + r_{B\Pi}) \cdot \left[\varepsilon \cdot \rho_{\Gamma} \cdot S \cdot \frac{\partial x (z,\tau)}{\partial \tau} + G_{2} \cdot \frac{\partial x (z,\tau)}{\partial z} \right],$$
(9)

где c_{c} – теплоемкость сухого воздуха; c_{en} – теплоемкость водяного пара; r_{en} – теплота парообразования.

С учетом формулы (7) уравнение (8) примет вид:

$$\varepsilon \cdot \rho_{r} \cdot S \cdot (c_{z} + c_{en} \cdot x) \cdot \frac{\partial t_{r}(z,\tau)}{\partial \tau} + G_{z} \cdot (c_{z} + c_{en} \cdot x) \cdot \frac{\partial t_{r}(z,\tau)}{\partial z} = (10)$$
$$= \alpha \cdot f_{yz} \cdot S \cdot (1-\varepsilon) \cdot (t-t_{r}) - (1-\varepsilon) - (1-\varepsilon) \cdot (t-t_{r}) - (1-\varepsilon) - (1-$$

 $-(\mathcal{C}_{_{\mathit{B}\!n}}\cdot \mathfrak{t}_{_{\Gamma}}+r_{_{\!\!\mathrm{B}\!\Pi}})\cdot\beta_{_{p}}\cdot f_{_{\!\mathrm{Y}\!\!\mathrm{J}}}\cdot S\cdot(1-\varepsilon)\cdot(P_{_{n}}-P_{_{\!\!\Gamma}}),$

где *S* – площадь поперечного сечения аппарата. Краевые условия для полученной системы уравнений принимались следующие:

 $U(z,0)=U_{H}, t(z,0)=t_{H}, x_{r}(0,\tau)=x_{rH}, t_{r}(0,\tau)=t_{rH}$ (11)

Дополняющими являются соотношения для расчета коэффициентов тепло- и массоотдачи, парциального давления водяных паров над поверхностью материала и в газовой фазе.

Система уравнений математического описания решалась методом конечных разностей. Для вывода конечно-разностных аналогов уравнений (6) – (8), (10) использовался метод баланса, позволяющий получить консервативные конечноразностные схемы. Рабочая область аппарата разбивалась на N слоев высотой ΔZ , по временной координате вводился шаг $\Delta \tau$.

Полученные расчетные формулы приведены ниже.

$$U_{n} = U_{n}^{*} - f_{y_{\pi}}\beta_{p}(P_{\pi,n} - P_{\Gamma,n})\Delta\tau/\rho_{T}, \quad (12)$$

$$t_n = t_n^* - f_{y_{\mathcal{I}}} \alpha(t_{\Gamma,n}^* - t_n) \Delta \tau / (c_{\Gamma} \rho_{\Gamma}), \quad (13)$$

$$\frac{x_n = [\kappa_1 x_{n-1} + x_n + \kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_2 + \kappa_1 + \kappa_2 + \kappa_2 + \kappa_2 + \kappa_1 + \kappa_2 +$$

$$t_{2,n} = (a_1 t_{r,n} + a_3 t_{2,n-1} + a_1 t_{2,n-1} + a_2 t_{2,n-1} + a_2$$

$$a_4 \iota_n - u_5 \iota_{en} / (u_1 + u_2 + u_4 + u_5 c_{en}),$$

$$a_1 = \epsilon \rho_{\Gamma} S(c_{\Gamma} + c_{B\Pi} x_{\Pi}) / \Delta \tau$$
(16)

$$a_2 = G \left(c + c + x \right) / Az$$

$$a_3 = G_{\Gamma}(c_{\Gamma} + c_{B\Pi}x_{n-1})/\Delta z \qquad (18)$$

$$a_4 = \alpha f_{y_{\text{J}}} S(1-\varepsilon) \tag{10}$$

$$s = \beta_n f_{\text{exc}} S(1-\varepsilon)(P_n - P_n)$$
(19)

$$a_{5} - p_{p} r_{yd} S(1-\varepsilon)(1-1-\tau_{p}), \qquad (20)$$

$$n = 1..N, \quad x_0 = x_H, \quad t_{\Gamma,0} = t_H$$
 (21)

В этих выражениях U_n , t_n влажность и температура материала в n-ом слое, x_n , $t_{r,n}$ – влагосодержание и температура сушильного агента на выходе из n-го слоя в момент времени $\tau + \Delta \tau$; U_n^* , t_n^* , $x_n^*, t_{r,n}^*$ – те же параметры в момент времени τ .

Предложенная математическая модель отражает наиболее важные особенности моделируемого процесса и позволяет расчетным путем прогнозировать его рациональные параметры.



Рис. 2. Изменение влагосодержания материала по высоте слоя. Время, мин: 1 - 7; 2 - 14; 3 - 21; 4 - 28; 5 - 32 Fig. 2. The moisture content change of a material on the bed height. Time, min: 1 - 7; 2 - 14; 3 - 21; 4 - 28; 5 - 32

Алгоритм расчета реализован средствами пакета Mathcad. На рис. 2 приведены профили влагосодержания материала по высоте слоя в различные моменты времени, иллюстрирующие продвижение фронта испарения. Расчеты проведены для слоя полимерного порошка высотой 0,05 м.

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра процессов и аппаратов химической технологии

Протяженность зоны интенсивного тепломассообмена соответствует приблизительно 0,2 общей высоты слоя материала. Ниже этой зоны расположен слой сухого материала, прогретого почти до температуры сушильного агента, выше – слой влажного материала.

Проверка адекватности модели проводилась по значениям среднеобъемного содержания влаги в слое материала. На рис. 3 приведены результаты расчетов при двух температурах сушильного агента – сплошные линии и опытные данные – точки.



