T 58 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 547.341+547.725

Т.В. Левенец*, В.О. Козьминых***, Е.Н. Козьминых**

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ 3-АРИЛГИДРАЗОНО-2,4-ДИОКСОАЛКАНОАТОВ С п-ТОЛУИДИНОМ

(*Оренбургский государственный университет, **Пермский государственный гуманитарно-педагогический университет) e-mail: ltv.2009@yandex.ru, kvonsctu@yahoo.com

Изучено взаимодействие эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот с птолуидином. Обсуждаются особенности строения полученных соединений на основании данных ИК- и ЯМР¹Н спектроскопии.

Ключевые слова: эфиры 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот, п-толуидин, 4-толиламиды 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот, 1-(4-толил)-4-арилдиазо-3,5-дигидрокси-5-метил-2,5-дигидропиррол-2-оны

Известно, что метиловые эфиры 4-арил-3арилгидразоно-2,4-диоксобутановых кислот 1, стабилизированные внутримолекулярной водородной связью (ВВС) между атомом водорода группы *NH* и атомом кислорода α - или γ -карбонильной группы, реагируют с ариламинами по сложноэфирному звену, образуя ариламиды 4арил-3-арилгидразоно-2,4-диоксобутановых кислот 2 (схема 1) [1,2].

Ариламиды ароилпировиноградных кислот (ААПК) **3**, содержащие в положении **3** объемный заместитель (например, дифенилметильную группу), подвергаются циклизации в кипящей уксусной кислоте с образованием 4-замещенных 2,3-дигидропиррол-2,3-дионов **4** (схема 1) [3].

Тенденция к циклизации производных ацилпировиноградных кислот настолько велика, что при взаимодействии, например, их эфиров с ариламинами не всегда удается выделить сами ариламиды, и в результате реакции образуются циклические продукты. В частности, этил-3фенилбензоилпируват 5 с метил- и бензиламином образует 1-метил(бензил)-4,5-дифенил-3,5-дигидрокси-2,5-дигидропиррол-2-он 6 (схема 1). В этой реакции, как и в случае метиловых эфиров 4-арил-3-арилгидразоно-2,4-диоксобутановых кислот 1, во взаимодействие с амином вовлекается сложноэфирная группа. Образование различных продуктов на конечном этапе, вероятно, связано с неустойчивостью образующихся линейных ариламидов 3,4-дифенил-2,4-диоксобутановой кислоты и

быстром переходе в энергетически более выгодные 1-замещенные 4,5-дифенил-3,5-дигидрокси-2,5-дигидропиррол-2-оны [3].





Нами изучено взаимодействие некоторых эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот 7 [4, 5] с *п*-толуидином (схема 2). В результате реакции кроме ожидаемых 4-толиламидов 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот **8а**, **86** нами впервые выделены 4-арилдиазо-3,5дигидрокси-5-метил-1-(4-толил)-2,5-дигидропиррол-2-оны **9а**, **96**. Отметим, что азопроизводные пиррола до наших исследований [5-7] оставались не известными.



Схема 2. Взаимодействие эфиров 3-арилгидразоно-2,4диоксоалкановых кислот 7 с п-толуидином Scheme 2. Reaction of 3-arylhydrazono-2,4-dioxoalkanoates 7 with p-toluidine

Полученные соединения представляют собой красные (8а, 8б) или малинового цвета (9а, 9б) кристаллические вещества, растворимые в обычных органических растворителях и практически не растворимые в воде.

Реакция, вероятно, начинается с присоединения *n*-толуидина по карбонильной группе сложного эфира 7. Затем в результате отрыва протона от амидной группы и элиминирования алкокси-иона интермедиата А образуется ариламид 8 Б, который в результате ряда перегруппировок циклизуется с образованием соединения 9 (схема 3).



Схема 3. Предполагаемый механизм образования соединений 8,9

Scheme 3. The proposed mechanism of compounds 8, 9 formation

Строение синтезированных соединений 8a, 86, 9a, 96 установлено с помощью ИК- и ЯМР ¹Н спектроскопии. Физико-химические характеристики полученных соединений представлены в таблице.

Таблица

Выходы и температуры плавления 4-толиламидов 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот 8а, 8б и 4-арилдиазо-3,5-дигидрокси-5-метил-1-(4-толил)-

2,5-дигидропиррол-2-онов 9а, 9б Table. Constants and physico-chemical characteristics of 3-arylhydrazono-2,4-dioxoalkanoate 4-tolylamides 8a, 8б and 4-aryldiazo-3,5-dihydroxy-5-methyl-1-(4tolyl)-2,5-dihydropyrrol-2-ones 9a, 9б



Синтезированные 4-толиламиды 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот 8а, 8б в растворе дейтерохлороформа существуют в двух изомерных формах – *E*- (71%, 63%) и *Z*- (29%, 37%), что подтверждается дублированием сигналов всех протоносодержащих групп в спектрах ЯМР ¹Н. Так, в спектрах ЯМР ¹Н соединений **8a**, **86** обнаружены синглеты протонов метильной группы в области 2,32-2,42 м.д. и ароматического кольца в области 7,12-7,37 м.д. 4-метилфениламидного звена, а также протоны *NH*-групп амидного и гидразонного фрагментов в области 13,04-15,11 м.д. (рис. 1).



 14
 12
 10
 8
 6
 4
 2 ppm

 Рис. 1. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃/ TMC) соединения (86)
 Fig. 1. The NMR ¹H spectrum (δ, ppm, CDCl₃/TMS) of the compound (86)

В ИК спектрах соединений **8a**, **86** присутствуют слабые полосы поглощения кетонных и амидной карбонильных групп (1634-1696 см⁻¹ и 1715-1728 см⁻¹, соответственно), а также амидной группы *NH* при 3240 см⁻¹. Низкие частоты колебания карбонильных групп обусловлены их участием в образовании BBC по типу *H*-хелата с *NH*группами гидразонного фрагмента.

В спектрах ЯМР ¹Н соединений **9a**, **96**, записаных в растворе CDCl₃, имеются сигналы *OH*протонов при 4,44-4,58 м.д. и 5,10-5,22 м.д. (рис. 2) Дублетные сигналы гидроксильных протонов указывают на их связь со вторичными атомами углерода [8], что согласуется с предложенной структурой.



Puc. 2. Спектр ЯМР ¹H (δ, м.д., CDCl₃/ TMC) соединения (9a) Fig. 2. The NMR ¹H spectrum (δ, ppm, CDCl₃/TMS) of the compound (9a)

В спектре ЯМР ¹Н соединения **9**a, записанном в растворе диметилсульфоксида- d_6 (рис. 3), отсутствуют сигналы в области 4-6 м.д., в которой наблюдались обменные протоны *ОН*группы в растворе CDCl₃, что свидетельствует об их значительной ассоциации с растворителем.



Fig. 3. The NMR ¹H spectrum (δ , ppm, DMSO/TMS) of the compound (9a)

В ИК спектре соединений **9a**, **9б** отмечены полосы поглощения, связанные с колебаниями *ОН*-связей, при 3650 см⁻¹ и 3404 см⁻¹, смещение последней в сторону меньших частот указывает на образование водородной связи.

Таким образом, в результате реакции эфиров 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот 7 с *п*-толуидином нами получены новые 4-толиламиды 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот **8а**, **86**, а также впервые выделены циклические продукты – 4-арилдиазо-3,5-дигидрокси-5метил-1-(4-толил)-2,5-дигидропиррол-2-оны **9а**, **96**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры полученных соединений записаны на спектрофотометре «Инфралюм ФТ-02» в пасте твердого вещества в вазелиновом масле. Спектры ЯМР ¹Н получены на приборе «MERCURY plus-300» (300,05 МГц) в CDCl₃, ДМСО- d_6 , внутренний стандарт – ТМС. Протекание реакций контролируют, а индивидуальность полученных веществ подтверждают методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254 в системе бензол – диэтиловый эфир – гексан, 1:2:3, хроматограммы проявляют парами йода. Исходные реактивы перед использованием очищают перегонкой.

Синтез 4-толиламидов 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот 8а, 8б и 4-арилдиазо-3,5-дигидрокси-5-метил-1-(4-толил)-2,5-дигидропиррол-2-онов 9а, 9б. Общая методика. К раствору 1 ммоль эфиров 3-арилгидразоно-2,4диоксоалкановых кислот 7 в 15 мл метанола добавляют 1 ммоль (0,10 г) *п*-толуидина, кипятят 30 мин. Выдерживают при комнатной температуре в течение суток до выпадения осадка. Осадок отфильтровывают и перекристаллизовывают из метанола. Получают 4-толиламиды 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалкановых кислот 8а, 8б и 4-арилдиазо-3,5-дигидрокси-5-метил-1-(4-метил)фенил-2,5-дигидропиррол-2-оны 9а, 9б, представляющие собой мелкокристаллические вещества кирпичнокрасного или малинового цвета.

4-Толиламид 3-(4-толил)гидразоно-2,4диоксогексановой кислоты **8а.** Выход: 48%, т. пл. 156-158 °С. Найдено, %: С 59,69; Н 4,69; N 14,68. С₁₉Н₁₈N₄O₅. Вычислено, %: С 59,68; Н 4,71; N 14,66. *М* 382. ИК спектр, v, см⁻¹ (ваз. масло): 3630 v_{NHгидраз}, 3240 v_{NHамидн}, 1715 v_{C=0}, 1696 v_{C=0}, 1634 v_{C=0}, 1596, 1538, 1511 v_{CH} + v_{C=N}, 1334 (NO₂), 1256, 1215, 1108 $\delta_{пл.CH}$. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (*J*, Гц), (CDCl₃): 0,73 т (3H, <u>CH₃CH₂</u>, *J* 7,2, *Z*), 0,81 т (3H, <u>CH₃CH₂</u>, *J* 7,2, *E*), 2,38 с (3H, CH₃, *Z*, 29%), 2,42 с (3H, CH₃, *E*, 71%), 5,22 кв (2H, CH₃<u>CH₂</u>, *J* 7,2, *E*), 5,72 кв (2H, CH₃<u>CH₂</u>, *J* 7,2, *Z*), 7,12–7,24 + 7,26–7,37 м (8H, C₆H₄ в 4-CH₃C₆H₄, *E* + *Z*), 7,44 д (2H, C₆H₄ в 4-NO₂C₆H₄, *J* 9,3, *E*), 7,51 д (2H, C₆H₄ в 4-NO₂C₆H₄, *J* 9,3, *Z*), 8,27 д(2H, C₆H₄ в 4-NO₂C₆H₄, *J* 9,3, *Z*), 13,04 уш.с. (1H, NH_{амидн}, *E*), 13,27 уш.с. (1H, NH_{амидн}, *Z*), 13,35 уш. с. (1H, NH_{гидраз}, *Z*), 13,58 уш. с. (1H, NH_{гидраз}, *E*).

4-Толиламид 3-(4-нитрофенил)гидразоно-2,4-диоксооктановой кислоты 86. Выход: 52%, т. пл. 142-146 °С. Найдено, %: С 69,66; Н 6,57; N 11,09. С₂₂Н₂₅N₃O₃. Вычислено, %: С 69,65; Н 6,59; N 11,08. *М* 379. ИК спектр, v, см⁻¹ (ваз. масло): 3240 v_{NHамидн}, 1728 v_{C=O}, 1659 v_{C=O}, 1641 $v_{C=0}$, 1590, 1541, 1513 $v_{CH} + v_{C=N}$, 1223, 1206, 1188 $\delta_{\text{пл.СH.}}$ Спектр ЯМР ¹Н, δ , м.д. (*J*, Γ ц), (CDCl₃): 0,91–0,96 м (6Н, <u>CH</u>₃CH₂CH₂CH₂, *E* + *Z*), 1,35– 1,53 м (4H, CH₃CH₂CH₂CH₂, *E* + *Z*), 1,60–1,68 м (4H, CH₃<u>CH</u>₂CH₂CH₂, *E* + *Z*), 2,32 c (3H, CH₃, *Z*, 37%), 2,34 c (3H, CH₃, Z), 2,37 c (3H, CH₃, E, 63%), 2,41 с (3H, CH₃, 7А-(Е)), 2,85-3,47 м (4H, $CH_3CH_2CH_2CH_2$, E + Z), 7,16–7,23 + 7,26–7,36 м (8H, C₆H₄), 13,46 уш.с. (1H, NH_{амидн.}, **Z**), 13,94 уш.с. (1H, NH_{амидн.}, *E*), 14,38 уш. с. (1H, NH_{гилдаз.}, **Z**), 15,11 уш. с. (1Н, NH_{гидраз.}, **E**).

3,5-Дигидрокси-5-метил-4-(4-нитрофенил)диазо-1-(4-толил)-2,5-дигидропиррол-2-он 9a. Выход: 28%, т. пл. 170-172 °С. Найдено, %: С 58,68; H 4,39; N 15,20. С₁₈Н₁₆N₄O₅. Вычислено, %: С 58,69; Н 4,37; N 15,21. *М* 368. ИК спектр, v, см⁻¹ (ваз. масло): 3650 v_{OH}, 3404 v_{OH} (хелат), 1701 v_{C=O}, 1606, 1543, 1508 $v_{CH} + v_{C=N}$, 1338 v_{sNO2} , 1234, 1084 δ_{плоск.СН}, 992, 920. Спектр ЯМР ¹Н, δ, м.д. (*J*, Гц), (CDCl₃): 1,57 с (3H, CH₃), 2,42 с (3H, CH₃), 4,58 д (1Н, ОН, J 2,1), 5,22 д (1Н, ОН, J 2,1), 7,23 д (2Н, С₆Н₄ в 4-СН₃С₆Н₄, *J* 8,1), 7,34 д (2Н, С₆Н₄ в 4-СН₃С₆Н₄, J 8,1), 7,58 д (2Н, С₆Н₄ в 4-NO₂С₆Н₄, J 9,0), 8,31 д (2H, C₆H₄ в 4-NO₂C₆H₄, J 9,0). Спектр ЯМР ¹Н, б, м.д. (*J*, Гц), (ДМСО-*d*₆): 1,60 с (3H, CH₃), 2,40 с (3H, CH₃), 7,32 – 7,41 м (4H, C₆H₄, в 4-СН₃С₆Н₄), 7,82 д (2Н, С₆Н₄ в 4-NO₂С₆Н₄, *J* 9,3), 8,31 д (2H, C₆H₄ в 4-NO₂C₆H₄, *J* 9,3).

3,5-Дигидрокси-5-метил-1-(4-толил)-4-(**4-толил)диазо-2,5-дигидропиррол-2-он 9б.** Выход: 25%, т. пл. 158-160 °С. Найдено, %: С 67,65; Н 5,66; N 12,45. С₁₉Н₁₉N₃O₃. Вычислено, %: С 67,65; Н 5,63; N 12,46. *M* 337. ИК спектр, v, см⁻¹ (ваз. масло): 3665 v_{OH}, 3334 v_{OH} (хелат), 1713 v_{C=O}, 1606, 1538, 1510 v_{CH} + v_{N=N}, 1243, 1215, 1104 $\delta_{пл.CH}$, 940, 882. Спектр ЯМР ¹H, δ , м.д. (*J*, Гц), (CDCl₃): 1,66 с (3H, CH₃), 2,36 с (3H, CH₃ в 4-CH₃C₆H₄), 2,40 с (3H, CH₃ в 4-CH₃C₆H₄), 2,10, 5,10 д (1H, OH, *J* 2,1), 7,19-7,40 м (8H, 2C₆H₄).

ЛИТЕРАТУРА

- Пименова Е.В., Хаматгалеев Р.А., Воронина Э.В., Андрейчиков Ю.С. // Хим.-фарм. журн. 1999. Т. 33. Вып. 8. С. 22-23.;
 Pimenova E.V., Khamatgaleev R.A., Voronina E.V., Andreiychikov Yu.S. // Khim.-Farm. Zhurn. 1999. V. 33. N 8. P. 22-23 (in Russian).
- Пименова Е.В. Взаимодействие ароилпировиноградных кислот и их производных с алифатическими и ароматическими диазосоединениями. Автореф. дис. ... к.х.н. Пермь. Пермск. гос. фарм. институт. 1994. 17 с.;
 Pimenova E.V. Reaction of aroylpyruvic acids and their derivatives with aliphatic and aromatic diazocompounds. Extended abstract of dissertation for candidate degree on chemical sciences. Perm. PSFI. 1994. 17 p. (in Russian)..
- Перевалов С.Г., Бургарт Я.В., Салоутин В.И., Чупахин О.Н. // Усп. химии. 2001. Т. 70. Вып. 11. С. 1039-1058; Perevalov S.G., Burgart Ya.V., Saloutin V.I., Chupakhin O.N. // Usp. khimii. 2001. V. 70. N 11. P. 1039-1058 (in Russian).
- Левенец Т.В., Козьминых В.О., Козьминых Е.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 22-25; Levenets T.V., Kozminykh V.O., Kozminykh E.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 2. P. 22-25 (in Russian).
- Левенец Т.В. Эфиры З-арилгидразоно-4-алкил-2,4диоксобутановых кислот: синтез, строение и свойства. Автореф. дис. ... к.х.н. Ярославль. ЯГТУ. 2013. 21 с.; Levenets T.V. 3-Arylhydrazono-4-alkyl-2,4-dioxobutanates: synthesis, structe and свойства. Extended abstract of dissertation for candidate degree on chemical sciences. Yaroslavl. YaSTU. 2013. 21 p (in Russian).
- Левенец Т.В., Козьминых В.О., Козьминых Е.Н. // Междунар. научн. изд. «Современ. фундамент. и прикладн. исслед.» 2012. Т. 2. Вып. 5. С. 128-131; Levenets T.V., Kozminykh V.O., Kozminykh E.N. // Internat. scientific publ. «Modern fundam. and applied researches». 2012. V. 2. N 5. P. 128-131 (in Russian)
- Левенец Т.В., Козьминых В.О., Виноградов А. Н., Козьминых Е.Н. // Тез. докл. II. Всерос. науч. конф. с междунар. участием, посвящ. 95-летию со дня рождения проф. Н.С. Простакова. Успехи синтеза и комплексообразования. М.: РУДН. 2012. С. 239; Levenets T.V., Kosminykh V.O., Vinogradov A.N., Kozminykh E.N.// Theses of presentations of II All-Russian

scientific conf. with International participation devoted to 95 year from birthday of prof. N.S. Prostakov. Successes of synthesis and complexation. M.: RUDN. 2012. P. 239 (in Russian).

 Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. Спектрометрическая идентификация органических соединений. М.: БИНОМ. Лаборатор. знаний. 2012. 557 с.;
 Silversteyn R., Vebster F., Kiml D. Spectrometric Identification of Organic Compounds. M.: BINOM. Laboratoriya Znaniy. 2012. 557 p (in Russian).

Кафедра химии ОГУ

К.А. Шрейбер, Б.В. Мурашевич, О.С. Лебедь

СИНТЕЗ 1-(4-ГИДРОКСИФЕНИЛ)-3-(4-НИТРОФЕНИЛ)-5-АЛКИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛОВ

(Украинский государственный химико-технологический университет) e-mail: shreyber.kristina@mail.ru

Предлагается новый способ синтеза производных 1,2,4-триазола реакцией хиногенных гидразоноилхлоридов с моноалкиламинами. Указанная реакция протекает в мягких условиях и не требует использования труднодоступных реактивов. Синтезированные соединения представляют значительный интерес для скрининга новых биоактивных соединений. Рассмотрен возможный химизм реакции.

Ключевые слова: хинонимины, триазены, триазолы, циклизация

ВВЕДЕНИЕ

Вещества, имеющие в своем составе 1,2,4триазоловый цикл, проявляют разнообразную биологическую активность и находят широкое применение в фармацевтической и агрохимической промышленности [1-4], поэтому их производные являются перспективными объектами для поиска новых практически важных соединений.