Рис. 3. Кривые сушки. Температура сушильного агента, °C: 1 – 60, 2 – 90

Fig. 3. Drying curves. Temperature of drying agent, °C: 1 - 60, 2 - 90

Сопоставление опытных и расчетных данных для слоя порошка толщиной 0,05 м показало их хорошее соответствие, что позволяет рекомендовать составленную математическую модель для прогнозирования длительности процесса сушки полимерного порошка в режиме фильтрующего слоя.

ЛИТЕРАТУРА

- Евсеев О.В., Липин А.Г. // Изв. вузов. Химия и химич. технол. 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 128-129; Yevseev O.V., A.G. Lihin A.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 9. P. 128-129 (in Russian).
- Фролов В.Ф. Моделирование сушки дисперсных материалов. Л.: Химия. 1987. 208 с.;
 Frolov V.F. Modeling of dispersible materials drying. L.: Khimiya. 1987. 208 p. (in Russian).

Т.П. Соколова, Р.И. Рот, В.Ю. Прокофьев, Н.Е. Гордина

СИНТЕЗ АЛЮМИНАТОВ КАЛИЯ В ПРОЦЕССЕ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НОСИТЕЛЕЙ КАТАЛИЗАТОРОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПРОЦЕССОВ

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

Исследовано влияние соотношения исходных компонентов Al₂O₃ и KOH, а также способа измельчения (раздельное или совместное) на образование алюминатов калия. Установлено, что до прокаливания количество полученных фаз зависит только от способа измельчения, а после термальной обработки наблюдается четкая зависимость: чем больше в исходной шихте KOH, тем больше в составе алюминатов калия.

Ключевые слова: оксид алюминия, алюминат калия, механохимический синтез

В настоящее время конверсия метана является основным промышленным методом получения водорода и технологических газов для синтеза аммиака, спиртов и других продуктов [1]. В качестве катализаторов конверсии используют никель, нанесенный на пористый носитель. Катализаторы паровой конверсии метана работают в исключительно жестких условиях: температура 800-1000°С, давление 2-5 МПа, окислительная среда (H₂O, CO). Помимо высокой активности, катализаторы должны обладать необходимой механической прочностью и термостойкостью, устойчивостью структуры в рабочих условиях, иметь высокую селективностью, подавляя такую побочную реакцию, как углеобразование [1]. В работе [2] было показано, что присутствие в носителе катализатора алюминатов калия позволило повысить скорость и селективность процесса [3].

Таким образом, целью работы было исследование влияния соотношения исходных компонентов, а также раздельного и совместного измельчения на образование алюминатов калия.

Для приготовления носителя никелевого катализатора в качестве сырья использовались оксид алюминия, полученный прокаливанием гидроксида алюминия при температуре 700°С, и твердый гидроксид калия.

Молярное соотношение K₂O:Al₂O₃ в смесях составляло: 2:1; 1:1; 0,5:1. Для измельчения

использовалась ролико-кольцевая вибромельница VM-4 (частота колебаний 930 мин⁻¹), время измельчения составляло 45 минут. После формования гранулы сушили при температуре 90-100°С в течение 4 ч, а затем прокаливали при температуре 1100°С в течение 2 ч.

Фазовый состав образцов представлен в таблице. Установлено, что в составе образцов, полученных при раздельном измельчении, присутствует большое количество непрореагировавших оксида алюминия и гидроксида калия. В образцах, полученных с использованием совместного измельчения, образуются новые соединения – трикалийалюминат и гидроалюминат калия.

После прокаливания образцов наблюдается определенная зависимость состава смеси от соотношения исходных веществ: чем больше в исходной шихте КОН, тем больше в составе алюминатов калия. В образцах с молярным соотношением K₂O:Al₂O₃ = 1:1 образовалась фаза моноалюмината калия, непрореагировавшего оксида алюминия в образцах относительно мало. При соотношении $K_2O:Al_2O_3 = 0,5:1$ после раздельного измельчения и прокаливания, наоборот, в составе больше непрореагировавших веществ, чем алюминатов калия, а при совместном измельчении указанные соединения находятся практически в одинаковом соотношении. При K₂O:Al₂O₃=2:1, кроме образовавшегося K₂Al₂O₄, обнаружена фаза - трикалийалюминат К₃AlO₃.

Таблица

Фазовый состав системы КОН:Al₂O₃ в зависимости от состава и способа обработки (порядок фаз соответствует их количеству в образце)

Table. Phase composition of KOH: Al_2O_3 system depending on composition and treatment method (order of the phases corresponds its quantity in a sample)

	1	1	1		1 /
Раздельное измельчение			Совмес	тное измел	ьчение
$K_2O:Al_2O_3$	K ₂ O:Al ₂ O ₃				
2:1	1:1	0,5:1	2:1	1:1	0,5:1
После измельчения					
Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	Al_2O_3	K ₃ AlO ₃	K ₃ AlO ₃
K ₃ AlO ₃	K ₃ AlO ₃	K ₃ AlO ₃	K ₃ AlO ₃	Al_2O_3	Al_2O_3
После измельчения и прокаливания					
$K_2Al_2O_4$	K ₂ Al ₂ O ₄	Al ₂ O ₂	$K_2Al_2O_4$	K2Al2O4	K2Al2O4
K_3AIO_3	Al_2O_3	$K_2Al_2O_4$	K_3AIO_3	Al_2O_3	Al_2O_3
Al_2O_3	205	2 2 - 4	Al_2O_3	2 - 5	205

Таким образом, на основании представленных данных можно предложить следующие суммарные уравнения химических реакций:

при механоактивации в вибромельнице:

 $Al_2O_3 + 6KOH = 2K_3AlO_3 + 3H_2O;$ $Al_2O_3 + 2KOH = K_2Al_2O_4 \cdot 3H_2O;$

при последующей термической обработке:

 $Al_2O_3 + 6KOH = 2K_3AlO_3 + 3H_2O;$

 $Al_2O_3 + 2KOH = K_2Al_2O_4 + 3H_2O_2$

Так же было выяснено, что от молярного соотношения зависит только количество вновь образовавшихся фаз. После прокаливания, как при раздельном, так и при совместном измельчении, наблюдается четкая зависимость состава смеси от молярного соотношения исходных веществ: чем больше в исходной смеси гидроксида калия, тем больше в составе алюмината калия.