Для синтеза 1,3,5-тризамещенных 1,2,4триазолов (III) была предложена схема, включающая окислительную циклизацию 1,2,4-триазенов (II), полученных по реакции гидразоноилхлоридов (I) с аминами, содержащими в α-положении к аминогруппе метиленовую группировку. В качестве окислителя была использована перекись водорода [5]:



Позднее [6] для осуществления данной реакции в качестве окислителей были предложены: соли хлорноватистой кислоты (NaClO, Ca(ClO)₂), Ag₂CO₃, а также экзотические перрутенат тетрапропиламмония и периодинан Десса-Мартина. Использование таких сильных окислителей вызывает деструкцию чувствительных к окислению заместителей в арильных фрагментах. Так, например, для получения продуктов с 4-гидроксифенильным заместителем необходима защита гидроксильной группы [6].

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2015 том 58 вып. 4

Нами предлагается новый метод синтеза 1-(4-гидроксифенил)-3-(4-нитрофенил)-5-алкил-1,2, 4-триазолов без использования высокоактивных окислителей. Такие соединения интересны тем, что присутствие в их структуре реакционноспособных функциональных групп позволяет использовать их как матрицы для модификации арильных фрагментов, что имеет существенный интерес при поиске новых биологически активных веществ.

Обнаруженная нами реакция 1,8-присоединения хлористого водорода к аренальазинам хинонов (IV) позволяет легко получать гидразоноилхлорид структуры (V) [7]. Этот метод получения гидразоноилхлоридов выгодно отличается от предложенных ранее [6], т.к. не требует низких температур и специфических хлорирующих агентов. При обработке гидразоноилхлорида (V) первичными алкиламинами в нейтральном растворителе (1,2-дихлорэтан, пропанол-2 или бензол) при комнатной температуре с выходом 45-80% образуются триазолы (VI a-d), при этом набольшие выходы наблюдаются при использовании в качестве растворителя бензола:





VI a-d

где VI a) R=H; b) $R=CH_3$; c) $R=C_2H_5$; d) $R=C_3H_7$.

Реакция протекает в течение 24-72 ч без добавления окислителей. Первой стадией процесса, очевидно, является нуклеофильное замещение атома хлора аминогруппой с образованием триазенов (А). Возможность такого процесса показана нами на примере взаимодействия азина (IV) с вторичными алифатическими и ароматическими аминами [8,9]. Триазены (А) окисляются с образованием структуры (Б), существующей, по-видимому, преимущественно в бензоидной форме (В), которая при дальнейшем окислении циклизуется в триазол (Г):



Г

Очевидно, что окислителем в ходе реакции является растворенный кислород воздуха. Подтверждением предложенной схемы реакции служит тот факт, что в деаэрированном растворителе триазолы не образуются. К сожалению, нам не удалось выделить триазены (А или Б). Через 1-2 ч после начала реакции гидразоноилхлорида (V) с аминами методом TCX обнаруживаются новые продукты (предположительно А), которые при попытке выделения образуют триазолы (VI) и смесь неидентифицированных продуктов.

Кроме того, триазолы (VI) могут быть получены и по реакции хиноназинов (IV) с первичными алифатическими аминами [10]. Однако, в этом случае выход триазолов ниже, по-видимому, вследствие протекания конкурирующей реакции 1,4-присоединения аминов по хиноидному циклу [11].

Причиной легкого протекания циклизации является низкий окислительно-восстановительный потенциал (ОВП) образовавшихся амидразонов, способных к окислительно-восстановительным превращениям. Ранее нами было показано, что ОВП системы аренальазин-арилгидразон-4-гидроксифенилгидразина, измеренный в 0,5 М растворе ацетата натрия в уксусной кислоте, находится в области 0,430-0,495 В [12], что ниже, чем у системы гидрохинон-1,4-бензохинон (0,583 В [13]), измеренного в тех же условиях.

Таким образом, нами предложен метод синтеза 1-(4-гидроксифенил)-3-(4-нитрофенил)-5алкил-1,2,4-триазолов из доступных реагентов по реакции гидразоноилхлоридов с первичными алкиламинами при комнатной температуре. Полученные соединения являются перспективными матрицами для синтеза биологически активных продуктов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль хода реакции и индивидуальности получаемых соединений осуществлялся с помощью TCX на пластинах Sorbfil (силикагель ПТСХ-АФ-А, УФ=254). Измерения температуры плавления полученных веществ проводили на приборе ПТП-М. Спектры ЯМР зарегистрированы на радиоспектрометре «Jemini 2000» с рабочей частотой 400 МГц, в ДМСО- d_6 , внутренний стандарт ТМС. Масс-спектры записаны на спектрометре МХ-1321 (70 эВ, прямой ввод).

Исходные соединения (IV, V) синтезированы по методикам, описанным в работах [12,7]. Физико-химические константы и спектроскопические данные этих соединений соответствуют установленным ранее [7].

Методика синтеза триазолов (VI a-d): к раствору (290 мг) 1.0 ммоль гидразоноилхлорида (V) в 75 мл растворителя (1,2-дихлорэтан, пропанол-2, бензол) добавляют около 3.0 ммоль соответствующего алкиламина и выдерживают реакционную смесь при комнатной температуре 48-72 ч. После завершения реакции к реакционной массе добавляют 100 мл 5% водного раствора уксусной кислоты, отделяют органический слой и промывают его 3 порциями воды по 75 мл. После высушивания органического слоя хлоридом кальция, отгоняют растворитель до остаточного объема 5-10 см³, затем продукт очищают на хроматографической колонке с силикагелем (элюент 1,2дихлорэтан: пропанол-2 (10:1) по объему).

1-(4-Гидроксифенил)-3-(4-нитрофенил)-1,2,4-триазол (VI а), коричневые кристаллы, $T_{пл.} = = 135-137$ °C. $C_{14}H_{10}N_4O_3$. Спектр ЯМР ¹H(CDCl₃): δ , м.д., (J, Гц): 8.38-8.26 (4H, д.д., J=8.7, 4-NO₂- C_6H_4 -); 7.92 (2H, д., J=8.7, 4-HO- C_6H_4 -); 7.60 (1H, д., J=8.7, 4-HO- C_6H_4 -); 7.00 (1H, д., J=8.7, 4-HO- C_6H_4 -); 3.06 (2H, уш.с, N-CH=N). MS (DI): m/z, (%) 282 (M+, 100), 107 (81), 79 (20), 52 (20). Выход: 60% (1,2- дихлорэтан), 80% (бензол), 70% (пропанол-2).

1-(4-Гидроксифенил)-3-(4-нитрофенил)-5-метил-1,2,4-триазол (VI b), светло-коричневые кристаллы, $T_{n\pi} \ge$ или 250 °С. С₁₅H₁₂N₄O₃. Спектр ЯМР ¹Н: δ, м.д. (Ј, Гц): 8.45-8.15 (4H, д.д. J=8.8, 4-NO₂-C₆H₄-), 7.45 (2H, д, J=8.8, 4-HO-C₆H₄-), 6.95 (2H, д, J=8.8, 4-HO-C₆H₄-), 3.38 (3H, с, -CH₃). MS (DI): m/z, (%) 296 (M+, 5), 107 (60), 65 (28), 52 (100). Выход: 48%(1,2- дихлорэтан), 65% (бензол), 41% (пропанол-2).

1-(4-Гидроксифенил)-3-(4-нитрофенил)-5-этил-1,2,4-триазол (VI с), С₁₆Н₁₄N₄O₃. Т_{пл} и спектр ЯМР ¹Н, соответствует данным, приведенным в [10]. Выход: 56% (1,2- дихлорэтан), 74% (бензол), 68% (пропанол-2).

1-(4-Гидроксифенил)-3-(4-нитрофенил)-5-пропил-1,2,4-триазол (VI d), светло коричневые кристаллы. Т_{пл}=146-148 °С. С₁₇Н₁₆N₄O₃. Спектр ЯМР ¹Н: δ, м.д. (J, Гц): 8.35-8.29 (4H, д.д. J=8.8, 4-NO₂-C₆H₄-), 7.37 (2H, д. J=8.6, 4-HO-C₆H₄-), 6.96 (2H, д. J=8.6, 4-HO-C₆H₄-), 2.77-2.71 (2H, т. -CH₂-), 1.77-1.65 (2H, м. -CH₂-), 0.95-0.85 (3H, т. -CH₃). MS (DI): m/z, (%) 324 (M+, 30), 296 (23), 150 (40), 107 (100). Выход: 50% (1,2-дихлорэтан), 80% (бензол), 60% (пропанол-2).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Bektas H., Karaali N. // Moleculec. 2010. N 15. P. 2427-2438.
- Farghalya A., De Clercq E. // ARKIVOC. 2006. N 10. P. 137-151.
- Lange J., Tondec H. // Pol J. Pharmacol. Pharm. 1975. N 27. P. 203-209.
- 4. **Mali R.K., Comani R.R.** // Int. J. of ChemTech Recearch. 2009. V. 1. N 2. P. 168-173.
- 5. Buzykin B.I., Bredikhina Z.A. // Synthesis. 1993. N 1. P. 59–61.
- 6. Paulvannan K. // Tetrahedron. 2001. V. 57. P. 9677-9682.
- Мурашевич Б.В., Бурмистров К.С., Торопин Н.В. // ЖОрХ. 2011. Т. 47 Вып.1. С.140;
 Murashevich B.V., Burmistrov K.S., Toropin N.V. // Zhurn. Org. Khim. 2011. V. 47. N 1. P. 140 (in Russian).
- Мурашевич Б.В., Бурмистров К.С., Торопин Н.В. // ЖОрХ. 2013. Т. 49. Вып. 10. С. 1488-1491; Murashevich B.V., Burmistrov K.S., Toropin N.V. // Zhurn. Org. Khim. 2013. V. 49. N 10. P. 1488-1491 (in Russian).
- Мурашевич Б.В., Бурмистров К.С., Торопин Н.В. // Вопр. химии и хим. технол. 2011. Вып. 1. С. 14–18; Murashevich B.V., Burmistrov K.S., Toropin N.V. // Vopr. khimii i khim. tekhnol. 2011. N 1. P. 14–18 (in Russian).
- Мурашевич Б.В., Шрейбер К.А., Торопин Н.В., Бурмистров К.С. // ЖОрХ. 2014. Т. 50. Вып. 3. С. 460; Murashevich B.V., Shreyber К.А., Toropin N.V., Burmistrov K.S. // Zhurn.Org.Khim. 2014. V. 50 N 3. P. 460 (in Russian).
- Титов Е.А., Бурмистров С.И., Подобуев Г.А. // ЖОрХ. 1972. Т. 8. Вып. 4. С. 821-825;
 Titov E.A., Burmistrov S.I., Podobuyev G.A. // Zhurn. Org. Khim. 1972. V. 8. N 4. P. 821-825 (in Russian).
- Бурмистров К.С., Торопин Н.В., Бурмистров С.И. // Укр. хим. ж. 1992. Т. 58. Вып. 7. С. 575-577;
 Burmistrov K.S., Toropin N.V., Burmistrov S.I. // Ukr. khim. zh. 1992. V. 58. N 7. P. 575-577 (in Russian).
- Бурмистров С.И., Бурмистров К.С., Малиновский М.С. // ЖОрХ. 1976. Т. 12 Вып. 10. С. 2193-2196.
 Burmistrov S.I., Burmistrov K.S., Malinovskiy M.S. // Zhurn. Org. Khim. 1976. V. 12. N 10. P. 2193-2196 (in Russian).

Кафедра технологии органических веществ и фармацевтических препаратов

ТЕМПЕРАТУРЫ КИПЕНИЯ И ИЗБЫТОЧНЫЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РАСТВОРОВ *н*-БУТАНОЛ – *н*-АЛКИЛ-2-МЕТИЛПРОПАНОАТЫ

(Воронежский институт Государственной противопожарной службы МЧС России) e-mail: jsyntsov@mail.ru

Эбулиометрическим методом при различных давлениях измерены температуры кипения растворов четырех бинарных систем. По полученным изотермам давления насыщенного пара растворов рассчитан состав равновесных паровых фаз систем. На основе данных о равновесии жидкость – пар рассчитаны избыточные термодинамические функции растворов систем.

Ключевые слова: фазовые равновесия жидкость-пар, избыточные энергия Гиббса, энтальпия, энтропия, н-бутанол, *н*-алкил-2-метилпропаноаты

Данные о фазовых равновесиях жидкость - пар и термодинамических свойствах растворов являются основой для расчетов теоретически достижимых технологических показателей и движущих сил, определяющих направление и скорость протекания технологических процессов. Существующие методы расчета фазовых равновесий многокомпонентных систем также базируются на свойствах их бинарных составляющих [1]. При производстве спиртов и сложных эфиров органических кислот часто встречаются растворы, образованные н-бутанолом и н-алкил-2-метилпропаноатами [2]. Литературные данные о свойствах этих растворов носят фрагментарный характер, так как исследования проводились в технологических целях. В работе исследованы фазовые равновесия жидкость-пар бинарных систем, образованных н-бутанолом (общий растворитель) и: метил-2-метилпропаноатом; этил-2-метил пропаноатом; н-пропил-2-метилпропаноатом; н-бутил-2-метилпропаноатом во всем диапазоне концентраций при различных температурах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные реактивы марки *н*-бутанол и *н*алкил-2-метилпропаноаты марки «х.ч.» очищались методами [3] и перегонялись без доступа воздуха на лабораторной ректификационной колонне. Контроль остаточной влаги в реактивах осуществлялся потенциометрическим титрованием с использованием реактива Фишера [4], причем содержание воды в реактивах не превышало 0,1%. Температура кипения растворов (Т) измерялась платиновым термометром сопротивления с точностью $\pm 0,05$ K с использованием эбуллиометров Свентославского. Давление насыщенного пара растворов (р) определялось ртутным манометром с использованием катетометра B-630 (ГОСТ 15150-69) с точностью ±13,3 Па. Постоянство давления в эбуллиометрах поддерживалось изодромным регулятором с отрицательной обратной связью и системой буферов с точностью ±13,3 Па. Атмосферное давление измерялось ртутным барометром первого класса с той же точностью. Плотность индивидуальных веществ и их растворов определялась пикнометрическим методом с точностью ±0,1 кг/м³. Физические константы очищенных веществ удовлетворительно совпадали с имеющимися литературными данными [5] и приведены в табл. 1.

Таблица 1

Свойства очищенных веществ *Table 1.* Properties of the purified substances

	T	, К	$\rho \cdot 10^{-1}$	³ , кг/м ³	P	i_D
Наимено- вание ве- щества	опытные данные	литератур- ные данные	опытные данные	литератур- ныс данные	опытные данные	литератур- ные данные
<i>н</i> -бутанол	391,1	$390,6 \pm \pm 0.8$	0,8098	0,8098	1,3993	1,3993
метил-2- метил- пропаноат	365,7	365 ± 1	0,8898	0,8906	1,3838	1,3840
этил-2- метил- пропаноат	383,3	383,4± ±0,7	0,8687	0,8690	1,3900	1,3903
пропил-2- метил- пропаноат	410,1	407,1 412,0	0,8693	0,8700	1,3958	1,3959
<i>н</i> -бутил-2- метил- пропаноат	429,9	430,1	0,8614	0,8618	1,4029	1,4030

Соозначения: 1 - температура кипения при нормальном давлении; *ρ* - плотность при 293,15 К; n_D - показатель преломления при 293,15 К

Note: ρ is the density at 293.15 K; T is the boiling temperature at standard pressure, n_D is the refractive index at 298.15 K

Экспериментальные данные о фазовых равновесиях приведены в табл. 2.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Температуры кипения растворов систем возрастают с увеличением молекулярной массы *н*-алкил-2-метилпропаноата (рис. 1). На основе опытных p = f(T) данных построены изотермы давления насыщенного пара p = f(x) растворов (табл. 2), послужившие основой для расчета составов равновесных паровых фаз систем.



Рис. 1. Изобары температур кипения растворов систем при $P=103,15 \ \kappa\Pi a: 1 - h$ -бутанол – метил-2-метилпропаноат; 2 - h-бутанол – этил-2-метилпропаноат; 3 – h-бутанол – пропил-2-метилпропаноат; 4 – h-бутанол – бутил-2-метилпропаноат Fig. 1. Boiling temperature isobars of system solutions at $P = 103.15 \ kPa: 1 - n$ -butanol – methyl-2-methylpropanoate, 2 - n-butanol – ethyl-2-methylpropanoate, 3 - n-butanol – propyl-2-methylpropanoate, 4 - n-butanol – n-butyl-2-methylpropanoate

Составы паровых фаз рассчитывали численным интегрированием уравнения Дюгема– Маргулеса методом Рунге–Кутта четвертого порядка, которое при T = const и условии идеальности паровой фазы имеет вид [6]:

$$dy = y(1 - y)dp/(y - x)p,$$
 (1)

где x, y — мольная доля высококипящего компонента соответственно в жидкости и паре. Анализом данных установлено наличие азеотропного раствора в системе *н*-бутанол — пропил-2-метилпропаноат. Растворы остальных систем — зеотропны (табл. 2). Состав азеотропа оказался линейно зависящим от температуры системы:

 $x = y = 4,500 \cdot 10^{-3} \cdot T - 0,8998, R^2 = 0,9999,$ (2) где R – коэффициент корреляции.

Возрастание молекулярной массы *н*-алкил-2-метилпропаноата уменьшает давление насыщенного пара растворов и увеличивает концентрацию *н*-бутанола в паровой фазе систем (табл. 2). Увеличение температуры (давления) обогащает паровую фазу систем *н*-бутанолом, компонентом, обладающим большей мольной энтальпией испарения. При изменении температуры составы равновесных паровых фаз растворов систем и состав азеотропного раствора изменяются в одном направлении. На основе полученных p-x-y-T данных по известным термодинамическим соотношениям рассчитаны значения коэффициентов активности (γ_i), избыточные химические потенциалы компонентов (μ_i^e) и величины избыточной энергии Гиббса (G^e) растворов систем [1]:

$$\gamma_i = p \cdot y_i / p_i^0 \cdot x_i, \qquad (3)$$

$$\mu_i^E = R \cdot T \ln \gamma_i, \qquad (4)$$

$$G^{E} = RT \sum_{i=1}^{2} RT \ln \gamma_{i}, \qquad (5)$$

где x_i, y_i – концентрация *i*-компонента в жидкой и паровой фазах систем; p, p^0_i – давление насыщенного пара раствора и чистого *i*-компонента; *R* – универсальная газовая постоянная; Т – температура, К. Для компонентов растворов значения $\gamma_i > 1$, $\mu_{i}^{e} > 0$ во всем интервале концентраций, численно характеризуя степень положительного отклонения растворов от закона Рауля. Ранее, на основании спектральных и рентгенографических исследований установлено наличие водородных связей у молекул *н*-бутанола (энергия ≈30 кДж/моль) и, более слабых водородных связей (энергия ≈6 кДж/моль), между молекулами н-алкил-2-метил-пропаноата [7]. Вероятно, при смешении молекул н-бутанола с молекулами н-алкил-2-метилпропа-ноатов происходит разрушение ассоциатов, образованных молекулами спирта (разрыв части водородных связей между его молекулами). Увеличение молекулярной массы (размеров молекул) сложного эфира и повышение температуры раствора усиливает процесс разрушения ассоциатов между молекулами спирта, что согласуется с возрастанием значений G^{E} в ряду растворов систем 1-4 (рис. 2).

Значения избыточных энтропий растворов рассчитывали по уравнению (3), а энтальпий смешения – по уравнению Гиббса (4):

G

$$S^{E} = -(\partial G^{E} / \partial T)_{P,X}, \qquad (3)$$

$$E^{E} = H^{E} - TS^{E}, \qquad (4)$$

При смешении компонентов в растворах систем наблюдаются эндотермические эффекты смешения ($\Delta H > 0$). Величина эндотермических эффектов уменьшается с возрастанием молярной массы *н*-алкил-2-метилпропаноата в смеси, вероятно, из-за внедрения молекул сложного эфира в ассоциаты, образованные молекулами н-бутанола (изотермы 1-3) (рис. 3). Внедрение молекул сложного эфира увеличивает плотность упаковки молекул компонентов в растворах, что согласуется с уменьшением значений избыточной энтропии растворов в ряду систем (изотермы 1-3) (рис. 4).





Fig. 2. Excess Gibbs energy (GE) isotherms for the systems at T = 353 K. The designations are the same as for Fig. 1



Рис. 3. Изотермы избыточной энтальпии (НЕ) для растворов систем, T=353 К, обозначения см. рис. 1

Fig. 3. Excess enthalpy (HE) isotherms for the systems at T = 353 K. The designations are the same as for Fig. 1

Введение в н-пропанол молекул сложного эфира приводит к разрушению Н-связанной структуры спирта. Эффект разупорядочения структуры по понятным причинам возрастает с увеличением размеров молекул эфира. По-видимому, с этим связано увеличение эндотермичности процесса смешения компонентов с ростом молярной массы эфира. О происходящем деструктурировании растворов систем свидетельствуют положительные значения избыточной энтропии и увеличение вклада связанной энергии TS^E. Симбатный ход изотерм $\Delta H = f(x)$ и $T \Delta S = f(x)$, может быть связан с подобием механизмов структурирования растворов систем, характеризуемых корреляционными функциями [9]. Положительные значения избыточной энергии Гиббса связаны с преобладанием энтальпийной составляющей G^{E} .



Рис. 4. Изотермы избыточной «связной энергии» (TSE) для растворов систем, T=353 К, обозначения см. рис. 1

Fig. 4. Excess bounded energy (TSE) isotherms for the systems at T = 353 K. The designations are the same as for Fig. 1

Таблица 2

Фазовые равновесия жидкость-пар растворов систем *н*-бутанол - *н*-алкил-2-метилпропаноат при Т, К <u>Table 2.</u> Liquid–vapor phase equilibria in n-butanol - N-alkyl-2-methylpropanoate systems at T, K

Параметр		<i>н</i> -бутанол – метил-2-метилпропаноат Т=333,15 К									
х	1,0000	0,9000	0,8000	0,7000	0,6000	0,5000	0,4000	0,3000	0,2000	0,1000	0,0000
у	1,0000	0,5977	0,4157	0,3116	0,2422	0,1910	0,1501	0,1149	0,0820	0,0487	0,0000
р, кПа	8,13	12,27	15,87	18,93	21,57	23,86	25,89	27,68	29,28	30,64	31,73
	<i>н</i> -бутанол – этил-2-метилпропаноат Т=333,15 К										
у	1,0000	0,7335	0,5709	0,4584	0,3748	0,3087	0,2529	0,2020	0,1494	0,0828	0,0000
р, кПа	8,13	10,11	11,69	13,01	14,12	15,03	15,75	16,32	16,74	17,08	17,35
	<i>н</i> -бутанол – <i>н</i> -пропил-2-метилпропаноат Т=333,15 К										
у	1,0000	0,8613	0,7570	0,6735	0,6000	0,5422	0,4786	0,3965	0,2919	0,1638	0,0000
р, кПа	8,13	8,51	8,79	8,97	9,03	8,97	8,81	8,53	8,16	7,69	7,11

Продолжение таблицы

Параметр			н-бу	ганол – н	и-бутил-2	2-метилп	ропаноат	r T=333,1	15 К		
у	1,0000	0,9351	0,8824	0,8371	0,7940	0,7469	0,6909	0,6187	0,5159	0,3487	0,0000
р, кПа	8,13	7,88	7,60	7,29	6,96	6,56	6,08	5,52	4,83	3,96	2,83
		Н	-бутанол	I – метил	-2-метил	пропанс	ат Т=343	3,15 К			
у	1,0000	0,6287	0,4530	0,3471	0,2737	0,2176	0,1715	0,1306	0,0918	0,0523	0,0000
р, кПа	13,62	19,58	24,50	28,66	32,25	35,38	38,17	40,66	42,94	44,94	46,61
		i	н-бутано	л — этил-	2-метили	пропаноа	ат Т=343	,15 K			
у	1,0000	0,7616	0,5978	0,4820	0,3967	0,3302	0,2744	0,2223	0,1644	0,0884	0,0000
р, кПа	13,62	16,12	18,38	20,32	21,88	23,09	24,02	24,70	25,21	25,57	25,86
		н-0	бутанол -	- <i>н</i> -пропі	ил-2-мети	илпропан	ноат Т=3-	43,15 К			
У	1,0000	0,8792	0,7715	0,6818	0,6102	0,5494	0,4876	0,4110	0,3074	0,1747	0,0000
р, кПа	13,62	14,03	14,35	14,53	14,56	14,41	14,08	13,59	12,91	12,05	11,00
	<i>н</i> -бутанол – <i>н</i> -бутил-2-метилпропаноат Т=343,15 К										
У	1,0000	0,9394	0,8888	0,8463	0,8034	0,7560	0,6992	0,6257	0,5209	0,3504	0,0000
р, кПа	13,62	13,13	12,61	12,08	11,47	10,76	9,93	8,96	7,77	6,35	4,54
		Н	-бутанол	I – метил	-2-метил	пропанс	ат Т=353	3,15 K			
у	1,0000	0,6605	0,4898	0,3820	0,3047	0,2441	0,1931	0,1471	0,1026	0,0557	0,0000
р, кПа	22,00	30,28	36,88	42,41	47,16	51,30	55,01	58,34	61,38	64,19	66,70
			н-бутано	л — этил-	2-метили	пропаноа	ат Т=353	,15 K			
У	1,0000	0,7836	0,6305	0,5167	0,4287	0,3575	0,2964	0,2389	0,1752	0,0938	0,0000
р, кПа	22,00	25,42	28,34	30,81	32,82	34,42	35,62	36,49	37,08	37,42	37,60
	<i>н</i> -бутанол – <i>н</i> -пропил-2-метилпропаноат Т=353,15 К										
У	1,0000	0,8892	0,7881	0,7000	0,6374	0,5792	0,5104	0,4257	0,3189	0,1815	0,0000
р, кПа	22,00	22,39	22,69	22,82	22,73	22,40	21,81	20,93	19,77	18,33	16,59
		H-	бутанол	– <i>н-</i> бути	л-2-мети	лпропан	оат Т=35	3,15 К			
у	1,0000	0,9431	0,8954	0,8537	0,8109	0,7629	0,7053	0,6303	0,5235	0,3503	0,0000
р, кПа	22,00	21,17	20,26	19,33	18,26	17,06	15,68	14,07	12,17	9,892	7,096

Обозначения: x и y – мол. доля н-бутанола в жидкой и паровой фазах соответственно Note: x and y are the mole fractions of n-butanol in the liquid and vapor phases, respectively

выводы

Положительные отклонения парожидкостного равновесия бинарных систем от стандарта идеального раствора связаны с определяющей ролью энтальпии смешения растворов. Возрастание молярной массы сложного эфира (размеров его молекул) усиливает влияние энтропийного фактора, увеличивая степень отклонения равновесия жидкость-пар систем от закона Рауля. Симбатный ход изотерм энтальпий смешения и энтропий растворов систем может быть связан с подобием механизмов структурирования растворов.

ЛИТЕРАТУРА

 Морачевский А.Г. Термодинамика равновесия жидкость-пар. Л.: Химия. 1989. 342с.;
 Morachevskiy A.G. The Thermodynamics of Liquid-Vapor Equilibria. L.: Khimiya. 1989. 342p. (in Russian).

- Лебедев Н.Н. Химия и технология основного и нефтехимического синтеза. Изд. 2-е. М.: Химия. 1975. 532 с.; Lebedev N.N. Chemistry and Technology of Basic Organic and Petrochemical Synthesis. Izd. 2-е. М.: Khimiya. 1975. 532 p. (in Russian).
- Органикум. Практикум по органической химии.Ч.1,2. М.: Мир. 1979. 900 с.; Organikum. Practical works on organic chemistry. Ch.1,2. M.: Mir. 1979. 900 p. (in Russian).
- 4. Шарло Г. Методы аналитической химии. М.: Химия. 1965. 977 с.;

Charlot G. Les methodes de la chimie analytique: Analyse quantitative minerale. Paris. Masson. 1961.

- 5. National Institute of Standards and Technology (NIST), Search for Species Data by Chemical Formula, http://webbook.nist.gov/chemistry/form-ser.html
- Сунцов Ю.К., Горюнов В.А. // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. № 7. С.1173-1178.;
 Suntsov Yu.K., Goryunov V.A. // Zhurn. Fiz. Khim. 2012. V. 86. N 7. P. 1173-1178. (in Russian).
- 7. Белоусов В.П., Панов М.Ю. Термодинамика водных растворов неэлектролитов. Л.: Химия. 1983. 264 с.;

Кафедра химии и процессов горения

Belousov V.P., Panov M.Yu. Thermodynamics of Aqueous Solutions of Nonelectrolytes. L.: Khimiya. 1983.264 p. (in Russian).

- Иманов Л.М., Абдграхматов А.А., Рагимова Р.А. // Оптика и спектроскопия. 1967. Т. 22. № 2. С. 240; Imanov L.M., Abdgrakhmatov А.А., Ragimova R.A. // Opt. i Spektrosk. 1967. V. 22. N 2. P. 240 (in Russian).
- Скрышевский А. Структурный анализ жидкостей. М.: Высш. шк. 1971. 254 с.; Skryshevskiy A. Structural Analysis of Liquids. М.: Vyssh. shkola. 1971. 254 p. (in Russian).

УДК 537.525

А.М. Ефремов, Д.Б. Мурин

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ БИНАРНЫХ СМЕСЕЙ HCl+Ar, He, H₂, O₂ И Cl₂

(Ивановский государственный химико-технологический университет) e-mail: efremov@isuct.ru,dim86@mail.ru

Проведено экспериментальное исследование и модельный анализ влияния начального состава бинарных смесей HCl+Ar, He, H₂, O₂ и Cl₂ на стационарные электрофизические параметры плазмы и концентрации заряженных частиц в условиях тлеющего разряда постоянного тока. Получены данные по температуре газа, приведенной напряженности электрического поля, средней энергии и концентрации электронов. Проанализированы механизмы процессов образования и гибели электронов и ионов.

Ключевые слова: плазма, хлористый водород, константа скорости, кинетика, концентрация

ВВЕДЕНИЕ

Неравновесная низкотемпературная плазма галогенводородов (НХ, где X=Cl, Br или I) находит широкое применение при производстве изделий интегральной микро- и нано-электроники в процессах очистки и структурирования поверхности полупроводниковых пластин и различных функциональных слоев [1,2]. В качестве основных преимуществ хлористого водорода перед другими хлорсодержащими газами можно выделить: 1) низкие степени диссоциации HCl [3], способствующие получению анизотропного профиля травления, и 2) возможность сочетания эффектов двухканального химического взаимодействия в системе «плазма-твердое тело» с участием атомов хлора и водорода [2,4].

Характерной особенностью современной технологии плазменного травления является использование двухкомпонентных газовых смесей, сочетающих активный газ, например HCl, с функциональной добавкой инертного или молекулярного компонента [4,5]. В таких системах начальный состав смеси является дополнительным инструментом регулирования параметров плазмы и концентраций активных частиц. В наших предшествующих работах были проведены исследования электрофизических параметров и состава плазмы в смесях хлористого водорода с аргоном [6,7], гелием [6], водородом [8], кислородом [9] и хлором [10]. К сожалению, прямое сопоставление свойств этих систем (например, с целью выбора оптимального газа добавки и состава плазмообразующей смеси для конкретного технологического приложения) на основе имеющихся данных затруднено различиями в диапазонах исследованных условий. Такая ситуация задерживает разработку и оптимизацию плазмохимических технологий с использованием хлористого водорода.

Целью данной работы являлся сравнительный анализ влияния начального состава бинарных смесей HCl+Ar, He, H₂, O₂ и Cl₂ на электрофизические параметры плазмы и концентрации заряженных частиц при одинаковых внешних параметрах разряда.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводились в стеклянном проточном цилиндрическом плазмохимическом реакторе (радиус r=1.4 см, длина зоны разряда l=36 см) при возбуждении тлеющего разряда постоянного тока. В качестве внешних (задаваемых) параметров разряда выступали ток разряда (i=25 мА), давление газа (p=100 Па) и объемный расход газа (q=6 см³/с при норм.усл.). Начальный состав смесей HCl+Ar, He, H₂, O₂ и Cl₂ задавался парциальными давлениями компонентов p_i при p=const. Мольные доли компонентов исходной смеси определялись как $y_i=p_i/p$.

Выбор конкретных значений *i*, *p* и *q* обеспечивал возможность сопоставления получаемых данных с результатами предшествующих исследований [6-10]. Отметим также, что при использованном наборе входных параметров выполнялось условие $1/\tau_{res} < \nu_{get} \approx \nu_{dis}$, где τ_{res} – время пребывания частиц в реакторе, а ν_{get} и ν_{dis} – частоты гетерогенной гибели атомов и диссоциации молекул электронным ударом, соответственно. Такая ситуация отвечает приближению реактора идеального смешения, стационарные концентрации частиц в котором зависят только от скоростей их химических превращений.

Измерения осевой напряженности электрического поля (E) в зоне положительного столба разряда проводились методом зондов Лангмюра. Температуру газа (T) определяли при решении уравнения теплового баланса разрядной трубки в условиях естественного охлаждения с использованием экспериментальных данных по температуре наружной стенки. При расчетах параметра E/N, где $N=p/k_BT$ – общая концентрация частиц, использовалась величина T, усредненная на 0.5r.

Моделирование плазмы проводилось при совместном решении стационарного кинетического уравнения Больцмана, уравнения электропроводности плазмы и уравнений химической кинетики для нейтральных и заряженных частиц. Величина E/N, обеспечивающая поддержание стационарной плазмы, определялась равенством скоростей образования и гибели электронов в приближении эффективного коэффициента диффузии (D'_e) . Выходными параметрами модели служили стационарные значения E/N, функция распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ), интегральные характеристики электронного газа (средняя энергия $\langle \varepsilon \rangle$, скорость дрейфа υ_E , приведенные коэффициент диффузии D_eN и подвижность μ_eN), константы скоростей процессов под действием электронного удара, а также средние по объему плазмы концентрации частиц и плотности их потоков на поверхность, контактирующую с плазмой. Подробное описание алгоритма моделирования приведено в наших работах [8-10].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разбавление HCl гелием, водородом и кислородом при p,i=const приводит к монотонному снижению температуры газа (рис. 1а). Это связано со снижением рассеиваемой мощности W=jE, где $j=i/\pi r^2$ – плотность тока разряда (табл. 1) при незначительном изменении коэффициента теплопроводности смеси.



Рис. 1. Влияние начального состава смесей HCl + Ar (1), He (2), H₂ (3), O₂(4) и Cl₂(5) на температуру газа (а) и приведенную напряженность электрического поля (б) при p = 100 Па, i = 25 мА. На рис. б) точки – эксперимент, линии – расчет Fig. 1. The influence of the initial composition of HCl + Ar (1), He (2), H₂ (3), O₂(4) иCl₂(5) mixtures on the gas temperature (a) and

reduced electric field strength (6) at p = 100 Pa, i = 25 mA. In Fig. 6 symbols are the experiment while the lines are modeling results

В плазме смеси HCl+Ar, варьирование начального состава смеси также сопровождается снижением W, однако при этом имеет место заметное снижение коэффициента теплопроводности газа. В результате зависимость $T=f(y_{Ar})$ носит немонотонный характер. В смеси HCl-Cl₂ величина W возрастает, следуя изменению E, а коэффициент тепловодности смеси остается практически неизменным. Это приводит к монотонному увеличению T с ростом y_{Cl_2} . Для смесей HCl+Ar, He, H₂ и O₂ величина *E*/*N* монотонно снижается с ростом доли второго газа в плазмообразующей смеси, при этом в области y<0.7 характер изменения E/N практически не зависит от типа второго газа (рис. 1б). Это связано с тем, что в данном диапазоне условий изменение кинетики и концентрации электронов в плазме определяется, в основном, процессами с участием молекул HCl. Монотонный рост Е/N в плазме смеси HCl+Cl₂ обусловлен увеличением эффективности гибели электронов за счет их диссоциативного прилипания к молекулам Cl₂.

Таблица 1 Удельная мощность (W, Вт/см³), рассеиваемая в плазме смесей HCl+Ar, He, H₂, O₂ и Cl₂ при p = 100Па, i= 25 мА Table 1. Power density (W, W/cm³) dissipated in

HCl+Ar, He, H₂, O₂, and Cl₂ mixtures plasma at p = 100Pa, i= 25 mA

		, .			
у	HCl+H ₂	HCl+O ₂	HCl+Cl ₂	HCl+Ar	HCl+He
0.00	0.158	0.162	0.165	0.163	0.162
0.20	0.147	0.148	0.173	0.140	0.134
0.50	0.120	0.125	0.184	0.105	0.111
0.80	0.114	0.105	0.191	0.070	0.080
0.99	0.079	0.087	0.193	0.045	0.059

Расчеты показали, что при использовании кинетических схем процессов (наборов реакций, сечений и констант скоростей) из работ [6-10] для всех исследованных смесей имеет место удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных зависимостей E/N=f(y) (рис. 16). В смесях HCl+Ar и He с ростом y в условиях p,i=const снижение потерь энергии электронов на возбуждение и ионизацию молекул HCl не компенсируется аналогичными процессами для Ar и He. Поэтому, несмотря на снижение Е/N, имеет место обогащение ФРЭЭ электронами с энергиями до первого потенциала возбуждения атомов инертных газов и рост средней энергии электронов (рис. 2а). Напротив, разбавление HCl водородом, кислородом или хлором приводит к снижению (*в*). Причиной этого являются высокие потери энергии в области 1-10 эВ на возбуждение колебательных и низкопороговых электронных состояний молекул H_2 , O_2 и Cl_2 . Во всех смесях константы скоростей процессов под действием электронного удара, для пороговой энергии ε_{th} которых справедливо условие $\varepsilon_{th} \ge \langle \varepsilon \rangle$, следуют поведению $\langle \varepsilon \rangle$.