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра технологии неорганических веществ

ЛИТЕРАТУРА

- Справочник азотчика. / Под ред. Е.Я. Мельникова. М.: Химия. Т. I. 1986. 512 с.; Reference book of azotchika. / Ed. E.Ya. Melnikov. М.: Kmimia. V. I. 1986. 512 p. (in Russian).
- Прокофьев В.Ю., Кузнецов В.В., Грудцин С.М., Калашникова М.Г. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82. Вып. 3. С. 462-466;
 Prokofiev V.Y., Kuznetsov V.V., Grudtsin S.M., Kalashnikova M.G. // Rus. J. Appl. Chem. 2009. V. 82. N 3.
- Р. 456-460.
 3. Лещев Н.В., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 81-83;

Leshchev N.V., Prokofiev V.Yu., Gordina N.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 11. P. 81-83 (in Russian).

T 57 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Кузьменко Н.Я., Кузьменко А.Н.	
Метод расчета усредненной суммарной формулы продуктов гидролитической этерификации	
алкил-, арилтрихлор- и тетрахлорсиланов	3
Осипова Г.В., Петров О.А., Майзлиш В.Е., Мартынюк Т.А.	
Кислотные свойства тетра-4-(сульфанил-4'-[N,N-дибутилбензамид])фталоцианина	7
Филимонов Д.А., Базанов М.И., Юдина Т.Ф., Ершова Т.В., Щенников Д.В.	
Электрохимические исследования терморасширенного графита в щелочной среде	10
Морозов Л.Н., Котова К.Е., Смирнов А.И., Уменушкина С.И.	
Дегидрирование метанола до формальдегида на нанесенных катализаторах ZnO·CuO·K ₂ O/SiO ₂	13
Твардовский А.В., Набиулин В.В., Фомкин А.А.	
Кинетика адсорбционной деформации гранулированного углеродного микропористого адсорбента	
при адсорбции углеводородов из потока газа-носителя	17
Велиев М.Г., Мустафаев С.А., Мамедова Н.А., Шахмамедова А.Г., Ниязова Н.К.	
Синтез предельных и непредельных эфиров нефтяных нафтеновых кислот и изучение их свойств	19
Дорожко Е.В., Кривощеков С.В., Юсубов М.С., Гурьев А.М., Басова Е.В.	
Осадительное выделение кислого полисахарида из полисахаридного комплекса аира болотного	25
Кочетова Л.Б., Клюев М.В.	
Квантово-химическое моделирование механизма восстановительного ацилирования 2,6-	• •
диметилнитробензола	29
Симонова Т.Н., Федотов А.Н., Дубровина В.А., Мусаева М.В., Портнянский В.Ю.	
Селективная экстракция тиоцианатных комплексов металлов с применением двухфазных водных	22
	32
Гусев В.Ю., Горбунов А.А.	20
Устойчивость а-диалкиламинокетонов к окислению кислородом воздуха	39
Ефремов Е.В., Филиппов Д.В., Шаронов Н.Ю.	
Кинетика жидкофазного гидрирования малеиновой кислоты и 4-нитротолуола на скелетном никеле	40
и нанесенных палладиевых катализаторах	42
Кочергина Л.А., Лыткин А.И., Крутова О.Н., Чернов А.С.	
Стандартные энтальний образования D,L-тринтофана и продуктов его диссоциации в водных	16
	40
Хаширова С.Ю., Жанситов А.А., Цурова А.Г., Султыгова З.А., Пахомов С.И., Лигидов М.А. Изананования таринизации усредствии уситистичности в услужищите социйницирование с соринатом и	
исследование термических характеристик монтмориллонита, модифицированного акрилатом и	40
мотакрилатом гуанидина Патрара Н.П. Тарасар Н.А. Ушмарии Н.Ф. Разникар М.С. Калтиор Н.И.	49
потрова п.п., гарасов п.л., у шмарин п.Ф., гозников ил.С., кольцов п.н. Исследование владная комбананий антипиренов на канетаку горения резици на основе буталиен	
носледование влилии кононпации аптиниренов на кинстику горения резины на основе бутадиен-	52

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ, теоретические основы)

Хелевина О.Г., Малясова А.С., Ишуткина М.В.	
Структурирование олигодиметилсилоксандиолов полибутилтитанатом	56
Булгакова С.А., Жукова О.В.	
Получение модифицированного поли- <i>трет</i> -бутилметакрилата для использования в качестве	
носителя противоопухолевых лекарственных веществ	60