Рис. 2. Влияние начального состава смесей HCl + Ar (1), He (2), H₂ (3), O₂ (4) и Cl₂ (5) на среднюю энергию (а) и концентрацию (б) электронов при p = 100 Па, i = 25 мA Fig. 2. The influence of the initial composition of HCl + Ar (1),

He (2), H₂ (3), O₂ (4)6 and Cl₂ (5) mixtures on mean electron energy (a) and electron density (B) at p = 100 Pa, i = 25 mA

Было найдено также, что варьирование начального состава смесей HCl+Ar, He, H₂, O₂ и Cl₂ оказывает заметное влияние на кинетику и концентрацию (рис. 2б) электронов в плазме. В смесях HCl+Ar и He увеличение $\langle \varepsilon \rangle$ с ростом $y_{Ar,He}$ компенсируется изменением режима диффузии от свободного к амбиполярному при снижении относительной концентрации отрицательных ионов n_n/e (табл. 2). В результате, уменьшаются эффективный коэффициент диффузии электронов D'_e (например, $1.1 \cdot 10^6$ -9.9 $\cdot 10^4$ см²/с при y_{Ar} =0-0.99, p=100 Па, i=25 мА) и частота их диффузионной

гибели $v_{dif} \approx D'_{e}/\Lambda^2$, где $\Lambda^2 = (2.405/r)^2 + (\pi/l)^2 - диффу$ зионная длина. В сочетании со снижением частоты диссоциативного прилипания $v_{da} \approx k_{da} n_{HCl}$, где k_{da} – константа скорости прилипания, это обеспечивает рост n_e и снижение E/N, отмечаемое по результатам экспериментов и расчетов. Аналогичная ситуация имеет место и в системах HCl+H₂ и O₂, причем в последнем случае с ростом уог также наблюдается уменьшение ν_{da} из-за k_{da} (HCl)=6.5·10⁻¹¹-7.0·10⁻¹¹ см³/с> k_{da} (O₂)=4.3·10⁻¹¹-0.8·10⁻¹¹ см³/с. В смеси HCl+Cl₂ изменение режима диффузии от амбиполярного к свободному с ростом n / n_e компенсируется резким падением ‹ɛ›, что также приводит к снижению D'_e и v_{dif} . В то же время, рост v_{da} по причине k_{da} (HCl)=6.5·10⁻¹¹-7.0·10⁻¹¹ см³/с< k_{da} (Cl₂)= =2.6·10⁻¹⁰-2.2·10⁻⁹ см³/с и выполнение условия *v*_{da}≈*v*_{dif} при *y*_{Cl2}>0.5 приводят к увеличению суммарной частоты гибели электронов и, как следствие, к росту величины *E/N*, необходимой для поддержания стационарной плазмы. Наблюдаемое при этом постоянство ne обеспечивается увеличивающимся вкладом ионной проводимости в общую электропроводность плазмы из-за $n_+ \approx n >> n_e$.

Таблица 2

Относительная концентрация отрицательных ионов (n_i/n_e) в плазме смесей HCl + Ar, He, H₂, O₂ и Cl₂ при p = 100 Па и i = 25 мА

Table 2. Relative density of negative ions (n_n/n_e) in HCl + Ar, He, H₂, O₂ and Cl₂ mixtures plasma at p = 100 Pa, i= 25 mA

у	HCl+H ₂	HCl+O ₂	HCl+Cl ₂	HCl+Ar	HCl+He	
0.00	163.8	163.8	163.8	163.8	163.8	
0.20	147.1	148.2	190.7	141.6	133.2	
0.50	120.6	116.9	223.7	105.7	90.4	
0.80	81.9	73.8	246.9	61.6	45.9	
0.99	5.2	6.4	256.9	1.6	2.9	

Суммарная концентрация положительных ионов с ростом степени разбавления HCl вторым газом снижается в системах HCl+Ar, He, H₂ и O₂, но возрастает в смеси HCl+Cl₂ (табл. 3). Плотность потока положительных ионов Γ_+ на стенку разрядной трубки увеличивается для смесей HCl+Ar, He (например, 7.5·10¹⁴-1.5·10¹⁵ см⁻²с⁻¹ при y_{Ar} =0-0.99, p=100 Па, i=25 мА), но снижается в смесях с молекулярными газами (рис. 3). Характер влияния начального состава смеси на изменение параметров n_+ и Γ_+ обусловлен изменением эффективного коэффициента диффузии ионов D₊ и частоты их диффузионной гибели из-за изменения режима диффузии, эффективной массы и/или размера доминирующего иона. В частности, в плазме смесей HCl+Ar, He, H₂ и O₂ имеет место увеличение D_+ из-за изменения режима диффузии от свободного к амбиполярному при $n_/n_e \rightarrow 0$. В системах HCl+Ar и HCl+He это увеличение компенсирует противоположную тенденцию n_+ , что приводит к интенсификации ионной бомбардировки поверхности, контактирующей с плазмой.



Доля второго газа в смеси с HCl

Рис. 3. Влияние начального состава смесей HCl + Ar (1), He (2), H₂ (3), O₂(4) и Cl₂ (5) на плотность потока ионов на стенку разрядной трубки при p = 100 Па, i = 25 мА

Fig. 3. The influence of the initial composition of mixtures HCl + +Ar (1), He (2), H₂ (3), O₂ (4), and Cl₂ (5) on ion flux on the wall of the discharge tube at p = 100 Pa, i= 25 mA

Таблица З

Суммарная концентрация положительных ионов $(n_+, 10^{11} \text{ cm}^{-3})$ в плазме смесей HCl+Ar, He, H₂, O₂ и Cl₂ при p = 100 Па и i = 25 мA

Table 3. Total density of positive ions $(n_+, 10^{11} \text{ cm}^{-3})$ in HCl + Ar, He, H₂, O₂, and Cl₂ mixtures plasma at p = 100Pa, i= 25 mA

у	HCl+H ₂	HCl+O ₂	HCl+Cl ₂	HCl+Ar	HCl+He
0.00	1.19	1.19	1.19	1.19	1.19
0.20	1.10	1.1	1.34	1.13	1.12
0.50	0.96	0.97	1.55	0.95	1.01
0.80	0.71	0.67	1.75	0.73	0.81
0.99	0.11	0.09	1.87	0.51	0.17

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект №12-07-00217-а.

ЛИТЕРАТУРА

- Толливер Д., Новицки Р., Хесс Д. Плазменная технология в производстве СБИС. / Под ред. Айнспрука Н. и Брауна Д. Пер. с англ. М.: Мир. 1987. 420 с.; Tolliver D., Nowicki R., Hess D. Plasma technology in the production of ULSI. Ed. Aynspruk N. and Brown D. translation from English M.: Mir. 1987. 420 p. (in Russian).
- Wolf S., Tauber R.N. Silicon Processing for the VLSI Era. V. 1. Process Technology. N. Y.: Lattice Press. 2000. 890 p.
- EfremovA.M., SvettsovV.I., SitanovD.V., BalashovD.I. // Thin Solid Films. 2008. V. 516. N 10. P. 3020-3027.

- 4. Roosmalen A.J., Baggerman J.A.G., Brader S.J.H. Dry etching for VLSI. N.Y.: PlenumPress. 1991. 457 p.
- Rooth J.R. Industrial plasma engineering.Philadelphia: IOP Publishing LTD. 1995. V.1. 545 p.
- 6. Ефремов А.М., Юдина А.В., Светцов В.И. // Теплофизика высоких температур. 2012. Т. 50. № 1. С. 1-9; Efremov A.M., Yudina A.V., Svettsov V.I. // Teplofizika Vysokikh Temperatur. 2012. V. 50. N 1. P. 1-9 (in Russian).
- Ефремов А.М., Светцов В.И., Юдина А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3 С. 15-18; Efremov A.M., Svettsov V.I., Yudina A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 3. P. 15-18 (in Russian).
- Ефремов А.М., Юдина А.В., Светцов В.И. // Микроэлектроника. 2011. Т. 40. № 6. С. 405-412;
 Efremov A.M., Yudina A.V., Svettsov V.I. // Mikroelektronika. 2011. V. 40. N 6. Р. 405-412 (in Russian).
- Ефремов А.М., Давлятшина А.А., Светцов В.И. // Микроэлектроника. 2012. Т. 41. № 6. С. 399-408; Efremov А.М., Davlyatshina А.А., Svettsov V.I. // Mikroelektronika. 2012. V. 41. N 6. P. 399-408 (in Russian).
- 10. Ефремов А.М., Юдина А.В., Светцов В.И. // Теплофизика высоких температур. 2012. Т. 50. № 6. С. 1-7; Efremov A.M., Yudina A.V., Svetsov V.I. // Teplofizika Vysokikh Temperatur. 2012. V. 50. N 6. P. 1-7 (in Russian).

Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

УДК 543.4, 543-1

Р.В. Абражеев, М.В. Грибанова, А.А. Дубцова, Д.А. Макарова, Е.В. Войткевич

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ИОНОВ ЦЕРИЯ И ЛАНТАНА С АРСЕНАТАМИ, СУЛЬФАТАМИ, ФОСФАТАМИ И ХЛОРИДАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КОНКУРИРУЮЩИХ РЕАКЦИЙ

(Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского) e-mail: abrazheev@rambler.ru, gribanovavm@gmail.com, dubtsova1988@mail.ru, makdashko@yandex.ru, voytkevichkatya@gmail.com

Предложен ряд математических уравнений для расчета констант образования неокрашенных комплексов по данным спектрофотометрического анализа. В них используются результаты спектрофотометрического исследования конкурирующих реакций: 1) комплексообразователя и лиганда, и 2) комплексообразователя и красителя. Определены константы образования комплексов церия и лантана с фосфатами, арсенатами, сульфатами и хлоридами.

Ключевые слова: константа образования, неокрашенные комплексы, спектрофотометрическое определение, конкурирующие реакции, ионы церия (III) и лантана, фосфаты, арсенаты, сульфаты, хлориды

ВВЕДЕНИЕ

На кафедре аналитической химии ННГУ им. Н.И. Лобачевского исследуются труднорастворимые соединения, содержащие, в частности, редкоземельные элементы (РЗЭ). Для всестороннего описания равновесий, устанавливающихся в растворах данных соединений, требуется обоснованная информация об устойчивости комплексов РЗЭ с различными анионами.

Опубликованные в литературе данные по константам образования комплексов РЗЭ немногочисленны и в разных источниках значительно отличаются друг от друга [1,2].

Цель исследования состояла в разработке методики спектрофотометрического определения констант образования комплексных соединений РЗЭ на примере церия и лантана. Задачи состояли в выборе оптимальных условий эксперимента и разработке ряда математических уравнений с тем, чтобы можно было использовать протекание конкурирующих реакций для расчета констант образования их продуктов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Запасные растворы нитратов лантана и церия готовили, растворяя навески солей в дистиллированной воде. Концентрацию приготовленных растворов определили комплексонометрическим титрованием (pH 6.3, индикатор – метилтимоловый синий). Растворы ксиленолового оранжевого и арсеназо III готовили аналогично, стандартизировали спектрофотометрическим титрованием раствором нитрата бария. Растворы, содержащие анионы-лиганды, готовили растворением навесок натриевых солей (галогениды, арсенат) либо аликвот концентрированных кислот (серной, фосфорной), стандартизировали потенциометрически. Реактивы, используемые для приготовления запасных растворов, имели квалификацию чистоты «х.ч.». Навески отбирали на аналитических весах ВЛР-200g-М. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре UVmini-1240 в кварцевых кюветах с толщиной слоя 1 см. Кислотность растворов контролировали с помощью рН-метра-милливольтметра рН-121 с точностью до 0.1. Рабочие растворы готовили, разбавляя запасные дистиллированной водой.

Эксперимент реализовывали следующим образом. В мерной колбе смешивали необходимые объемы рабочих растворов соли РЗЭ, красителя, раствора, содержащего лиганд, комплексообразование с которым изучалось, ацетатного буферного раствора с рН 5.7 (при использовании ксиленолового оранжевого) либо азотной кислоты до рН 2.5 с учетом разбавления (при использовании арсеназо III). Добавляли дистиллированной воды до метки, перемешивали и выжидали 10 мин. Оптическую плотность измеряли при длине волны 573 нм (при использовании ксиленолового оранжевого) или 650 нм (при использовании арсеназо III). Измерения проводили либо относительно раствора сравнения, содержащего буферный раствор (или азотную кислоту) и воду, либо, в зависимости от решаемой задачи, дополнительно содержащего известную концентрацию красителя. Длины волн были выбраны на основании изучения спектров поглощения продуктов реакции, снятых относительно соответствующих растворов сравнения, не содержащих ионов РЗЭ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектрофотометрический анализ широко используют для исследования комплексообразования, так как процесс измерения оптической плотности не оказывает влияния на состояние равновесия в системе комплексообразовательлиганд. В литературе предложено значительное число спектрофотометрических методов нахождения константы образования как прочных, так и относительно нестойких окрашенных комплексов [3,4]. В данной работе для изучения малоокрашенных комплексов РЗЭ использовали конкурирующие реакции между ионами РЗЭ и лигандами, с одной стороны, и ионами РЗЭ и красителями – с другой. Добавка лигандов в раствор, содержащий ионы РЗЭ и краситель, будет вызывать уменьшение оптической плотности раствора, тем более сильное, чем более прочными являются комплексы с добавляемыми лигандами.

В качестве вспомогательных реагентов были выбраны красители ксиленоловый оранжевый и арсеназо III. Они широко применяются при спектрофотометрическом определении РЗЭ в растворах, так как образуют с ними интенсивно окрашенные устойчивые комплексы [5].

На первом этапе работы был определен состав продуктов реакции ионов РЗЭ с выбранными красителями. Для этого использовали известный метод изомолярных серий [4], применяемый для исследования прочных окрашенных комплексов. Типичный вид изомолярных кривых, построенных для растворов, содержащих ионы лантана или церия, а также арсеназо III или ксиленоловый оранжевый, показан на рисунке. Максимум оптической плотности приходится на соотношение иона РЗЭ и лиганда-красителя, равное 1:1, что свидетельствует об образовании в выбранных условиях единственного комплекса состава MR. Наличие только двух прямолинейных участков свидетельствует об образовании в условиях эксперимента единственного комплекса. Значительного закругления кривых вблизи стехиометрической точки не происходит, что говорит о большой прочности продукта реакции.



Рис. 1. Изомолярная кривая (суммарная концентрация церия(III) и ксиленолового оранжевого 1.6·10⁻⁵ моль/л) Fig. 1. Isomolar curve (the total concentration of cerium (III) and xylenol orange 1.6·10⁻⁵ mol/l)

На втором этапе работы определили константы образования продуктов реакции ионов РЗЭ с используемыми красителями. Готовили серии растворов, в каждой из которых аналитические концентрации ионов РЗЭ и красителя совпадали, и измеряли их оптическую плотность в указанных выше условиях. При расчете константы образования продукта реакции учитывали комплексообразование РЗЭ с компонентами буферного раствора (в случае ионов церия(III)) и азотной кислотой (в случае лантана). Равновесную концентрацию окрашенного продукта реакции [MR] рассчитывали по формуле (1), выведенной на основании правила аддитивности оптической плотности (в допущении, что поглощают только продукт реакции и непрореагировавший краситель) и уравнения материального баланса красителя:

$$[MR] = \frac{A - \varepsilon_R Cl}{(\varepsilon_{MR} - \varepsilon_R)l'},\tag{1}$$

где A – оптическая плотность растворов, измеренная относительно растворов сравнения; c – аналитическая концентрация ионов РЗЭ и красителя (совпадала в каждом опыте), ε_{MR} и ε_{R} – найденные экспериментально кажущиеся значения молярных коэффициентов светопоглощения продукта реакции и красителя (приведены в табл. 1).

Таблица 1 Экспериментальные значения кажущихся молярных коэффициентов светопоглощения (UVmini-1240) *Table 1*. The experimental values of the apparent molar

 	en per miter	itter (minues of	- me apparen	
light a	bsorbance	coefficients	(UVmini-124	0)

	ε'·10 ⁻³ , л/(моль·см)	Условия
	(n=3, P=0.95)	анализа
Арсеназо III	4.6±0.2	650 m/
Комплекс лантана и арсеназо III	45.6±0.4	рН 2.5
Ксиленоловый оранжевый	4.5±0.3	572
Комплекс церия(III) и ксиленолового оранжевого	42.5±0.8	рН 5.7

Равновесные концентрации ионов РЗЭ и непрореагировавшего красителя рассчитывали по формулам (2) и (3):

$$[M] = \alpha_M (C - [MR]), \qquad (2)$$

$$[R] = \alpha_R (C - [MR]), \qquad (3)$$

где α_M – доля ионов РЗЭ среди других форм, непрореагировавших с красителем и α_R – доля красителя в аналитически активной форме, которую рассчитывали с учетом его констант диссоциации и кислотности раствора.

Долю α_M рассчитывали по формуле (4):

$$\alpha_{M} = \frac{\alpha_{M}^{\text{гидр}} \cdot \alpha_{M}^{\text{компл}}}{\alpha_{M}^{\text{гидр}} + \alpha_{M}^{\text{компл}} - \alpha_{M}^{\text{гидр}} \cdot \alpha_{M}^{\text{компл}}}, \tag{4}$$

где α_M^{2udp} – доля ионов РЗЭ, не подвергшихся гидролизу, $\alpha_M^{\kappa omnn}$ – доля ионов РЗЭ, не образующих комплекс с ацетат- (нитрат-) ионами. Доли α_M^{2udp} и $\alpha_M^{\kappa omnn}$ рассчитывали с учетом известных [2] констант образования соответствующих комплексов.

Коэффициенты активности ионов рассчитывали по уравнению Дебая-Хюккеля (ионная сила в анализируемых растворах составляла 0.003). По величине оптической плотности растворов, отличающихся концентрациями ионов РЗЭ и красителя, рассчитали кажущиеся значения констант образования продуктов реакции ионов церия с ксиленоловым оранжевым и ионов лантана с арсеназоIII. Они составили, соответственно, $(3.7\pm1.8)\cdot10^6$ и $(1.1\pm0.4)\cdot10^6$ (n=5, P=0.95). Значительная полуширина доверительных интервалов, приведенных здесь и ниже, связана, во-первых, с не полностью воспроизводимым протеканием фотометрируемой реакции и, во-вторых, с тем, что при расчете константы образования найденные по значению оптической плотности величины используются более одного раза, что приводит к дополнительному накоплению погрешности.

На третьем этапе определили константы образования комплексов ионов РЗЭ с некоторыми анионами. Для этого готовили серии растворов, в каждой из которых аналитические концентрации комплексообразователя и красителя совпадали, а концентрация аниона-лиганда монотонно возрастала. В зависимости от природы аниона молярные соотношения комплексообразователь: анион-лиганд изменяли от 1:1 до 1:50 (для фосфат-, арсенат- и сульфат-анионов) и до 1:1000 (для галогенид-анионов).

Для расчета констант образования использовали математический подход, аналогичный вышеописанному. Долю α_M рассчитывали по результатам измерения оптической плотности с использованием формул (1)-(3). С учетом дополнительной реакции комплексообразования формулу (4) преобразовали:

$$\alpha_{M} = \frac{\alpha_{M}^{\text{гидр}} \cdot \alpha_{M}^{\text{компл}} \cdot \alpha_{M}^{\star}}{\alpha_{M}^{\text{гидp}} \cdot \alpha_{M}^{\star} + \alpha_{M}^{\text{компл}} (\alpha_{M}^{\star} - \alpha_{M}^{\text{гидp}} - 2\alpha_{M}^{\text{гидp}} \cdot \alpha_{M}^{\star})}, \quad (5)$$

где α_M – доля металла, находящегося в свободном состоянии в присутствии аниона, влияние которого изучали.

Из формулы (5) выражали α_M , и рассчитанное значение использовали для расчета константы образования комплекса ионов РЗЭ с анионами *X*:

$$K = \frac{1 - \alpha_M^*}{\alpha_M^* \cdot [X] \cdot \gamma_X},\tag{6}$$

где γ_X – коэффициент активности анионов *X*.

Расчет константы образования проводили для каждого значения оптической плотности, соответствующей определенной концентрации аниона-лиганда. Найденные кажущиеся константы образования комплексов ионов церия и лантана и некоторых анионов приведены в табл. 2. Обращает на себя внимание близкая устойчивость фосфатных и арсенатных комплексов ионов церия и лантана и значительно меньшая прочность хлоридных комплексов. Полученные для фосфатных

комплексов значения констант превышают опубликованные на два порядка, для сульфатных – величина того же порядка [1,2]. Использование предлагаемого подхода к изучению образования бромидных и иодидных комплексов лантана пока не привело к адекватным результатам. Уменьшение оптической плотности растворов продукта реакции ионов РЗЭ и используемых красителей при введении бромидов и иодидов отмечалось, но при значительно больших избытках по сравнению, например, с хлоридами. Это позволяет утверждать, что последние комплексы более прочны. Однако сделать количественную оценку констант образования бромидных и иодидных комплексов не представилось возможным из-за плохой повторяемости рассчитанных значений в серии с разной концентрацией анионов.