Запорников В.А., Осипчик В.С., Редькина А.А.	
Влияние модифицирующих добавок на технологичность и физико-механические свойства	
поликарбоната	65
Кривонос О.И., Носенко В.Н., Плаксин Г.В.	
Состав и свойства кембрийских горючих сланцев Оленекского бассейна	68
Левашов А.С., Новиков Д.О., Касаткина Т.Б., Горохов Р.В., Буков Н.Н.	
Определение концентрации привитых аминогрупп на поверхности минеральных наполнителей	71
Иванова Т.Е., Поветкин В.В., Исмагилова А.В.	
Электроосаждение и свойства сплавов медь-таллий из трилонатного электролита	74
Бычкова Е.В., Беляева О.А., Панова Л.Г.	
Исследование взаимодействия компонентов огнезамедлительной системы с вискозным волокном	
методом инфракрасной спектроскопии	78
Алексеева О.В., Багровская Н.А., Иванов К.В., Агафонов А.В., Ситникова О.Г., Назаров С.Б.	
Исследование влияния диоксида кремния на процесс перекисного окисления липидов в	
биологической жидкости in vitro	83
Лучинина М.А., Агафонов А.В.	
Влияние молекулярной массы поливинилпирролидона на размерные характеристики	
наностержневой системы диоксида титана, полученной полиольным методом синтеза	87
Литвяк В.В., Бутрим С.М.	
Особенности катионизации 3-хлоро-2-гидроксипропилтриметиламмоний хлоридом тапиокового	
крахмала	90
Демина М.А., Гаркушин И.К., Бехтерева Е.М., Мартынова А.Д.	
Изучение фазовых равновесий в трехкомпонентной системе KCl-KBr-K ₂ CrO ₄	94
Константинов А.А., Миронов В.П., Смирнов Н.Н.	
Применение зонального метода для определения теплофизических характеристик природных	
полимеров	97
Шкурин Ю.М., Липин А.Г., Липин А.А.	
Сушка порошка полиэтилена в режиме фильтрующего слоя	. 101
Соколова Т.П., Рот Р.И., Прокофьев В.Ю., Гордина Н.Е.	
Синтез алюминатов калия в процессе приготовления носителей катализаторов высокотемпе-	
ратурных процессов	. 104

T 57 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

CONTENTS

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid and high-molecular compounds)

Kuzmenko	N.Ya.,	Kuzmenko	A.N.
C-11-4		1 . 6	

Kuzmenko IV. I a., Kuzmenko A.IV.	
Calculation method of average summary formula of hydrolytic etherification products of alkyl-,	
alkyltrichloro- and tetrachlorosilanes	3
Osipova G.V., Petrov O.A., Maiyzlish V.E., Martynyuk T.A.	
Acid properties of tetrakis-4-[sulfonyl-4'-(N,N- dibuthylbenz-amid)]-phthalocyanine	7
Filimonov D.A., Bazanov M.I., Yudina T.F., Ershova T.V., Shchennikov D.V.	
Electrochemical investigations of thermal expanded graphite in alkaline medium	10
Morozov L.N., Kotova K.E., Smirnov A.I., Umenushkina S.I.	
Methanol dehydrogenation to formaldehyde on supported ZnO·CuO·K ₂ O/SiO ₂ catalysts	13
Tvardovskiy A.V., Nabiulin V.V., Fomkin A.A.	
Kinetics of adsorption deformation of granulated microporous carbon adsorbent at adsorption of hydro-	
carbons from flow of carrier gas	17
Veliev M.G., Mustafaev S.A., Mamedova N.A., Shakhmamedova A.G., Niyazova N.K.	
Synthesis of saturated and unsaturated esters of oil naphthene acids and study of its properties	19
Dorozhko E.V., Krivoshchekov S.V., Yusubov M.S., Guriev A.M., Basova E.V.	
Precipitating isolation of acidic polysaccharide from polysaccharide complex of Acorus calamus L	25
Kochetova L.B., Klyuev M.V.	
Quantum chemical simulation of 2,6-dimethylnitrobenzene reductive acylation mechanism	29
Simonova T.N., Fedotov A.N., Dubrovina V.A., Musaeva M.V., Portnyansky V.Yu.	
Selective extraction of thiocyanate complexes of metals using aqueous two-phase systems	32
Gusev V.Yu., Gorbunov A.A.	
Stability of α-dialkylaminoketones to oxydation by air oxygen	39
Efremov E.V., Fillippov D.V., Sharonov N.Yu.	
Kinetics of maleic acid and 4-nitrotoluene liquid-phase hydrogenation on skeleton nickel and	
on supported palladium catalysts	42
Kochergina L.A., Lytkin A.I., Krutova O.N., Chernov A.S.	
Standard enthalpies of formation of d,l- tryptophan and its dissociation products in aqueous solution	46
Khashirova S.Yu., Zhansitov A.A., Tsurova A.T., Sultygova Z.Kh., Pakhomov S.I.,	
Ligidov M.Kh.	
Study of thermal characteristics of montmorillonite modified with acrylate and methacrylate of guanidine	49
Petrova N.P., Tarasov N.A., Ushmarin N.F., Reznikov M.S., Koltsov N.I.	
Investigation of influence of fire retardants combinations on combustion kinetics of rubber on base	
of butadiene-nitrile rubber	52
CHEMICAL TECHNOLOGY	
(inorganic and organic substances	
(morbanic and orbanic proprieto)	

Theoretical fundamentals)

Khelevina O.G., Malyasova A.S., Ishutkina M.V.	
Structurization of oligodimethylsiloxandiols with polybutyltitanate	56
Bulgakova S.A., Zhukova O.V.	
Obtaining modified poly-tert-butyl methacrylate for use as carrier of anticancer drugs	60
Zapornikov V.A., Osipchik V.S., Red'kina A.A.	
Influence of modifying additives on processability and physical-mechanical properties of polycarbonate	65

Krivonos O.I., Nosenko V.N., Plaksin G.V.	
Composition and properties of cambrian pyroshales of Olenek basin	
Levashov A.S., Novikov D.O., Kasatkina T.B., Gorokhov R.V., Bukov N.N.	
Determination of concentration of grafted amino groups on mineral fillers surface71	
Ivanova T.E., Povetkin V.V., Ismagilova A.V.	
Electrodeposition and properties of copper-thallium alloys from trilonate electrolytes	
Bychkova E.V., Belyaeva O.A., Panova L.G.	
Investigation of components interaction of fire-retardant system with viscose fibre by method of infrared	
spectroscopy	
Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A., Ivanov K.V., Agafonov A.V., Sitnikova O.G., Nazarov S.B.	
Study on influence of silicon dioxide on lipid peroxidation in biological fluids in vitro	
Luchinina M.A., Agafonov A.V.	
Influence of polyvinylpyrrolidone molecular mass on dimensional parameters of nano rod system	
of titanium dioxide obtained with polyol method of synthesis	
Litvyak V.V., Butrim S.M.	
Features of cationization of tapioca starch by 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride90	
Dyomina M.A., Garkushin I.K., Bekhtereva E.M., Martynova A.D.	
Study of phase equilibria in KCl-KBr-K2CrO4 ternary system	
Konstantinov A.A., Mironov V.P., Smirnov N.N.	
Application of zonal method for determination of thermalphysic parameters of natural polymers	
Shkurin Yu.M., Lipin A.G., Lipin A.A.	
Drying of polyethylene powder in filter-bed mode101	
Sokolova T.P., Rot R.I., Prokofiev V.Yu., Gordina N.E.	
Ssis yntheof potassium aluminates in process of preparation of catalyst carriers for high temperature	
processes104	

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 57 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2014

ABSTRACTS

N.Ya. KUZMENKO, A.N. KUZMENKO CALCULATION METHOD OF AVERAGE SUMMARY FORMULA OF HYDROLYTIC ETHERIFI-CATION PRODUCTS OF ALKYL-, ALKYLTRICHLORO- AND TETRACHLOROSILANES

The calculation method of average summary formula of hydrolitic etherification products of alkyl-, alkyltrichloro- and tetrachlorosilanes was developed. This method has simplified the use these products for a synthesis of new compounds and the explaination of properties of polymer materials based on these compounds. **Key words:** silanes, hydrolytic etherificathion, average summary formula

G.V. OSIPOVA, O.A. PETROV, V.E. MAIYZLISH, T.A. MARTYNYUK ACID PROPERTIES OF TETRAKIS–4–[SULFONYL-4'-(N,N– DIBUTHYLBENZ-AMID)]-PHTHALOCYANINE

Acid-basic interaction of tetrakis–4–[sulfonyl -4'-(N,N – dibuthylben-zamid)]phthalocyanine with nitrogen contained bases and with dimethylsulfoxide in benzene was studies. Dependence of acid properties of substituted phthalocyanine on base nature was revealed. It was showed that proton transfer complexes of tetrakis–4–[sulfonyl-4'-(N,N–dibuthylben-zamid)]phthalocyanine possess a high kinetic stability in proton acceptor media.

Key words: tetrakis–4–[sulfonyl-4'-(N,N–dibuthylbenzamid)]phthalocyanine, acid-basic interaction, proton transfer complexes, nitrogen containing bases, dimethylsulfoxide, electron absorption spectra

D.A. FILIMONOV, M.I. BAZANOV, T.F. YUDINA, T.V. ERSHOVA, D.V. SHCHENNIKOV ELECTROCHEMICAL INVESTIGATIONS OF THERMAL EXPANDED GRAPHITE IN ALKALINE MEDIUM

The study of the electrochemical and electrocatalytic properties of the thermal expanded graphite (TEG) was carried out by the method of cyclic voltammetry in an alkaline solution. Data of study conditions choice were presented. The estimation of electro catalytic activity was ecomplished for a reaction of molecular oxygen reduction in an alkaline solution. The effective number of electron was determined for given process. Data on a choice of optimal ratios of components of active mass are presented.

Key words: cyclic voltammetry, thermal expanded graphite, alkaline medium

L.N. MOROZOV, K.E. KOTOVA, A.I. SMIRNOV, S.I. UMENUSHKINA METHANOL DEHYDROGENATION TO FORMALDEHYDE ON SUPPORTED ZnO-CuO-K₂O/SiO₂ CATALYSTS

Catalytic properties of the supported model samples containing zinc, copper and potassium oxides were studied for the reaction of methanol dehydrogenation to formaldehyde. Along with the target reaction the number of side ones occurs accompanied by catalyst coking. The composition complication of zinc-containing catalysts by introduction of copper and potassium oxides results in a selectivity enhancement with respect to target product.

Key words: methanol, formaldehyde, heterogeneous catalysis

A.V. TVARDOVSKIY, V.V. NABIULIN, A.A. FOMKIN KINETICS OF ADSORPTION DEFORMATION OF GRANULATED MICROPOROUS CARBON ADSORBENT AT ADSORPTION OF HYDROCARBONS FROM FLOW OF CARRIER GAS

For the first time, the wave sorption striction of micro porous carbon adsorbent AR-V was investigated at adsorption of n-hexane, n-nonane and carbon tetrachloride from the flow of the carrier gas nitrogen at the temperature of 373-473 K.

Key words: adsorption, adsorbent, adsorbents adsorption deformation, dilatometric method of measuring the relative linear adsorption deformation, adsorption deformation kinetics
M.G.VELIEV, S.A. MUSTAFAEV, N.A. MAMEDOVA, A.G. SHAKHMAMEDOVA, N.K. NIYAZOVA SYNTHESIS OF SATURATED AND UNSATURATED ESTERS OF OIL NAPHTHENE ACIDS AND STUDY OF ITS PROPERTIES

The results of systematic researches of synthesis of saturated and unsaturated mono- and bi- esters of oil naphthene acids were presented. The possibility of synthesis of monoesters of oil naphthene acids was shown by interaction of naphtenate of oil naphthene acids (alkaline wastes) with 1,4- butane and 1,4-butindiol at conditions of interphase catalysis in the presence of triethylbenzilammonium chloride with high yield. The received esters of oil naphthene acids were undergone to different chemical conversions with a formation of functional substituted derivatives which possess by antimicrobial and modifying properties.