Таблица 2

Экспериментальные значения констант образования комплексов ионов церия(III) и лантана(III) с некоторыми анионами

Table 2. The experimental values of complex formation constants of cerium (III) and lanthanum (III) and some anions

anions						
Комплексообразо	Комплексообразователь – Се(III)					
Анион	К _{обр}					
	(n=5, P=0.95)					
$H_2PO_4^-$	$(2.2 \pm 1.2) \cdot 10^5$					
$H_2AsO_4^-$	$(7.3 \pm 3.3) \cdot 10^4$					
Комплексообразователь – La(III)						
Анион	К _{обр}					
$H_2PO_4^-$	$(3.4\pm0.6)\cdot10^5$					
$H_2AsO_4^-$	$(1,1\pm0,5)\cdot10^5$					
<i>SO</i> ₄ ²⁻	$(4.7 \pm 0.5) \cdot 10^4$					
Cl ⁻	$(1.7\pm0.4)\cdot10^2$					

В отношении предлагаемого способа расчета констант образования можно предположить, что наилучшие результаты будут получены, если константы образования окрашенного продукта и

Кафедра аналитической химии

изучаемого комплекса отличаются не более чем на два-три порядка. Это позволяет выбирать оптимальные красители для решения конкретной изучаемой реакции комплексообразования.

выводы

Предложен ряд математических уравнений для расчета констант образования неокрашенных комплексов по результатам спектрофотометрического исследования, базирующийся на использовании конкурирующих реакций комплексообразователя и лиганда, с одной стороны, и красителя – с другой.

Рассчитаны константы образования некоторых комплексов церия и лантана.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яцимирский К.Б., Костромина Н.А., Шека З.А., Давиденко Н.К, Крисс Е.Е., Ермоленко В.И. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. Киев: Наукова думка. 1966. 495 с.;

Yatsimirskiy K.B., Kostromina N.A., Sheka Z.A., Davidenko N.K., Kriss E.E., Ermolenko V.I. Chemistry of complex compounds of rare-earth elements. Kiev: Naukova dumka. 1966. 495 p. (in Russian).

- 2. **Martell A.** Critical stability constant. Volume 4: Inorganic complexes. NewYork: Springerscience. 1976. 257 p.
- Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия. 1986. 432 с.;
 Bulatov M L. Kalinkin LP. Practical manual for photocolo-

Bulatov M.I., Kalinkin I.P. Practical manual for photocolorimetric analysis. L.: Khimiya. 1986. 432 p. (in Russian).

 Пешкова В.М., Громова М.И. Методы абсорбционной спектроскопии в аналитической химии. М.: Высш. школа. 1976. 280 с.; Peshkova V.M., Gromova M.I. Absorption spectroscopy

methods in analytical chemistry. M.: Vyssh. shkola. 1976. 280 p. (in Russian).

 Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука. 1966. 381 с.;

Ryabchikov D.I., Ryabukhin V.A. Analytical chemistry of rare earth elements and yttrium. M.: Nauka. 1966. 381 p. (in Russian).

Г.Г. Кутлугильдина, Д.К. Зиннатуллина, Ю.С. Зимин

КИНЕТИКА РАСХОДОВАНИЯ ОЗОНА В РЕАКЦИИ С ПОЛИВИНИЛОВЫМ СПИРТОМ

(Башкирский государственный университет) e-mail: moy_mayl@mail.ru, dina.zinnatullina2013@yandex.ru, ziminyus@mail.ru

Спектрофотометрическим методом по расходованию озона в жидкой фазе (H₂O) изучены кинетические закономерности окисления поливинилового спирта. Показано, что в исследуемой реакции при 6÷32 °C озон расходуется по закону второго порядка. Определены константы скорости и активационные параметры реакции.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, окисление, озон, кинетика, активационные параметры реакции

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1-15], что озонированное окисление спиртов разной атомности имеет различные кинетические закономерности. Так, например, озон в реакции с одно- [1-4,6-10,12,14,15] и двухатомными [11,13-15] спиртами (среда – вода, органические растворители) расходуется по закону второго порядка. В то же время, эффективная константа скорости второго порядка окисления одноатомных спиртов (метанола [8], этанола [7] и 2пропанола [8]) в области больших концентраций субстрата не остается постоянной, а возрастает с увеличением начальной концентрации спирта. При окислении полиатомных (с числом ОН-групп $n \ge 3$) спиртов – глицерина [5,8,13-15], этриола [13-15], пентаэритрита [5,8,13-15] и маннита [13-15] – эффективная константа скорости, наоборот, с ростом концентрации субстрата падает. Отмеченное многообразие экспериментальных данных по озонированному окислению спиртов (S) в разных растворителях нашло объяснение в рамках кинетической схемы [14, 15], учитывающей образование промежуточного комплекса спирта с озоном S····O₃:

$$S+O_3 \leftrightarrow S\cdots O_3,$$
 (1)

$$S \cdots O_3 \longrightarrow$$
 продукты, (2)

 $S \cdots O_3 \longrightarrow$ продукты, (2) $S \cdots O_3 + S \longrightarrow$ продукты. (3)

При этом различие в кинетических законах связано с разными стадиями [14,15], которые лимитируют окислительный процесс.

В связи с изложенным, большой интерес вызывает кинетика озонированного окисления поливинилового спирта (ПВС). С одной стороны, ПВС – полиатомный спирт, для которого можно ожидать характерных для спиртов высшей атомности ($n \ge 3$) закономерностей расходования озона. С другой стороны, в молекуле ПВС (в отличие от изученных ранее полиатомных спиртов – глицерина, этриола, пентаэритрита и маннита) имеются не только α -CH-связи, но и β -CH-связи, которые также могут участвовать в реакции с озоном и приводить, соответственно, к изменению закономерностей расходования O₃.

Поэтому целью настоящей работы явилось изучение кинетики расходования озона в реакции с синтетическим полимером – поливиниловым спиртом – в водной среде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования использовали поливиниловый спирт (ПВС) со средней молекулярной массой 31 кДа ([η]=0.58 дл/г, вода, 25 ± 1°С) фирмы «РЕАХИМ». Озон-кислородную смесь получали с помощью озонатора известной конструкции [16], который позволяет получать смесь О₃-О₂, содержащую 1÷2 об.% озона. Растворителем служила свежеперегнанная бидистиллированная вода.

Кинетику реакции изучали по расходованию озона в водной фазе спектрофотометрическим методом при λ=270 нм (ε=2700 л/моль•см [7]). Опыты проводили в термостатированной ячейке специальной конструкции [17], находящейся в кюветной камере спектрофотометра. После предварительного термостатирования в течение 10 мин в ячейку, содержащую водный раствор ПВС определенной концентрации, подавали озонкислородную смесь. Когда концентрация озона в растворе достигала заданного значения, подачу смеси прекращали и наблюдали за расходованием Оз. Отметим, что насыщение озоном достигалось быстро (менее 20 с), так что заданная начальная концентрация поливинилового спирта изменялась за это время незначительно.

Математическую обработку экспериментальных результатов проводили для 95 %-го доверительного интервала.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При взаимодействии O_3 с поливиниловым спиртом в водной среде озон будет расходоваться двумя путями: 1) термическое разложение озона в воде; 2) реакция O_3 с ПВС. Таким образом, для

Таблица 1

изучения кинетики рассматриваемой в настоящей работе реакции необходимы данные, характеризующие разложение озона в отсутствие ПВС.

1. Кинетика термического разложения озона в воде.

Разложение O_3 в бидистиллированной воде в отсутствие поливинилового спирта изучали при 6÷32 °C по методике, описанной в экспериментальной части. При этом в ячейку вместо водного раствора ПВС помещали бидистиллированную воду. Начальные концентрации озона составляли $(1.0\div5.3)\cdot10^{-4}$ моль/л.

Анализ кинетических кривых разложения озона показал, что наилучшее их описание достигается в рамках уравнения первого порядка:

$$-\frac{d[\mathrm{O}_3]}{dt} = k_0[\mathrm{O}_3],$$

где k_0 — эффективная константа скорости разложения озона. На рис. 1 в качестве примера приведены типичная кинетическая кривая разложения O₃ и ее анаморфоза в полулогарифмических координатах:

$$ln \frac{[O_3]_0}{[O_3]_t} = k_0 t,$$

где $[O_3]_0$, $[O_3]_t$ – начальная и текущая концентрации озона (моль/л). О хорошем выполнении последнего уравнения говорит высокое значение коэффициента корреляции r=0.997. Для вычисления константы скорости k_0 использовали участок кривой, соответствующий конверсии ~50-60%, на котором оптическая плотность раствора определялась наиболее надежно.



Рис. 1. Кинетическая кривая разложения озона в бидистиллированной воде и ее полулогарифмическая анаморфоза; 32 °C Fig. 1. The kinetic curve of ozone decomposition in a bidistilled water and its semilogarithmic anamorphosis; 32 °C

Результаты определения константы скорости разложения озона k_0 при разных температурах суммированы в табл. 1, откуда были найдены параметры уравнения Аррениуса:

*lg k*₀=(12±3)–(63±14)/*θ*, *r*=0.996, где θ=2.303·*RT* кДж/моль.

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2015 том 58 вып. 4

Температурная зависимость константы скорости k_0 разложения озона в воде *Table 1.* The temperature dependence of the rate

1 0000 10 110			
constant.	ka. of ozone	e decomposition	n in water

· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	
<i>T</i> , °C	$k_0 \cdot 10^4, \mathrm{c}^{-1}$
6	0.58 ± 0.09
12	0.75 ± 0.07
17	1.38 ± 0.10
22	2.55 ± 0.11
27	3.90 ± 0.13
32	4.72 ± 0.06

2. Кинетика расходования озона в реакции с поливиниловым спиртом.

Кинетику реакции озона с поливиниловым спиртом изучали при 6÷32 °С. Выбор низких температур обусловлен необходимостью изучения начальной стадии окисления ПВС. При этом концентрация продуктов в реакционной смеси будет незначительной и их воздействием на окислительный процесс можно пренебречь. Начальные концентрации ПВС в реакционной смеси изменяли в диапазоне $(0.3 \div 2.0) \cdot 10^{-2}$ моль/л (из расчета на одно структурное звено), озона – $(1.0 \div 5.3) \cdot 10^{-4}$ моль/л; во всех опытах выполнялось соотношение [ПВС]₀ >> [O₃]₀.

На рис. 2 приведены типичные кинетические кривые расходования озона в реакции с макромолекулами поливинилового спирта и их полулогарифмические анаморфозы ($r \ge 0.995$), что однозначно свидетельствует о первом порядке реакции по O₃:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k'[O_3],$$

где k' – эффективная константа скорости реакции. Поскольку $k' >> k_0$ (см. раздел 1), термическим разложением O₃ в условиях наших экспериментов можно пренебречь.



Рис. 2. Кинетические кривые расходования озона в реакции с поливиниловым спиртом и их полулогарифмические анаморфозы; [ПВС]0 = $1.3 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 17 °C (1, 1'), 22 °C (2, 2') Fig. 2. Kinetic curves of ozone consumption in a reaction with polyvinyl alcohol and their semilogarithmic anamorphoses; [PVA]0 = $1.3 \cdot 10^{-2}$ mol/l, 17 °C (1, 1'), 22 °C (2, 2')

Было установлено, что эффективные константы скорости k' прямо пропорциональны начальным концентрациям поливинилового спирта (рис. 3, $r \ge 0.995$):

$$k' = k [\Pi BC]_0.$$

что указывает на первый порядок реакции по полимеру.



Рис. 3. Зависимость k' от [ПВС]₀ в реакции озона с поливиниловым спиртом при разных температурах: 6 °С (1), 17 °С (2), 22 °С (3)

Fig. 3. Dependence of k' on $[PVA]_0$ in a reaction of ozone with polyvinyl alcohol at different temperatures: 6 °C (1), 17 °C (2), 22 °C (3)

Таким образом, скорость расходования озона в реакции с поливиниловым спиртом описывается следующим кинетическим уравнением:

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k \left[\Pi BC \right] \left[O_3 \right], \tag{I}$$

где k – константа скорости реакции озона с поливиниловым спиртом. Отметим, что суммарный второй порядок реакции (первый по каждому из реагентов) наблюдается во всем изученном диапазоне условий проведения процесса. Из зависимостей k'=f ([ПВС]₀) были определены значения к при разных температурах (табл. 2).

Таблииа 2

Температурная зависимость константы скорости *k* реакции озона с поливиниловым спиртом

Table 2. The temperature dependence of the rate constant, *k*, of ozone in the reaction with polyvinyl alcohol

T, ℃	<i>k</i> •10 ⁻² , л/моль•с
6	0.17 ± 0.05
12	0.37 ± 0.04
17	0.42 ± 0.04
22	0.83 ± 0.09
27	1.95 ± 0.08
32	2.83 ± 0.09

Обработка полученных результатов (табл. 2) в координатах уравнения Аррениуса позволила

определить активационные параметры изучаемого процесса:

$$lgk=(14\pm3)-(77\pm2)/\theta$$
,

где *θ*=2.303·RT кДж/моль.

На основании полученных результатов можно сделать следующее заключение. Кинетика расходования озона в реакции с поливиниловым спиртом описывается законом реакции второго порядка (первого - по озону и первого - по субстрату). Подобная закономерность, как отмечалось выше, характерна для озонированного окисления одно- и двухатомных спиртов в области небольших концентраций субстрата и не характерна для окисления спиртов высшей атомности (с числом ОН-групп n≥3) – глицерина, этриола, пентаэритрита и маннита. Здесь, очевидно, реализуется вариант, при котором выполняется следующее соотношение: $k_2 + k_3 / S >> k_{-1}$ (см. схему в начале статьи). При этом все образовавшиеся комплексы S···O₃ ([S···O₃] << /O₃]) превращаются в продукты и, следовательно, скорость расходования озона определяется скоростью реакции (1):

$$-\frac{d[O_3]}{dt} = k_1 [S][O_3].$$
(II)

Таким образом, лимитирующей стадией процесса озонированного окисления поливинилового спирта, как и одно- и двухатомных спиртов, является реакция (1) – реакция взаимодействия озона с молекулами субстрата (сравните уравнения (I) и (II)).

ВЫВОДЫ

Спектрофотометрическим методом установлено, что в водном растворе поливинилового спирта расходование озона однозначно подчиняется закону реакции второго порядка. В интервале от 6 до 32 °С изучена температурная зависимость константы скорости реакции озона с поливиниловым спиртом и определены параметры уравнения Аррениуса: $lgk=(14\pm3)-(77\pm2)/\theta$, где $\theta=2.303 \cdot RT$ кДж/моль.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ (проект 14-03-97026 р_поволжье_а) и проекта (код проекта: 299, 2014 г.), исполняемого в рамках проектной части государственного задания Минобрнауки РФ в сфере научной деятельности.

ЛИТЕРАТУРА

- Williamson D.G., Cvetanovic R.J. // J. Amer. Chem. Soc. 1970. V. 92. N 10. P. 2949-2952.
- Герчиков А.Я., Кузнецова Е.П., Денисов Е.Т. // Кинет. и катал. 1974. Т. 15. № 2. С. 509-511; Gerchikov A.Ya., Kuznetsova E.P., Denisov E.T. // Kinet. i Katal. 1974. V. 15. № 2. Р. 509-511 (in Russian).
- Галимова Л.Г. Механизм окисления циклогексана озоном. Дис. ... к.х.н. Уфа: Ин-т химии Башкирск. филиала АН СССР. 1975. 124 с.;

Galimova L.G. The mechanism of cyclohexane oxidation by ozone. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ufa. IC BBAS USSR. 1975. 124 p. (in Russian).

- Шерешовец В.В., Шафиков Н.Я., Комиссаров В.Д. // Кинет. и катал. 1980. Т. 21. № 6. С. 1596-1598;
 Shereshovets V.V., Shafikov N.Ya., Komissarov V.D. // Kinet. i Katal. 1980. V. 21. N 6. P. 1596-1598 (in Russian).
- Shereshovets V.V., Galieva F.A., Tsarkov A.V., Bikbulatov I.K. // Reakt. Kinet. Catal. Lett. 1982. V. 21. N 3. P. 413-418.
- Шерешовец В.В., Галиева Ф.А., Ахунов И.Р., Комиссаров В.Д., Царьков А.В., Бикбулатов И.Х. // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. № 5. С. 1011-1015;
 Shereshovets V.V., Galieva F.A., Akhunov I.R., Komissarov V.D., Tsarkov A.V., Bikbulatov I.K. // Izv. AN SSSR. 1983. N 5. P. 1011-1015 (in Russian).
- Шафиков Н.Я. Кинетика, продукты и механизм окисления этанола озоном. Дис. ... к.х.н. Уфа: Институт химии Башкирск. филиала АН СССР. 1985. 166 с.;
 Shafikov N.Ya. Kinetics, products and mechanism of ethanol oxidation by ozone. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ufa. IC BBAS USSR. 1985. 166 p. (in Russian).
- Галиева Ф.А. Кинетика брутто-радикального распада гидротриоксидов. Дис. ... к.х.н. Уфа: Институт химии Башкирск. филиала АН СССР. 1986. 185 с.;
 Galieva F.A. Kinetics of total-radical decomposition of hydrothreeoxides. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. Ufa. IC BBAS USSP. 1986. 185 p. (in

chemical sciences. Ufa. IC BBAS USSR. 1986. 185 p. (in Russian).

- Rakovski S., Cherneva D. // Int. J. Chem. Kinet. 1990. V. 22. N 4. P. 321-329.
- Сыроежко А.М., Проскуряков В.А. // Ж. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 8. С. 1346-1349;

Кафедра физической химии и химической экологии

Siroezhko A.M., Proskuryakov V.A. // Zhurn.Prikl. Khimii. 1998. V. 71. N 8. P. 1346-1349. (In Russian).

- Zimin Yu.S., Trukhanova N.V., Shamsutdinov R.R., Komissarov V.D. // React. Kinet. Catal. Lett. 1999. V. 68. N 2. P. 237-242.
- Gerchikov A.Ya., Zimin Yu.S., Trukhanova N.V., Evgrafov V.N. // React. Kinet. Catal. Lett. 1999. V. 68. N 2. P. 257-263.
- Зимин Ю.С., Труханова Н.В., Стрельцова И.В., Комиссаров В.Д. // Кинет. и катал. 2000. Т. 41. № 6. С. 827-830;
 Zimin Yu.S., Trukhanova N.V., Streltsova I.V., Komissa-

Zimin Yu.S., Truknanova N.V., Streitsova I.V., Komissarov V.D. // Kinet. i Katal. 2000. V.41. N 6. P. 827-830 (in Russian).

- 14. Komissarov V.D., Zimin Yu.S., Trukhanova N.V., Zaikov G.E. // Oxid. Commun. 2005. V. 28. N 3. P. 559-567.
- 15. Зимин Ю.С. Кинетика и механизм озонированного окисления спиртов, эфиров, кетонов и олефинов в водной среде. Дис. ... д.х.н. Уфа: Институт органич. химии УНЦ РАН. 2006. 302 с.; Zimin Yu.S. Kinetics and mechanism of ozonized oxidation

of alcohols, ethers, ketones and olefins in an aqueous medium. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ufa. IOC USC RAS. 2006. 302 p. (in Russian).

- Вендилло В.П., Емельянов Ю.М., Филиппов Ю.В. // Завод. лабор. 1959. Т. 25. № 11. С. 1401-1402;
 Vendillo V.P., Emel'yanov Yu.M., Philippov Yu.V. // Zavod. labor. 1959. V. 25. N 11. Р. 1401-1402. (in Russian).
- Комиссаров В.Д., Герчиков А.Я. // Кинет. и катал. 1974. Т. 15. № 4. С. 916-921;
 Komissarov V.D., Gerchikov A.Ya. // Kinet. i Katal. 1974. V. 15. N 4. P. 916-921 (in Russian).

З.Н. Есина, М.Р. Корчуганова

ТЕМПЕРАТУРА ПЛАВЛЕНИЯ И ТЕМПЕРАТУРА КИПЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ

(Кемеровский государственный университет) e-mail: ezn2@rambler.ru

Предложены модели для расчета температуры плавления и температуры кипения н-алканов, карбоновых кислот, н-спиртов и альдегидов. По результатам расчета температуры плавления и температуры кипения найдены эвтектические и азеотропные параметры системы н-спирт – гексан.

Ключевые слова: температура плавления, температура кипения, органические компоненты

ВВЕДЕНИЕ

Для некоторых органических компонентов данные о температуре плавления и температуре кипения противоречивы [1-4]. В [1] отмечается, что методы расчета нормальной точки плавления T_{nn} и нормальной точки кипения $T_{\kappa un}$ обычно низкого качества. Температура плавления рассчитывается как отношение экспериментально определенных энтальпии плавления к энтропии плавления: $T_{nn}=\Delta H_{nn}/\Delta S_{nn}$, но сами эти величины зачастую известны недостаточно точно. Для теоретических расчетов этих величин необходимо учитывать, что ΔH_{nn} зависит от межмолекулярных сил, а ΔS_{nn} связана с типом межмолекулярной симметрии [1].

Точность расчета энтальпии плавления и энтальпии испарения чистых органических компонентов связана с надежностью данных о температуре плавления и температуре кипения [5]. Модели для прогнозирования энтальпии плавления и энтальпии испарения органических компонентов, полученные на основе теории термодинамического подобия, приведены в [1, 5]. Многие модели, предложенные для расчета критической температуры, базируются на данных о температуре кипения [6,7]. Отсутствие данных о температуре плавления и температуре кипения некоторых чистых компонентов ограничивает возможность прогнозирования термодинамических характеристик растворов: энтальпии фазовых переходов, состава и температуры в точках эвтектики и азеотропии, теплоемкости, вязкости, поверхностного натяжения и др.

В данной работе на примере системы *н*спирт – гексан показана возможность применения предложенных моделей (1, 3) для чистых компонентов при расчете фазовых равновесий жидкость – твердое и жидкость – пар, если отсутствуют надежные данные о температуре плавления и температуре кипения.

С целью проверки прогнозирующих моделей для температуры плавления и температуры кипения чистых компонентов приводятся результаты расчета фазовых равновесий жидкость – твердое и жидкость – пар в системе *н*-спирт – гексан с использованием модели PCEAS PCEAS (Phase Chart Eutectic and Azeotropic Systems) [9].

МЕТОДИКА РАСЧЕТОВ

В данной работе предлагается зависимость температуры плавления от числа атомов углерода *N* в молекулах *н*-алканов, карбоновых кислот, *н*спиртов и альдегидов в виде:

$$T_{nn} = AN + B(N)(-1)^N + C, \tag{1}$$

где А, В, С – коэффициенты модели.

В табл. 1 приведены коэффициенты уравнения (1) для гомологических рядов *н*-алканов, карбоновых кислот, *н*-спиртов и алифатических альдегидов.

Таблица 1

Коэффициенты уравнения (1) для расчета температуры плавления

 Table 1. Coefficients of equation (1) for calculation of melting temperature

Гомологический ряд	A, K	B(N), K	С, К	σ _T , <i>K</i>	$\delta_{T,}$ %
<i>н</i> -Алканы 1≤N≤5	16	2(N-4.3)	66.6	3.21	2.08
<i>н</i> -Алканы 6≤N≤11	16	2(N-4.3)	78.6	5.24	1.83
<i>н</i> -Алканы 12≦N≦19	16	2(N-4.3)	109.4	3.53	0.88
Карбоновые кислоты 1≤N≤5	-9.5	9.7	296.1	3.85	0.98
Карбоновые кислоты 6≤N≤15	7.6	5.1	220.0	2.82	0.77
Карбоновые кислоты 16≤N≤26	2.4	1.4	298.0	1.49	0.30
<i>н</i> -Спирты 1≤N≤5	11.60	3.7(N-4)	143.3	3.67	1.49
<i>н</i> -Спирты 6≤N≤9	16.55	0.8(N-4)	126	2.62	0.87
<i>н</i> -Спирты 10≤N≤19	7.74	0.21(N-5)	199	2.72	0.84
<i>н</i> -Альдегиды 1≤N≤5	13	6.7(<i>N</i> – 5)	139.5	2.73	1.21
<i>н</i> -Альдегиды 6≤N≤12	13	1.7(N-5)	142.5	7.62	1.87

Здесь σ_T – среднеквадратичное отклонение и δ_T – средняя относительная погрешность абсолютной температуры:

$$\sigma_{T} = \sqrt{\sum_{j=1}^{k} (T_{j}^{\operatorname{skcn}} - T_{j}^{\operatorname{mod}})^{2} / (k-1)},$$

$$\delta_{T} = \sum_{j=1}^{k} \left(c_{j}^{\operatorname{skcn}} - c_{j}^{\operatorname{mod}} \right) / k c_{j}^{\operatorname{skcn}} \cdot 100\%,$$

где j = 1, 2, ..., k; k - число экспериментальных данных.

В [10] приводится уравнение для связи нормальной температуры кипения органических соединений с молекулярной рефракцией:

$$t_{\rm KMI} = a + b_1 M R_D + b_2 M R_D^2, \qquad (2)$$

где a, b_1, b_2 – эмпирические коэффициенты, MR_D – молекулярная рефракция соединения, см³/моль. Нами предложена также модель для расчета температуры кипения в зависимости от числа атомов углерода в молекуле:

$$T_{\rm KMII} = AN^2 + BN + C, \qquad (3)$$

где А, В, С – коэффициенты модели.

В табл. 2 приведены коэффициенты уравнения (3), а также погрешности расчета температуры кипения по уравнениям (3) и (2) для гомологических рядов *н*-алканов, карбоновых кислот, *н*спиртов и алифатических альдегидов.

Таблица 2

Коэффициенты уравнения (3) для расчета температуры кипения

Table 2. Coefficients of equation (3) for calculation of boiling temperature

Гомологический ряд	А, К	В, К	С, К,	σ _T , K	δ _{Τ,} %	δ _{τ, %} [10]
<i>н</i> -Алканы 1≤N≤9	-2.524	62.451	61.079	4.06	0.86	0.83
<i>н</i> –Алканы 10≤N≤19	-46.9	308.97	185.83	3.80	0.55	0.85
Карбоновые кислоты 1≤N≤15	-0.4586	24.30	347.15	2.06	0.40	0.71
<i>н</i> –Спирты 1≤N≤19	-0.3093	22.228	308.80	3.39	0.55	0.75
<i>н</i> –Альдегиды 1≤N≤14	-1.0614	36.922	219.28	2.08	0.46	0.87

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1, 2 приведены графики зависимости температуры плавления от числа атомов углерода в молекуле для *н*-спиртов и алифатических альдегидов.

На рис. (3-4) приведены графики зависимости температуры кипения от числа атомов углерода в молекуле для *н*-спиртов и алифатических альдегидов.

Для моделирования термодинамических свойств растворов необходимо рассчитать коэффициенты активности компонентов смеси в жидкой и паровой фазах. В [8] приводится обоснование метода минимизации избыточной энергии Гиббса по параметру сольватации. Параметр сольватации λ характеризует отношение числа молекул *А* к числу молекул *В* в соединении.









Рис. 3. Температура кипения *н*-спиртов; 1 – эксперимент [1]; 2 – расчет по формуле (3)

Fig. 3. The boiling temperature of *n*-alcohols; 1 - experiment [1]; 2 - calculation by formula (3)



1 – эксперимент [2]: 2 – расчет по формуле (3)
Fig. 4. The boiling temperature of aliphatic aldehydes; *1* – experiment [2]; 2 – calculation by formula (3)

В [9] предложена модель PCEAS, позволяющая рассчитать коэффициенты активности, равновесные составы жидкость – твердое и жидкость – пар при постоянном давлении или при постоянной температуре, а также параметры эвтектических и азеотропных точек. Входными данными в случае постоянного давления являются температура T^{0}_{i} и энтальпия фазовых переходов ΔH^{0}_{i} чистых компонентов, *i*=1,2.

В большинстве реальных растворов происходит взаимодействие компонентов, приводящее к образованию молекулярных соединений типа АВ. Молекулы компонентов А и В могут также образовывать кластеры, состоящие из молекул одного вида. Отношение числа молекул компонента А к числу молекул компонента В, объединившихся в ассоциаты в жидкой фазе, будем характеризовать коэффициентом ассоциации k_1/k_2 . Коэффициент ассоциации k₁ показывает, сколько молекул компонента А в жидкой фазе объединились в кластер типа АА. Коэффициент ассоциации k_2 показывает, сколько молекул компонента B в жидкой фазе объединились в кластер типа ВВ. Для того чтобы рассчитать энтальпию фазового перехода жидкость - пар, необходимо иметь информацию об ассоциации молекул в паровой фазе. Объединение молекул в паровой фазе будем характеризовать коэффициентом ассоциации $\tau = \tau_1/\tau_2$, характеризующим отношение числа молекул компонента А к числу молекул компонента В. Коэффициент ассоциации определяется в результате применения процедуры термодинамического согласования. Данные о параметре сольватации и коэффициентах ассоциации в жидкой и паровой фазах применяются для описания кривой сосуществования жидкость - пар.

По результатам расчета фазового равновесия бинарной эвтектической системы, коэффициентов ассоциации в жидкости, а также принятой модели ассоциации в паре рассчитывается энтальпия фазового перехода жидкость – пар:

$$\Delta H^{E}_{i \ mean} = \Delta H^{0}_{i \ ucn} k_{i} / \tau_{i},$$

где k_i , τ_i – коэффициенты ассоциации в жидкости и в паре соответственно; $\Delta H^{E}_{i\ ucn}$ – энтальпия испарения чистого *i*-го компонента, *i*=1,2. Это позволяет определить состав раствора, температуру и энтальпию фазового перехода в точках азеотропии.

В табл. 3-4 приводятся результаты расчета состава и температуры бинарной системы *н*-спирт – гексан в эвтектических и азеотропных точках, энтальпии фазового перехода, экспериментальные данные для параметров азеотропных точек [11], а также коэффициенты ассоциации в жидкой k_l/k_2 и паровой τ_l/τ_2 фазах.

Таблица	3
Эвтектические параметры в системе <i>н-</i> спирт–гексан	ł
<i>Table 3.</i> Eutectic parameters in the <i>n</i> -alcohol–hexane	
system	

	sjotem			
Система	<i>х</i> _{1 эвт,}	$t_{\scriptscriptstyle 3BT,}$ °C	ΔH_{36m} ,	k_1/k_2
	мас. д.расч.	расч.	Дж/моль	10/11/2
Метанол-гексан	0.516(0.741)	-119.02	5719	5/3
Метанол*-гексан	0.588(0.681)	-122.32	5214	9/4
Этанол-гексан	0.688(0.805)	-123.14	6547	8/3
Этанол*-гексан	0.684(0.801)	-122.89	6576	8/3
Пропанол*-гексан	0.538(0.626)	-113.17	8135	11/10
Бутанол-гексан	0.469(0.507)	-108.54	11119	24/25
Бутанол*-гексан	0.407(0.444)	-106.45	11365	6/7
Пентанол*-гексан	0.270(0.266)	-101.36	13424	6/7
Гексанол-гексан	0.102(0.087)	-97.17	13242	1/8
Гексанол*-гексан	0.109(0.094)	-97.31	13257	1/8
Гептанол-гексан	0.054(0.040)	-96.18	13244	1/15
Гептанол*-гексан	0.053(0.040)	-96.17	13243	1/16

Примечание: * относится к расчетам эвтектических параметров по результатам прогноза температуры плавления *н*-спирта. В скобках указан состав первого компонента в эвтектике в мольных долях

Note: * are results of eutetic parameter calculations on the results of forecast of melting temperature of n-alcohol. The composition of the first component in eutectic is given in brackets

Таблица 4

Азеотропные параметры в системе <i>н</i> -спирт–гексан
Table 4. Azeotropic parameters in the system n-alcohol-
havana

псханс						
Система	<i>x</i> _{1аз,} мас. д. расч.	<i>t</i> _{аз,} °С расч.	⊿Н _{аз} , Дж/моль	x _{1 аз,} мас. д. эксп.[11]	<i>t</i> _{аз,} °С эксп. [11]	$ au_1/ au_2$
Метанол- гексан	0.299 (0.535)	48.73	35236	0.270 (0.512)	49.50	4.54/ 2.72
Метанол*- гексан	0.367 (0.609)	46.34	38489	0.270 (0.512)	49.50	7.5/ 3.33
Этанол- гексан	0.225 (0.352)	59.58	47894	0.210 (0.334)	58.00- 58.70	5.71/ 2.14
Этанол*– гексан	0.219 (0.345)	59.75	47839	0.210 (0.334)	58.00- 58.70	5.71/ 2.14
Пропанол- гексан	0.052 (0.073)	67.59	65601	0.040 (0.05)	65.65	2.5/0.5
Пропанол*- гексан	0.061 (0.086)	67.38	64933	0.040 (0.05)	65.65	5.5/5

Бутанол-	0.018	68 18	63082	0.032	68 20	12/12 5
гексан	(0.021)	00.40	03982	0.032	08.20	12/12.3
Бутанол*-	0.017	69 15	62011	0.022	68 20	2/2 5
гексан	(0.025)	00.45	03911	0.032	08.20	5/5.5
Пентанол*-	0.012	69 57	62505			2/2 5
гексан	(0.012)	00.37	03393	-	-	5/5.5
Гексанол-	0.001	69 71	62505	Uo oo	Uo op	0.5/4
гексан	(0.001)	00.74	03303	пе аз.	пе аз.	0.3/4
Гексанол*-	Ца ар	He	Ца ар	Ца ар	Цара	
гексан	11 0 a3.	аз.	11 0 a3.	11¢ d3.	11 0 a3.	-

Примечание: * относится к расчетам азеотропных параметров по результатам прогноза температуры кипения *н*спирта. В скобках указан состав первого компонента в азеотропе в мольных долях

Note: * are results of azeotropic parameter calculations on the results of forecast of boiling temperature of n-alcohol. The composition of the first component in azeotrop is given in brackets

выводы

Представленные модели позволяют рассчитывать температуру плавления и температуру кипения органических компонентов, для которых эти характеристики неизвестны. Результаты расчета состава и температуры фазового перехода бинарной системы *н*-спирт – гексан в азеотропных точках по данным прогноза температуры плавления и температуры кипения *н*-спирта согласуются с экспериментальными данными.

ЛИТЕРАТУРА

 Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей. Л.: Химия. 1982. 592 с.; Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. The properties of gases and liquids. 4-th ed. McGraw–Hill. New York. 1977. 741 p.

- Химическая энциклопедия. Т. 1–5. / Под ред. Н. С. Зефирова. М.: Большая Российская Энциклопедия. 1995; Chemical Encyclopedy. V. 1–5, Ed. N.S. Zefirova. Bol'sh. Ross. Entsiklopediya. M.. 1995. (in Russian).
- Справочник химика. Т. 1. Под ред. Б. П. Никольского. Л.: Химия. 1966. 1072 с.; Directory of the chemist. V. 1. Ed. B.P. Nikolskiy. L.:
- Khimiya. 1966. 1072 p. (in Russian). **Dreisbach R.R.** Physical properties of chemical compounds. Adv. Chem. Ser., ACS Monogr. V. 15, 22. Amer. Chem. Soc. Washington D.C. 1955.
- 5. Есина З.Н., Корчуганова М.Р. // ЖФХ. 2014. Т. 88. № 12. С. 1-7.;

Esina Z.N., Korchuganova M.R. // Zhurn. Fiz. Khim. 2014. V. 88. N 12. P. 1–7. (in Russian).

- Lydersen A.L. Estimation of critical properties of organic compounds. Univer. Wisconsin Coll. Eng. Exp. Stn. Rep. 3. Madison. Wis. April. 1955.
- 7. Nokay R. // Chem. Eng. 1959. V. 66. N 4. P. 147.
- Есина З. Н., Корчуганова М.Р., Мурашкин В.В. // Вестник ТГУ. Управл., вычислит. техника и информатика. 2011. Т. 16. №3. С. 13–23;
 Esina Z.N., Korchuganova M.R., Murashkin V.V. // Vestnik TGU. Upravl., vychislit. tekhnika i informatika. 2011. V. 16. N 3. P. 13–23 (in Russian).
- Есина З.Н., Мурашкин В.В., Корчуганова М.Р. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 1. С. 43-46;

Esina Z.N., Murashkin V.V., Korchuganova M.R. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 1. P. 43–46 (in Russian).

- Сагадеев Е.В., Барабанов В.П. // ЖФХ. 2004. Т. 78. № 12. С. 2119–2125;
 Sagadeev E.V., Barabanov V.P. // Zhurn. Fiz. Khim. 2004. T. 78. N 12. P. 2119–2125 (in Russian).
- Огородников С.К., Лестева Т.М., Коган В.Б. Азеотропные смеси. Справочник. / Под ред. проф. В.Б. Когана. Л.: Химия. 1971. 849 с.;
 Ogorodnikov S.K., Lesteva T.M., Kogan V.B. Azeotropic mixtures.Reference book. Ed. V. B. Kogan. L.: Khimiya. 1971. 849 p. (in Russian).

Р.Р. Сырлыбаева, С.Н. Гусейнова, Н.Ч. Мовсум-заде, Э.М. Мовсум-заде

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДНЫХ НИТРИЛОВ

(Уфимский государственный нефтяной технический университет) e-mail: guseynovas@yandex.ru; raulia@mail.ru

Квантово-химическими методами рассчитаны термодинамические параметры комплексов ранее полученных функционально замещенных кремнийорганических нитрилов с солями переходных металлов. Показано, что в ряду CoCl₂>CuCl₂>NiCl₂>ZnCl₂ термодинамическая выгодность реакций комплексообразования и устойчивость образующихся координационных соединений снижается.

Ключевые слова: нитрилы, кремнийорганические нитрилы, силаны, DFT-расчеты, комплексы переходных металлов

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы все больший интерес ученых стали привлекать нитрильные соединения. В многочисленных исследованиях показано, что введение нитрильной группы в различные молекулы может способствовать получению материалов с практически ценными, даже уникальными свойствами: морозостойкостью, маслостойкостью, стабильностью к термоокислению [1]. В связи с этим, нами ведется разработка методов синтеза и исследование силанов, содержащих цианогруппу [2], а также их комплексов с солями переходных металлов. В частности, нами синтезирован ряд кремнийорганических нитрилов (схема 1) – 2цианэтилхлорсиланов 1-3 и 1-цианвинилхлорсиланов 4-6 [3].

Изучение строения соединений 1-6 проводилось методом ИК-спектроскопии [3]. В ИК спектрах кремнийорганических нитрилов выделяются полосы поглощения в областях 1251 см⁻¹ (Si-CH₂), 810-670 см⁻¹ (Si-Cl), 2340 см⁻¹ (C=N). Кроме того, эти соединения исследовались квантово-химическими методами: для этих соединений были рассчитаны энтальпия, энтропия образования, длины связи и дипольные моменты. Расчеты показали, что в зависимости от количества нитрильных групп и взаимного расположения двойных связей в соединениях 1-6 существенно меняются дипольные моменты (достигают максимума при наличии трех нитрильных групп) и полярность связи, что влияет на реакционную способность, в том числе и на способность координации с солями переходных металлов [4].