Key words: naphtene acids, chloroanhydrides, glycidil esters, butanediol, triethylbenzilammonium chloride, oxyrane ring, overvinylation

E.V. DOROZHKO, S.V. KRIVOSHCHEKOV, M.S. YUSUBOV, A.M. GURIEV, E.V. BASOVA PRECIPITATING ISOLATION OF ACIDIC POLYSACCHARIDE FROM POLYSACCHARIDE COMPLEX OF ACORUS CALAMUS L

The scheme of the precipitating isolation of acidic polysaccharide from the Acorus calamus L polysaccharide complex was proposed. According to the proposed scheme the acidic polysaccharide was obtained. Its chemical characteristic was given. Molecular weight distribution was given by exclusion chromatography. The structure of acidic polysaccharide (fraction V) was confirmed by NMR.

Key words: Acorus calamus L polysaccharide complex, exclusion chromatography, molecular weight distribution, acid polysaccharide

L.B. KOCHETOVA, M.V. KLYUEV

QUANTUM CHEMICAL SIMULATION OF 2,6-DIMETHYLNITROBENZENE REDUCTIVE ACYLATION MECHANISM

A quantum chemical simulation of potential energy surface of 2,6-dimethylaniline acylation stage in reaction of 2,6-dimethylnitrobenzene reductive acylation and also of adsorption of reactants on a palladium cluster surface was carried out. The 2,6-dimethylaniline acylation was shown to proceed on consistent bimolecular mechanism. It was established that the catalyst role in the investigated process is to change the frontier orbitals energies of the reactants.

Key words: reductive acylation, reactions mechanisms, quantum chemical simulation

T.N. SIMONOVA, A.N. FEDOTOV, V.A. DUBROVINA, M.V. MUSAEVA, V.Yu. PORTNYANSKY SELECTIVE EXTRACTION OF THIOCYANATE COMPLEXES OF METALS USING AQUEOUS TWO-PHASE SYSTEMS

Regularities of extraction of Pd(II), Ru(III), Cr(III), V(IV), Mo(V), Zn(II) in $(NH_4)_2SO_4 - KSCN - H_2O - C_3H_7OH$ (PEG) aqueous two-phase system and regularities of extraction of Sc(III), Zr(IV), Hf(IV) in NaNO₃ - KSCN - H₂O - C₃H₇OH (PEG) aqueous two-phase system were investigated. The composition of extractable compounds and mechanism of extraction were studied by methods of IR-spectroscopy, MNR ¹H-spectroscopy, spectrophotometry, equilibriums shift, chemical analysis. Methods of selective extraction, separation followed by their determination in water, soils, alloys using spectrophotometry, atomic absorption spectroscopy, chelatometry were proposed.

Key words: extraction, two phase aqueous systems, thiocyanate complexes, spectrophotometry, atomic-absorption spectroscopy, complexonemetry

V.Yu. GUSEV, A.A. GORBUNOV

STABILITY OF A-DIALKYLAMINOKETONES TO OXYDATION BY AIR OXYGEN

 α -Dialkylamines of acetone and acetophenone with C_2H_5 , C_6H_{13} and C_8H_{17} -radicales were synthesised. The acetophenone derivatives were established to be oxidized during one day. Compound with ethylradical is oxidized a little during one day. Its oxidation is accelerated at temperature elevation. Acetone derivatives are more stable. Their oxidation rate at room temperature is essentially lower. α -diethylaminoacetone can be distilled without decomposition. Compounds with hexyl and octyl radicales are oxidized at increasing temperature till 150°C.

Key words: α-dialkylaminoketones, air oxygen oxydation

E.V. EFREMOV, D.V. FILLIPPOV, N.Yu. SHARONOV KINETICS OF MALEIC ACID AND 4-NITROTOLUENE LIQUID-PHASE HYDROGENATION ON SKELETON NICKEL AND ON SUPPORTED PALLADIUM CATALYSTS

The influence of nature, liquid phase composition and kind of catalyst on maleic acid and 4nitrotoluene liquid-phase hydrogenation was studied by a kinetic method. The observed kinetics parameters of investigated reactions were given.

Key words: skeleton nickel, supported palladium catalyst, maleic acid, 4-nitrotoluene, hydrogenetion

L.A. KOCHERGINA, A.I. LYTKIN, O.N. KRUTOVA, A.S. CHERNOV STANDARD ENTHALPIES OF FORMATION OF D,L- TRYPTOPHAN AND ITS DISSOCIATION PRODUCTS IN AQUEOUS SOLUTION

The heat effects of dissolutions of crystalline D,L- tryptophan in aqueous solutions of potassium hydroxide were determined at 298.15K by direct calorimetry. The standard enthalpies of formation of D,L- tryptophan and its products dissociation in a aqueous solution were calculated.

Key words: thermodynamics, solutions, chemistry, calorimeter, amino acids

S.Yu. KHASHIROVA, A.A. ZHANSITOV, A.T. TSUROVA, Z.Kh. SULTYGOVA, S.I. PAKHOMOV, M.Kh. LIGIDOV

STUDY OF THERMAL CHARACTERISTICS OF MONTMORILLONITE MODIFIED WITH ACRYLATE AND METHACRYLATE OF GUANIDINE

The thermal stability of montmorillonite modified with acrylate and methacrylate of guanidine was studied by thermogravimetric analysis. The characteristics of processes of deimmobilization of water and thermal transformations of organoclays of different compositions were determined and compared. The obtained organoclay was shown to have sufficiently high thermal stability which allows using it as filler for thermoplastics.

Key words: guanidine acrylate, guanidine methacrylate, montmorillonite, thermogravimetric analysis

N.P. PETROVA, N.A. TARASOV, N.F. USHMARIN, M.S. REZNIKOV, N.I. KOLTSOV INVESTIGATION OF INFLUENCE OF FIRE RETARDANTS COMBINATIONS ON COMBUSTION KINETICS OF RUBBER ON BASE OF BUTADIENE-NITRILE RUBBER

The kinetic regularities of combustion process of rubber on the base of butadiene-nitrile rubber in depending on the various combinations of flame retardants were investigated. Rate of burning of rubber describes by kinetic equation of zero order. The values of rate constants and activation energy of the combustion process of rubber were determined. It was shown that most often used combination of chloroparaffin HP-1100 with toxic antimony trioxide can be replaced by a more effective non-toxic combination HP-1100 + barium borate + aluminum hydroxide.

Key words: rubber, butadiene-nitrile rubber, fire retardants combination, combustion kinetics, rate constants, activation energy

O.G. KHELEVINA, A.S. MALYASOVA, M.V. ISHUTKINA STRUCTURIZATION OF OLIGODIMETHYLSILOXANDIOLS WITH POLYBUTYLTITANATE

The structurization kinetics of oligodimethylsiloxandiols, liquid siloxane rubbers, with polybutyltitanate was studied. The effective rate constants and activation energies of structurization were calculated at temperatures of 130, 140, 150 μ 160[°]C. The influence of catalyst, Sn-phthalocyanine, on the structurization by polybutyltitanate of liquid siloxane rubbers was studied as well as on properties of protective materials with covers on the base of oligodimethyloxanediols vulcanized with polybutyltitanate and tetrabutoxytitanium.

Key words: polybuthyltitanate, structurization, oligodimethylsiloxanediol

S.A. BULGAKOVA, O.V. ZHUKOVA OBTAINING MODIFIED POLY-TERT-BUTYL METHACRYLATE FOR USE AS CARRIER OF ANTICANCER DRUGS

The kinetics of the polymerization of tert-butyl methacrylate was studied in the presence of thioglycolic acid as a chain transfer agent. The conditions for obtaining the polymer carrier with the most optimum characteristics for the biocompatible polymer were determined: $M_n = 12400$ and $M_w/M_n = 1.35$. The kinetics of the reaction of acid hydrolysis of poly (tert-butylmethacrylate) was studied. The activation energy of the reaction was 9.34 kJ / mol. Modification of poly (tert-butyl) with folic acid was carried out and its conjugate with doxorubicin was obtained.

Key words: radical polymerization, thioglycolic acid, tert-butyl methacrylate modification, carbodiimide method, doxorubicin polymer carrier

V.A. ZAPORNIKOV, V.S. OSIPCHIK, A.A. RED'KINA INFLUENCE OF MODIFYING ADDITIVES ON PROCESSABILITY AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF POLYCARBONATE

The paper presents results of research on modification of the recycled and initial polycarbonate to improve technological and strength properties. The effect of modifiers, glass microspheres and thermoplastic elastomer was studied.

Key words: polycarbonate, glass microspheres, thermoplastic elastomer, structure, properties

O.I. KRIVONOS, V.N. NOSENKO, G.V. PLAKSIN

COMPOSITION AND PROPERTIES OF CAMBRIAN PYROSHALES OF OLENEK BASIN

Data on the composition and physico-chemical properties of the Cambrian pyroshale of Olenekskoe deposit were obtained with various instrumental methods. Thermal activity of shales kerogen was estimated. The yields of thermolysis products were determined.

Key words: pyroshales, chemical composition, kerogen thermolysis

A.S. LEVASHOV, D.O. NOVIKOV, T.B. KASATKINA, R.V. GOROKHOV, N.N. BUKOV DETERMINATION OF CONCENTRATION OF GRAFTED AMINO GROUPS ON MINERAL FILLERS SURFACE

Chemical modification of mineral fillers is one of the most perspective ways to create new composite materials. For monitoring and controling the mechanism of the modification it is necessary to analyze the content of the grafted groups on the surfaces of fillers. In this paper the method was proposed for analyzing an amount of amino groups on the surface of alumosilicate fillers that avoids the difficulties appearing at the study of insoluble mineral fillers.

Key words: modified mineral filler, functional groups concentration, aminopropyltrialkoxysilane, grafted amino groups

T.E. IVANOVA, V.V. POVETKIN, A.V. ISMAGILOVA ELECTRODEPOSITION AND PROPERTIES OF COPPER-THALLIUM ALLOYS FROM TRILONATE ELECTROLYTES

The conditions of copper-thallium alloys electrodeposition from trilonate electrolyts were investigated. Electrochemical doping of copper by thallium studied by X-ray diffraction and transmission electron microscopy methods was shown to result in a formation of oversaturated solid solutions, disintegrating its crystal structure and smoothing of surface relief of coatings. The modifying coatings structure hardens their solderability and corrosion resistance in acid media.

Key words: electrodeposition, alloys, covers properties

E.V. BYCHKOVA, O.A. BELYAEVA, L.G. PANOVA INVESTIGATION OF COMPONENTS INTERACTION OF FIRE-RETARDANT SYSTEM WITH VISCOSE FIBRE BY METHOD OF INFRARED SPECTROSCOPY

The interaction of viscose fibre with the components of the fire-retardant system was studied by IR method. The existence of chemical bond of fibre with fire-retardant was shown on the base of some changes detected in infrared spectra of the modified fibres. The existence of the interaction of viscose fibre with fire-retardant were confirmed by enough high values of the coefficient of the sorption interaction of the fibre with components of fire retardant system and the oxygen index of the modified fibres subjected to a wet treatments.