Известно, что нитрильные соединения, скоординированные с ионами металлов (особенно переходных), часто приобретают совершенно новые свойства, например биологическую и каталитическую активность и т.д. [5]. Так, проведенные нами ранее экспериментальные исследования биологической активности комплексов цинка, меди, никеля и кобальта с полимерами на основе акрилонитрила, показали, что эти соединения обладают антимикробной стойкостью к патогенным грибкам и бактериям [6].

Целью настоящей работы является изучение процессов, протекающих при образовании комплексов переходных металлов с кремнийорганическими нитрилами 1-6 (схема 2) и выявление, с учетом полученных данных, факторов, влияющих на протекание этих реакций.

$$Cl_xSiR_y+MCl_2\rightarrow Cl_xSiR_y\cdot MCl_2$$

$$Cxema 2$$

$$Scheme 2$$

 Cl_xSiR_y (x, y=1,2,3; R=CH₂CN, C(CN)=CH₂) — кремнийорганические нитрилы 1-6; MCl₂ = CoCl₂, NiCl₂, CuCl₂, ZnCl₂; Cl_xSiR_y·MCl₂ — образующийся комплекс.

Для этого квантово-химическими методами были найдены и сопоставлены значения термодинамических параметров реакций комплексообразования. Также были проведены расчеты некоторых кинетических параметров реакций.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Расчеты выполнены с помощью пакета программ Firefly [7], который базируется на исходных кодах пакета PC GAMESS [7], в рамках тории функционала плотности (DFT, обменнокорреляционный функционал PBE96, базис SVP) [8,9]. Выбранный метод обеспечивает достаточную точность расчета геометрических и энергетических параметров кремнийорганических нитрилов, а также соединений, содержащих ионы переходных металлов [10-14]. Расчеты проводились для газовой фазы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В изучаемых комплексах $Cl_xSiR_y MCl_2$ координационная связь между атомом металла и нитрильной группой образуется в основном за счет неспаренных $\sigma(CN)$ - и $d_{\sigma}(M)$ -электронов. Исследования показали, что комплексы предпочти-

тельно стабилизируются в низкоспиновых состояниях. Цианидные комплексы имеют следующие значения мультиплетностей основных состояний: 1 (M = Ni, Zn), 2 (Со, Cu) со спиновыми плотностями на атомах металла ρ (M) = 0.11 (Со, нитрилы 1-3), 0.09 (Со, нитрилы 4-6), 0.00 (Ni, нитрилы 1-3), 0.00-0.02 (Ni, нитрилы 4-6), 0.025 (Сu, нитрилы 1-3), 0.05-0.07 (Сu, нитрилы 4-6).

Исходя из общих соображений, в результате реакций согласно схеме 2 между нитрилами 1-6 и солями переходных металлов возможно образование 24 разкомплексов, различающихся личных кремнийорганическим нитрилом и координированной солью металла. Нами произведен теоретический анализ термодинамических параметров этих процессов. Рассчитаны изменения энтальпии, энтропии, а также изменения энергии Гиббса для всех реакций получения комплексов кремнийорганических нитрилов 1-6 (таблица). Согласно полученным результатам, все рассчитанные значения энергии Гиб-

бса реакций комплексообразования отрицательны, что свидетельствует о том, что эти реакции термодинамически разрешены и потенциально возможны. Отрицательное значение энтальпии всех реакций указывает на экзотермичность процесса образования комплексов.

Изменение энергии Гиббса в реакциях определяется энтальпийным и энтропийным факторами, в изучаемых реакциях наибольший вклад в изменение энергии Гиббса вносит энтальпийный вклад при небольшом изменении энтропийного. Полученные данные свидетельствуют, что изменение энтропии в системах мало зависит от строения изучаемых кремнийорганических нитрилов и природы металла-комплексообразователя: во всех случаях величина Т Δ S лежит в интервале от -46.4 до -29.4 кДж/моль. С увеличением порядкового номера металла вдоль 3*d*-периода энтропийный вклад несколько уменьшается. Изменение энтропии в реакциях комплексообразования цианэтилхлорсиланов 1-3 незначительно выше изменения энтропии в реакциях цианвинилхлорсиланов 4-6.

Таблица 1

Термодинамические параметры реакций комплексообразования хлоридов переходных металлов с 2цианэтилхлорсиланами 1-3 и цианвинилхлорсиланами 4-6 (схема 2) при 25.0 °С, кДж/моль *Table 1.* Thermodynamic parameters of reactions of complexing chlorides of transition metals with 2-cyanethylchlorsilanes 1-3 and cyanvinylchlorsilanes 4-6 (scheme 2) under 25.0 °C, kJ/mole

№ реакции	Обра- зую- щийся ком- плекс	ΔН	ΤΔS	ΔG	№ реакции	Образую- щийся комплекс	ΔН	ΤΔS	ΔG
1	$\underline{1}^{*}CoCl_{2}$	-143.0	-45.7	-97.4	4	$\underline{4}^{*}CoCl_{2}$	-158.9	-46.4	-112.5
2	$\underline{2}$ *CoCl ₂	-138.0	-43.8	-94.2	5	$\underline{5}^{*}CoCl_{2}$	-149.8	-45.6	-104.3
3	<u>3</u> *CoCl ₂	-132.3	-40.5	-91.8	6	<u>6</u> *CoCl₂	-142.5	-41.6	-101.0
7	1*NiCl ₂	-124.4	-43.9	-80.4	10	<u>4</u> *NiCl ₂	-136.3	-44.9	-91.4
8	<u>2</u> *NiCl ₂	-119.0	-41.9	-77.0	11	<u>5</u> *NiCl ₂	-126.8	-43.4	-83.4
9	<u>3</u> *NiCl ₂	-111.4	-36.7	-74.7	12	<u>6</u> *NiCl ₂	-117.7	-37.1	-80.6
13	<u>1</u> *CuCl ₂	-95.2	-38.8	-56.4	16	<u>4</u> *CuCl ₂	-101.4	-41.8	-59.6
14	$\underline{2}$ *CuCl ₂	-89.0	-39.0	-50.1	17	$\underline{5}^{*}CuCl_{2}$	-91.7	-40.8	-50.9
15	$\underline{3}^*CuCl_2$	-77.4	-32.0	-45.4	18	$\underline{6}^*CuCl_2$	-77.1	-35.6	-41.5
19	<u>1</u> *ZnCl ₂	-78.7	-40.1	-38.6	22	4*ZnCl ₂	-83.4	-41.8	-41.6
20	$\underline{2}$ *ZnCl ₂	-72.4	-37.0	-35.4	23	$5 * ZnCl_2$	-74.2	-39.5	-34.7
21	$\underline{3}*ZnCl_2$	-61.6	-29.4	-32.2	24	$\underline{6}$ *ZnCl ₂	-64.8	-36.3	-28.5

В результате исследований проанализировано влияние строения нитрилов 1-6 и природы 3*d*-металлов на их реакционную способность в процессах комплексообразования. Сравнение термодинамических параметров реакций с участием солей различных переходных металлов показало, что при увеличении порядкового номера атома металла М вдоль 3*d*-периода, с заполнением *d*орбиталей, значения свободных энергий Гиббса уменьшаются. Например, свободные энергии комплексообразования хлоридов кобальта, никеля, меди и цинка с нитрилами 1-3 лежат в интервалах от -97.4 до -91.8 кДж/моль, от -80.4 до -74.7 кДж/моль, от -56.4 до -45.4 кДж/моль, от -56.4 до -38.6-32.2 кДж/моль, соответственно. Аналогичные значения для реакций нитрилов 4-6 равны: от -112.5 до -101.0 кДж/моль для CoCl₂, от -91.4 до -80.6 кДж/моль для NiCl₂, от -59.6 до -45.4 кДж/моль для CuCl₂, от -41.6 до -28.5 кДж/моль для ZnCl₂. Разница между значениями свободной энергии комплексообразования при последовательном переходе между металлами составляет 13-39 кДж/моль, наибольшее отличие наблюдается между энергиями комплексов меди и никеля. Подобное изменение энергии Гиббса отражает снижение термодинамической выгодности комплексообразования в ряду CoCl₂>CuCl₂>NiCl₂>ZnCl₂ и уменьшение устойчивости образующихся координационных соединений.

Сравнение термодинамических параметров реакций с участием 2-цианэтилхлорсиланов 1-3 и 1-цианвинилхлорсиланов 4-6 показало, что процессы комплексообразования нитрилов 4-6 в большинстве случаев протекают с меньшими значениями свободной энергии, чем реакции нитрилов 1-3. Попарное сравнение свободных энергий Гиббса реакций моно-, ди-, и трихлорзамещенных нитрилов 1-6 с одинаковыми солями, выявило разницу в 3-6 кДж/моль. При увеличении порядкового номера атома металла М вдоль 3d-периода эта разница уменьшается: 15.1 кДж/моль (CoCl₂), 10.9 кДж/моль (NiCl₂), 3.2 кДж/моль (CuCl₂), 3.0 кДж/моль (ZnCl₂) для монохлорзамещенных нитрилов. Таким образом, 2-цианэтилхлорсиланы 1-3 менее реакционноспособны в реакциях комплексообразования с 3d-металлами, чем цианвинилхлорсиланы 4-6. Исключениями являются реакции ди- и трихлорзамещенных нитрилов с хлоридом цинка (реакции 20, 21, 23, 24), и трихлорзамещенных нитрилов с хлоридом меди (реакции 15, 18) – в этих случаях комплексообразование 2-цианэтилхлорсиланов предпочтительнее.

Среди комплексов моно-, ди-, и трихлорзамещенных нитрилов наиболее стабильны соединения монохлорзамещенных нитрилов, с увеличением количества атомов хлора у атома кремния, значение свободной энергии реакций повышается. Этот рост энергии в зависимости от строения нитрила и соли 3d-металла составляет 2.3-9.4 кДж/моль. Наибольшие эффекты от увеличения числа атомов хлора наблюдаются в случае 1-цианвинилхлорсиланов 4-6 и при переходе от монохлорзамещенных нитрилов к дихлорзамещенным.

выводы

Путем квантово-химического моделирования, с использованием DFT-метода PBE96/SVP, определены термодинамические параметры реакций комплексообразования 2-цианэтилхлорсиланов и 1-цианвинилхлорсиланов с солями переходных металлов. Показано, что эти реакции являются термодинамически выгодными процессами. Термодинамические параметры реакций зависят как от природы металла-комплексообразователя, так и от строения кремнийорганического нитрила.

Установлено, в что ряду $CoCl_2>CuCl_2>$ >NiCl₂>ZnCl₂, с заполнением *d*-орбиталей, термодинамическая выгодность реакций комплексообразования и устойчивость образующихся координационных соединений снижается.

2-Цианэтилхлорсиланы менее реакционноспособны в процессах комплексообразования с 3*d*-металлами, чем 1-цианвинилхлорсиланы. Среди комплексов моно-, ди-, и трихлорзамещенных нитрилов наиболее стабильны соединения монохлорзамещенных нитрилов, с увеличением количества атомов хлора у атома кремния, термодинамическая выгодность реакций снижается.

ЛИТЕРАТУРА

- Перегуд Е.А. Санитарная химия полимеров. Санитарнохимические исследования при производстве и применении синтетических полимеров. Л.: Химия. 1967. 380 с.; Peregud E.A. Sanitary chemistry of polymers. Sanitarychemicals studies at production and application of synthetic polymers. L.: Khimiya. 1967. 380 p. (in Russian).
- 2. Мовсум-заде Э.М. Усп. химии. 1979. Т. 48. № 3 С. 520-532;
- **Movsum-zade E.M.** // Uspekhi khimii. 1979. V. 48. N 3 P. 520-532 (in Russian).
- Андрианов К.А., Мовсум-заде Э.М., Шихиев И.А., Мамедов М.Г., Насиров Я.Ф. // ДАН СССР. 1975. Т. 223. № 6. С. 1366 – 1368;
 Andrianov K.A., Movsum-zade E.M., Shikhiev I.A., Mamedov M.G., Nasirov Ya.F. // DAN SSSR. 1975. V. 223. № 6. Р. 1366 – 1368 (in Russian).
- Сырлыбаева Р.Р., Гусейнова С.Н. // БХЖ. 2013. Т. 20. № 7. С. 103-107;
 Syrlybaeva R.R., Guseiynova S.N. // ВКhZ. 2013. V. 20.
- N 7. Р. 103-107 (in Russian). 5. **Кузнецов М.Л.** // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 4. С. 307-326;

Kuznetsov M.L. / Uspekhi Khimii. 2002. V. 71, N 4. P. 307-326 (in Russian).

 Мовсум-заде Н.Ч, Сафиуллина И.И., Пузин Ю.И. // Промышл. пр-ва и использ. эластомеров. 2013. Вып. 2. С. 16-21; Movsum-zade N.Ch., Safiullina I.I., Puzin Yu.I. // Promysh-

lennoe proizvodstvo i ispol'zovanie elastomerov. 2013. N 2. P. 16-21 (in Russian).

- 7. Granovsky Alex A. http://classic.chem.msu.su/gran/ gamess/index.html.
- Perdew J.P., Burke K., Enzerhof M. // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865-3886.

- Schäfer A, Horn H, Ahlrichs R. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. P. 2571-2577.
- Autschbach J., Jensen L., Schatz G.C., Tse Y.C.E., Krykunov M. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 2461-2473.
- 11. Cramariuc O., Hukka T.I., Rantala T.T., Lemmetyinen H. // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. P. 12470-12476.
- Cramariuc O., Hukka T.I., Rantala T.T. // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 9435-9441.
- Coskuner O., Jarvis E.A.A. // J. Phys. Chem. A. 2008. V. 112. P. 2628-2633.
- Rakow J.R., Tu'llmann S., Holthausen M.C. // J. Phys. Chem. A. 2009. V. 113. P. 12035–12043.

УДК 544.353:544.722.2:544.723.2.023.221

А.А. Федорова

ТЕРМОДИНАМИКА АДСОРБЦИИ I,I-ЭЛЕКТРОЛИТОВ ИЗ БИНАРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ ЭТАНОЛ – ВОДА НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ РАСТВОР – ВОЗДУХ

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

Экспериментально получены изотермы адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия из воды и бинарных водно-органических растворителей этанол – вода при температурах 298 и 303 К. На основании предложенных моделей адсорбции ионов электролита рассчитаны дифференциальные теплоты и энтропии адсорбции. Установлено, что для изученных соединений величины термодинамических характеристик адсорбции и структуру поверхностных слоев будут в большей степени определять закономерности сольватации катионов.

Ключевые слова: адсорбция, изотермы, термодинамика, теплоты, энтропии, сольватация

направлением Важным практического применения жидкофазных материалов на основе многокомпонентных растворов является целенаправленное изменение адгезионных свойств поверхностей различной химической природы [1-3]. Регулирование изменения смачивающей способности растворов может быть достигнуто за счет введения добавок органических и неорганических компонентов, относящихся к классам ПАВ и ПИАВ и имеющих различную адсорбционную способность по отношению к границе раздела фаз. Очевидно, что изучение адсорбции в таких системах представляет определенный интерес в плане прогнозирования изменения свойств поверхности.

Алифатические спирты, которые чаще всего используются как органические компоненты бинарных растворов, относятся к классу ПАВ [2], а неорганические – соли, основания и кислоты – проявляют поверхностно-инактивные свойства. Однако установлено, что в определенных концентрационных областях электролиты в водных растворах также проявляют свойства ПАВ [4,5]. Данный факт, несомненно, связан с особенностями адсорбции и формирования поверхностных слоев на границе раздела фаз жидкость – газ в различных областях концентраций растворенных веществ. Однако, необходимые для обсуждения закономерностей адсорбции электролитов на жидких поверхностях термодинамические характеристики процессов, в литературе не приводятся.

Цель настоящей работы – исследование особенностей адсорбции хлоридов водорода, натрия и калия из бинарных растворителей этанолвода с содержанием органического компонента 0.1, 0.18 и 0.3 мольных долей на границе раздела фаз раствор-газ и определение термодинамических характеристик процесса.

Выбор объектов исследования обусловлен следующими причинами. Хлориды щелочных металлов наиболее широко используются при экспериментальных исследованиях структуры и сольватационных свойств водных и неводных растворов электролитов, а бинарные растворители этанол – вода обладают физико-химическими свойствами, моделирующими свойства водных растворов низших алифатических спиртов [6,7], широко используемых в различных отраслях промышленности. Основой для расчетов термодинамических характеристик адсорбционных равновесий, проведенных в работе, служили ранее полученные экспериментальные данные [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Основой определения поверхностной активности растворов электролитов в воде и водных растворах этанола служили экспериментальные изотермы поверхностного натяжения. Поверхностное натяжение растворов измеряли методом Ребиндера и методом капиллярного поднятия [3]. Измерения проводили при температурах 298 и 303 К. Точность поддержания температуры составляла ±0.05 К.

Для определения систематических погрешностей эксперимента были измерены поверхностные натяжения водных растворов уксусной кислоты и этанола в интервале концентраций органических компонентов 10÷90 масс.% при 298 К. Воспроизводимость результатов измерений в отдельных сериях опытов составляла 0.4÷0.5%, а максимальное отклонение значений поверхностного натяжения растворов от справочных данных [8] не превышало 0.6% от измеряемых величин.

Поскольку содержание электролита в любой из систем не превышало 2.5 мол.%, все исследуемые растворы электролитов считали разбавленными. Для экспериментальных изотерм поверхностного натяжения проводилась сплайнинтерполяция уравнениями вида Шишковского [3]. Далее дифференцированием, с использованием фундаментального адсорбционного уравнения Гиббса (1) рассчитывали величины избыточных адсорбций растворенных веществ [9]:

$$\Gamma_2 = -\frac{c_2}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc_2},\tag{1}$$

где σ – поверхностное натяжение раствора, T – температура, c_2 – концентрация электролита.

Поскольку ни одно из известных уравнений изотерм адсорбции не описывает экспериментальные изотермы во всем интервале концентраций растворенных веществ, расчет величин полной адсорбции проводили в рамках предложенных нами ранее моделей совместной адсорбции двух ионов и преимущественной адсорбции одного из ионов, составляющих молекулу электролита [10].

На основании допущений, изложенных в работе [10], были получены уравнения изотерм избыточной адсорбции ионов для механизмов совместной – (I), и преимущественной – (II) адсорбции:

$$\Gamma_2 = n^0 \cdot \frac{x_1 x_2 \cdot (\sqrt{K_I} - 1)}{1 + 2 \cdot (\sqrt{K_I} - 1) \cdot x_2}, \tag{I}$$

$$\Gamma_2 = n^0 \cdot \frac{x_I x_2 \cdot (K_{II} - 1) + K_{II} \cdot x_2^2}{1 + (K_{II} - 2) \cdot x_2}$$
(II)

где Γ_2 – избыточная адсорбция ионов, n^0 – суммарное число молей всех компонентов в адсорбционном слое, отнесенное к 1 м² поверхности, K_I и K_{II} – концентрационные константы адсорбционного равновесия моделей (I) и (II) соответственно; x_I и x_2 – мольные доли растворителя и ионов в объемной фазе.