Key words: fire-protection modification, viscose fibre, fire-retardant system, fire-retardant agent, IR spectroscopy

O.V. ALEKSEEVA, N.A. BAGROVSKAYA, K.V. IVANOV, A.V. AGAFONOV, O.G. SITNIKOVA, S.B. NAZAROV STUDY ON INFLUENCE OF SILICON DIOXIDE ON LIPID PEROXIDATION IN BIOLOGICAL

FLUIDS IN VITRO

The structure and textural properties of the mesoporous silica were studied. The effect of silica suspensions on lipids peroxidation of blood serum in vitro was studied with the induced chemiluminescence method. It was shown that silica suspensions posses the ability to show both pro-and anti-oxidant properties.

Key words: silica, sol-gel synthesis, suspension, in vitro, mesoporous structure

M.A. LUCHININA, A.V. AGAFONOV

INFLUENCE OF POLYVINYLPYRROLIDONE MOLECULAR MASS ON DIMENSIONAL PARAMETERS OF NANO ROD SYSTEM OF TITANIUM DIOXIDE OBTAINED WITH POLYOL **METHOD OF SYNTHESIS**

Polyvinylpyrrolidone was shown to bias on the formation rate of nano rods of titanium glycolate at the polyol synthesis. At the increase in molecular mass of inputted polyvinylpyrrolidone a retardation of growth rate of nano rods of titanium glycolate occurs. It can be connected with the increase in polyvinylpyrrolidone solution viscosity in ethylene glycol. The processes of thermal transformations of titanium glycolate to nano rods from titanium oxide of anatase phase were characterized.

Key words: titanium dioxide, titanium glycolate, nano rods, polyvinylpyrrolidone

V.V. LITVYAK, S.M. BUTRIM FEATURES OF CATIONIZATION OF TAPIOCA STARCH BY 3-CHLORO-2-HYDROXYPROPYLTRIMETHYLAMMONIUM CHLORIDE

The reaction kinetics of the reception of cationic ethers of the tapioca starch in a water suspension with the help of 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride was studied in depending on molar ratio of reagents, temperature and concentration of starch suspension. The phase and morphological structures of cationic tapioca starch were studied.

Key words: tapioca starch, cationization, 3-chloro-2-hydroxypropyltrimethylammonium chloride, kinetic curves, X-ray patterns

M.A. DYOMINA, I.K. GARKUSHIN, E.M. BEKHTEREVA, A.D. MARTYNOVA STUDY OF PHASE EOUILIBRIA IN KCI-KBr-K2CrO₄ TERNARY SYSTEM

The ternary system of chloride, bromide and chromate potassium was studied by the differential thermal analysis. In the system phase equilibria were studied and properties of minimum were identified: composition and temperature of melting. The composition of crystallizating phases in the ternary system KCl-KBr-K₂CrO₄ was confirmed by the X-ray diffraction analysis.

Key words: differential thermal analysis, continuous series of solid solutions, phase equilibria

A.A. KONSTANTINOV, V.P. MIRONOV, N.N. SMIRNOV **APPLICATION OF ZONAL METHOD FOR DETERMINATION OF THERMALPHYSIC** PARAMETERS OF NATURAL POLYMERS

The thermalphysic parameters of heat and mass transfer processes were determined at drying the soaked grains with zonal method. These data are necessary for calculation the soaking process of corn.

Key words: heat-mass transfer, grain, soaking

Yu.M. SHKURIN, A.G. LIPIN, A.A. LIPIN **DRYING OF POLYETHYLENE POWDER IN FILTER-BED MODE**

Experimental data of drying kinetic of a polyethylene powder in a filter-bed are presented. The mathematical model allowing predicting rational technological parametres of drying was offered. The comparison of experimental data with results of numerical experiment was accomplished.

Key words: drying, powder, polyethylene, kinetic, filter-bed, mathematical model

T.P. SOKOLOVA, R.I. ROT, V.Yu. PROKOFIEV, N.E. GORDINA SYNTHESIS OF POTASSIUM ALUMINATES IN PROCESS OF PREPARATION OF CATALYST **CARRIERS FOR HIGH TEMPERATURE PROCESSES**

The influence of the Al₂O₃ and KOH ratio in an initial mixture, as well as the influence of grinding method (separate or joint) on the potassium aluminates formation was studied. It was established that quantity of the received phase before calcination depends only on grinding method but after thermal processing a clear relationship is observed; namely the increase in KOH content in the starting mixture results in the increase in an amount of potassium aluminates.

Key words: aluminum oxide, potassium aluminate, mechanochemical synthesis

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений. Серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

3. Экологические проблемы химии и химической технологии.

- 4. Обзорные статьи.
- 5. Краткие сообщения.
- 6. Научные и методические проблемы.

7. Письма в редакцию.

8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены 14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (не более 4, ширина - 8,4 см) и рисунки (ширина – 8 см), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. Поля: верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)

- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДО-ГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian). (см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

<u>Для журнальной статьи</u> должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125; **Martynov M.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- <u>Для книг</u> должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгено-графия полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 р.
- <u>Тезисы докладов и труды конференций</u>: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- <u>Диссертации</u>: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- <u>Авторские свидетельства и патенты</u>: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.

• <u>Депонирование:</u> Например: Мартынов М.М. Название. М. 12с. Деп. в ВИНИТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате MS Word for Windows. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. <u>НЕ ДОПУСКАЕТСЯ</u>: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; <u>формирование рисунка средствами MS Word.</u>

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются <u>только с дистрибутивами</u> <u>редакторов</u>. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.

Рисунки и формулы по ширине не должны превышать 8 см, при этом их шрифт должен соответствовать 10 шрифту MS Word. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать t, мин (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с толщиной линий не менее 0,75 пт.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией

не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: CTJ.isuct.ru