Полученные зависимости избыточной адсорбции от мольной доли ионов в объемной фазе – x_2 обработаны в рамках уравнений (I), (II) и их комбинации с учетом состава растворителя. Для решения уравнений использовали усовершенствованный метод Ньютона [11]. Погрешность задавалась точностью экспериментальных данных и не превышала 1% от измеряемых величин. Найденные при оптимизации параметры адсорбции – n^0 , K_I и K_{II} позволили определить мольные доли ионов в поверхностном слое – x^{s_2} и величины полных адсорбций – a при различных концентрациях электролитов в растворе по соотношениям [1]:

$$x_{2}^{s} = \frac{K_{II} \cdot x_{2}}{1 + (K_{II} - 2) \cdot x_{2}},$$
 (2)

$$x_{2}^{s} = \frac{\sqrt{K_{1} \cdot x_{2}}}{1 + 2 \cdot (\sqrt{K_{1}} - 1) \cdot x_{2}},$$

$$a = n^{0} \cdot x^{s}_{2} \cdot (4)$$
(3)

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты показали, что в водных растворах при концентрациях электролитов выше 0.6÷0.75 при 298 К и 0.25÷0.5 М при 303 К процесс адсорбции описывает модель преимущественной адсорбции одного иона, а при более низких концентрациях – комбинация обоих вариантов разработанной модели с весовым коэффициентом для модели совместной адсорбции двух ионов равным 0.1÷0.9.

В бинарном растворе с мольной долей этанола равной 0.1 при концентрации менее 0.45 моль/кг для хлорида водорода и свыше 0.8÷0.9 моль/кг для всех электролитов процесс описывает лишь модель преимущественной адсорбции (II), а в области низких и средних концентраций реализуется комбинация вариантов моделей с весовым коэффициентом 0.05÷0.25 для модели (I).

Повышение содержания спирта в растворе приводит к уширению концентрационного интервала реализации комбинации предложенных моделей. Так, к примеру, в растворе с содержанием органического компонента 0.3 м. д. для хлорида водорода комбинация моделей описывает процесс практически во всем концентрационном интервале при всех температурах с весовым коэффициентом 0.05÷0.25 для модели (I).

Примеры полученных изотерм полной адсорбции электролитов приведены на рис.1-3. Формально все полученные зависимости можно отнести к типу 5S по Гильсу [12]. Согласно [12], изотермы данного типа реализуются в случае, если адсорбат связывается в поверхностном слое в виде кластеров или цепей, в которых энергии адсорбционной связи падают с ростом количества адсорбированного вещества, его адсорбционная способность сравнима с адсорбционной способностью растворителя, а интенсивность взаимодействий адсорбат – адсорбат высока.



Рис. 1. Изотермы полной адсорбции хлоридов из воды при 298 K: 1 – HCl, 2 –KCl, 3 – NaCl Fig. 1. The isotherms of total adsorption of chlorides from water

at 298K: 1 – HCl, 2 –KCl, 3 – NaCl



Рис. 2. Изотермы полной адсорбции хлорида натрия из в воды – 1 и растворов этанол- вода с содержанием органического компонента мол.дол.: 2 - 0.1, 3 - 0.18 и 4 - 0.3 при 303 K Fig. 2. The isotherms of total adsorption of sodium chloride from water – 1 and from ethanol-water solutions with mole fractions of ethanol: 2 - 0.1, 3 - 0.18 и 4 - 0.3 at 303 K

Проведенные расчеты позволяют утверждать, что вид полученных изотерм непосредст-

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2015 том 58 вып. 4

венно связан с перестройками поверхностных слоев в ходе адсорбции. К примеру, в водных растворах катионы при гидратации оказывают ориентирующие действие на диполи воды на границе раздела фаз [5,6,13]. С ростом концентрации растворенных веществ такое действие вызывает снижение поверхностной концентрации катионов, и на межфазной поверхности локализуются преимущественно хлорид-ионы [13], а на изотермах адсорбции наблюдается экстремум. Аналогичные перестройки будут характерны и для водноспиртовых растворов.



Рис. 3. Изотермы полной адсорбции хлоридов из растворов этанол-вода с содержанием органического компонента x₂ = 0.3 при 298 К: 1 – HCl, 2 – KCl, 3 – NaCl Fig. 3. The jeatherms of total adsorption of sodium chloride from

Fig. 3. The isotherms of total adsorption of sodium chloride from water -1 and from ethanol-water solutions with mole fractions of ethanol $x_2 = 0.3$ at 298 K: 1 - HCl, 2 - KCl, 3 - NaCl

Известно [14,15], что ионы H⁺, Na⁺, Cl⁻ стабилизируют структуру водного раствора и характеризуются положительной гидратацией, а ион К⁺ при температурах близких к 298 К – отрицательной и относится к структуроразрушающим. В свою очередь, катионы Na⁺ занимают промежуточное положение между устойчиво гидратированными ионами Н⁺ и рыхлогидратированными ионами К⁺. Очевидно, что структурирующее действие на объемную фазу у хлорида калия будет наименьшим, что должно вызвать возрастание величин его адсорбции на межфазной поверхности в сравнении с адсорбцией хлоридов водорода и натрия. Полученные данные (рис. 1) подтверждают данное предположение и адсорбция электролитов из воды, действительно, возрастает в ряду HCl<NaCl<KCl.

Спирты, также как и вода, обладают слабой сольватирующей способностью по отношению К⁺, однако относятся к классу типичных ПАВ и склонны к активной адсорбции на жидких межфазных поверхностях. Поэтому следует ожидать, что вклад этанола в формирование поверхностного слоя в растворах электролитов может быть весьма значительным. Расчеты показали, что в растворителе этанол – вода адсорбция хлоридов калия и натрия снижается с ростом доли спирта в растворе, а хлорида водорода, напротив, увеличивается и превышает значения для воды. В целом для всех исследуемых концентраций этанола адсорбция повышается в ряду NaCl<KCl<HCl. С увеличением температуры адсорбция хлорида водорода снижается, а хлоридов натрия и калия возрастает во всех исследуемых системах.

Таким образом, во всех изученных растворителях изотермы имеют экстремальный характер, который обусловлен, главным образом, изменением состава сольватационных комплексов индивидуальных ионов и как следствие – структуры поверхностных слоев на границе раздела фаз.

Изотермы полной адсорбции позволили рассчитать дифференциальные теплоты и энтропии адсорбции электролитов. Расчет теплот адсорбции проводили классическим методом из экспериментальных изостер, а изменений энтропий – из значений изменений энергий Гиббса, найденных по изотермам адсорбции с учетом выбранной несимметричной системы стандартных состояний, и теплот адсорбции. Примеры результатов расчетов для различных систем представлены в табл. 1-3.

Характер изменения величин термодинамических характеристик адсорбции электролитов с ростом концентрации электролита или этанола в системе можно объяснить со следующих позиций. Установлено [6,14,15], что особенности сольватации ионов влияют на величины тепловых эффектов растворения электролитов. В частности, HCl характеризуется экзотермичными теплотами растворения в воде, в то время как NaCl и KCl показывают эндоэффекты, причем для хлорида калия эти эффекты выше [6,14,15]. Поскольку, адсорбция из растворов всегда сопровождается десольватацией молекул адсорбирующихся веществ [12], то и формирование адсорбционных поверхностных слоев будет определяться закономерностями процессов сольватации в объеме раствора и десольватации при переходе ионов в поверхностный слой, что непосредственно скажется также и на величинах термодинамических характеристик процесса.

Теплоты сольватации электролитов экзотермичны и зависят как от природы стехиометрической смеси ионов, составляющих молекулу электролита, так и от природы растворителя. В рядах однотипных соединений с общим анионом эти величины становятся более отрицательными с уменьшением радиуса противоположно заряженного иона [14,15]. Можно утверждать, что возрастание прочности сольватной оболочки катиона приводит как к снижению теплот сольватации, так и к росту теплот десольватации. В свою очередь, вклад десольватации в величины теплот адсорбции электролитов из растворов может приводить к эндоэффектам, величины которых будут определяться природой катиона, степенью его сольватации и величиной адсорбции в данной концентрационной области.

Таблица 1 Теплоты адсорбции хлоридов из воды при 298 К *Table 1.* The heats of chlorides adsorption at 298 К

m NOH /m	$arDelta_{a\partial c} H^{0},$ кДж/моль					
т, моль/кг	HCl	NaCl	KCl			
0.10	-73.0±3.66	109.0±5.2	43.0±2.16			
0.20	-69.0±3.47	112±5.62	55.0±2.74			
0.40	33.0±1.65	68.0±3.40	46.0±2.30			
0.50	43.0±2.15	43.0±2.15	36.0±1.80			
0.60	54.0±3.45	63.0±3.15	58.0±2.90			
0.70	65.0±3.25	77.0±3.85	11.5±0.58			
0.80	19.0±0.95	88.0±4.40	5.0±0.25			
0.90	38.0±1.90	7.3±0.37	3.2±0.16			
1.10	41.0±2.05	7.2±0.36	-3.8±0.19			

Таблица 2

Теплоты адсорбции хлорида натрия из растворителей этанол-вода при 298К

Table 2. The heats of sodium chloride adsorption from ethanol-water solvents at 298K

<i>m</i> ,	$arDelta_{a \partial c} H^{0},$ кДж/моль					
моль/кг	$x_2 = 0.1$	$x_2 = 0.18$	$x_2 = 0.3$			
0.10	128±6.42	-34 ± 1.70	-78±3.89			
0.20	120±6.01	-7.5±0.37	-89±4.46			
0.30	144±7.18	-12 ± 0.62	-50±2.52			
0.40	135±6.75	-9.8 ± 0.49	-21±1.05			
0.56	15±0.74	-18 ± 0.90	-9.3±0.46			
0.60	10±0.52	-11±0.56	-2.7±0.13			
0.80	-19±0.93	8.5±0.42	-			
0.90	-89 ± 0.40	4.7±0.24	-			
0.95	-4.6±0.23	7.3±0.37	-			

Таблица З

Энтропии адсорбции хлорида натрия при 298 К *Table 3.* The entropies of sodium chloride adsorption at 298К

	2,011						
т,	$\Delta_{a\partial c}\overline{m{s}}^{0},\;$ Дж/(моль·К)						
моль/кг	вода	$x_2 = 0.1$	$x_2 = 0.3$				
0.10	380±40	325±33	-376±37				
0.36	300±30	600±60	-448±45				
0.40	240±24	488±49	-433±43				
0.50	160±16	61±6	-403±40				
0.60	220±22	46±5	-368±37				
0.70	270±27	-114±11	-337±33				
0.80	300±30	-54±5	-				
0.90	31±3	-18±2	-				
0.95	30±3	-8.4 ± 0.8	-				

Расчет изостерических теплот адсорбции хлоридов подтвердил указанную корреляцию. Действительно, для водных растворов адсорбция экзотермична лишь у хлорида водорода в области высоких разбавлений и хлорида калия при молярности выше 0.9М. При переходе от воды к бинарному растворителю с м. д. этанола 0.1 теплоты возрастают и адсорбция экзотермична в области концентраций выше 0.70÷0.85 моль/кг. Дальнейшее увеличение содержания этанола в растворе до 0.3 м.д. приводит к снижению адсорбции электролита и, как следствие, к смене знака теплового эффекта в широком концентрационном интервале.

Изменения энергий Гиббса отрицательны для всех изученных систем во всем интервале исследуемых концентраций, что отвечает самопроизвольному характеру процесса адсорбции на жидких поверхностях. Изменения энтропий адсорбции симбатны изменениям теплот адсорбции.

Необходимо подчеркнуть, что при интерпретации данных, следует учитывать не только «устойчивость» сольватных оболочек и эффекты десольватации, но и особенности процессов совместной и преимущественной адсорбции ионов для различных концентрационных областей [10]. В общем случае с ростом концентрации электролита степени сольватации падают, и уменьшение вклада десольватации в концентрированных растворах может приводить к изменению знака теплот и энтропий адсорбции.

Таким образом, процессы десольватации, вклад которых преобладает в областях низких концентраций растворенных веществ, определяют величины термодинамических характеристик адсорбции электролитов из воды и бинарных растворителей этанол – вода. В ряду однотипных соединений с общим анионом указанные величины, поверхностную активность электролита и структуру поверхностных слоев на границах раздела фаз раствор/газ будут определять закономерности сольватации катионов.

Работа выполнена в лаборатории «Адсорбционных процессов и гетерогенного катализа» НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет.

ЛИТЕРАТУРА

 Химия растворов и технология жидкофазных материалов. Достижения и перспективы. / Под. ред. Захарова А.Г. Институт химии растворов РАН. 2006. 322 с.;

Кафедра физической и коллоидной химии

Chemical solutions and technology of liquid-phase materials. Achievements and prospects. / Ed. by. Zakharov A.G. Ivanovo: ISC-RUS. 2006. 322 p. (in Russian).

- Дерягин Б.В., Духонин С.С., Рулев Н.Н. Микрофлотация: водоочистка, обогащение. М.: Химия. 1986. 112 с.; Deryagin B.V., Dukhonin S.S., Rulev N.N. Microflotation: purification, enrichment. М.: Khimiya. 1986. 112 p. (in Russian).
- Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979. 568 с.;
 Adamson A. Physical chemistry of surfaces. М.: Міг. 1979.
- 568 p. (in Russian).
 4. Randles J. E.B., Schiffrin D.J. // Trans. Faraday Soc. 1966. V. 62. N 9. P. 2403–2408;
- Федорова А.А., Улитин М.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 12. С. 37–41; Fedorova A.A, Ulitin M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 12. P. 37-41 (in Russian).
- Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия. 1973. 272 с.; Krestov G.A. Termodinamics of ionic processes in solution. L.: Khimiya. 1973. 272 р. (in Russian).
- Мищенко К.П., Полторацкий Г.М.Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов. Л.: Химия. 1976. 238 с.;
 Mishchenko K.P., Poltoratsky G.M.Thermodinamics and

structure of water and non-aqueous electrolyte solutions. Л.: Khimiya. 1976. 238 с. (in Russian).

- Справочник химика. Под ред. Никольского Б.П. Л.: Химия. 1965. Т. 2. 1165 с.;
 Directory of chemist. Ed. by. Nikolsky B.P. L.: Khimiya. 1965. V. 2. 1165 p.(in Russian).
- Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции М.: Изд-во Моск. ун-та. 1983. 344 с.; Lopatkin А.А. Theoretical basis of physical chemistry. М.: Izd-vo Mosk. un-ta. 1983. 344 p. (in Russian).
- Федорова А.А., Улитин М.В. // Ж. физ. химии. 2009. Т. 83. № 1. С.113-118;
 Fedorova А.А., Ulitin М.V. // Zhurn. Fiz. Khimii. 2009. V. 83. N 1. P. 113-118 (in Russian).
- Hocaч B.B. Решение задач аппроксимации с помощью персональных компьютеров М.: МИКАП. 1994. 382 с.; Nosach V.V. Solving problems of approximation using personal computers. М.: MICAP. 1994. 382 p. (in Russian)
- 12. Adsorption from Solution at the Solid/Liquid Interface. Ed. by G.D. Parfitt and C.H. Rochester. London-New York: Academic Press. 1983. 485 p.
- Рабинович В.А. Термодинамическая активность ионов в растворах электролитов. Л.: Химия. 1985. 176 с.; Rabinovich V.A. The thermodynamic activity of ions in electrolyte solutions. L.: Khimiya. 1985. 176 p. (in Russian).
- Крестов Г.А., Новоселов Н.П., Перелыгин И.С. Ионная сольватация. М.: Наука. 1987. 320 с.;
 Krestov G.A., Novoselov N.P., I. S. Perelygin I.S. Ions solvation. М.: Nauka. 1987. 320 р. (in Russian).
- Сафонова Л. П., Колкер А.М., Крестов Г.А. // Ж. физ.химии. 1986. Т. 60. № 10. С. 2418 – 2421;
 Safonova L.P., Kolker A.M, Krestov G.A. // Zhurn. Fiz. Khimii. 1986. V. 60. N 10. Р. 2418-2421 (in Russian).

А.В. Беспалов, В.Д. Буиклиский

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ АГРЕГАЦИИ ЗОЛЕЙ СЕРЕБРА, СТАБИЛИЗИРОВАННЫХ ПРОСТЫМ ПОЛИЭФИРОМ ЛАПРОЛ 5003 В ИЗОПРОПАНОЛЕ

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

Исследованы процессы агрегации золей серебра в изопропаноле под действием электролитов и УФ-излучения. Показано, что устойчивость золей серебра обусловлена электростатическим отталкиванием между частицами и полимерной стабилизацией «истощения».

Ключевые слова: золи серебра, наночастицы, фотостимулированная агрегация, полиэфир, стабилизация

ВВЕДЕНИЕ

Одной из актуальных задач современной химии является получение устойчивых дисперсий наночастиц металлов. Несмотря на чрезвычайно большое количество работ, посвященных синтезу металлических наночастиц, проблема получения устойчивых золей в неводных растворах решена далеко не полностью [1,2]. Существенной проблемой при получении наночастиц в органических растворителях является крайне низкая устойчивость получаемых дисперсий к процессам агрегации по сравнению с водными растворами. Основной причиной данного факта является малая величина заряда частиц, вследствие чего электростатическое межчастичное отталкивание, являющееся одним из главных факторов устойчивости гидрозолей металлов, в случае неводных систем сведено к минимуму [3].

Фотостимулированной агрегации гидрозолей серебра посвящено значительное количество работ [4-6], в то же время аналогичные процессы для органозолей серебра изучены недостаточно. В связи с этим значительный интерес представляет исследование процессов агрегации стабилизированных золей серебра в органических растворителях под воздействием различных внешних факторов, как для определения границ их устойчивости, так и с целью получения дополнительных сведений о механизмах стабилизации наночастиц используемыми для этой цели веществами.

Ранее авторами было установлено, что использование простого полиэфира марки Лапрол 5003 (ОАО «Нижнекамскнефтехим») в качестве стабилизатора позволяет получать агрегативно устойчивые золи серебра в изопропаноле [7]. Целью настоящей работы было исследование фотостимулированной агрегации полученных золей серебра, а также их коагуляции под действием электролитов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез золей серебра осуществляли следующим образом: к раствору нитрата серебра в изопропаноле при интенсивном перемешивании добавляли простой полиэфир марки Лапрол 5003 (получали раствор с массовой долей полиэфира 3,3%), после чего проводили восстановление серебра свежеприготовленным раствором борогидрида натрия в изопропаноле.

Спектры поглощения золей регистрировали на спектрофотометре Specord M40 (Carl Zeiss). Все исследования производили спустя две недели после синтеза, так как по истечении данного времени оптический спектр полученного золя не претерпевал каких-либо существенных изменений [7].

Для исследования процесса фотостимулированной агрегации полученный золь серебра подвергали воздействию нефильтрованного света ртутной лампы ДРШ-250. Для исследования процесса электролитической коагуляции к 10 мл полученного золя небольшими порциями по 0,01 мл прибавляли насыщенный раствор йодида калия в изопропаноле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектр поглощения полученного золя серебра в изопропаноле, зарегистрированный спустя две недели после синтеза представлен на рис. 1. В данном спектре наблюдается интенсивная полоса поверхностного плазмонного резонанса (ППР) наноразмерных частиц серебра с максимумом в области 415 нм. Отсутствие поглощения в длинноволновой области свидетельствует о предотвращении процессов агрегации наночастиц [4,5].

Осуществление фотостимулированной агрегации полученного золя серебра проводилось как с целью определения его устойчивости к световому воздействию, так и с целью получения дополнительных сведений о возможном механизме стабилизации наночастиц серебра используемым полиэфиром.


 Рис. 1. Спектр поглощения золя серебра в изопропаноле, стабилизированного простым полиэфиром Лапрол 5003
 Fig. 1. Absorption spectrum of silver sol in isopropanol stabilized by polyether Laprol 5003 in isopropanol

Полученная зависимость оптической плотности исследуемого золя при максимуме поглощения (415 нм) от времени облучения УФ светом представлена на рис. 2а. Как можно заметить, в течение первых 2 мин наблюдается незначительное уменьшение интенсивности полосы ППР, затем отмечается резкое падение интенсивности в течение последующих 4 мин, после которого величина оптической плотности незначительно уменьшается в ходе дальнейшего облучения. Подобная зависимость характерна для фотостимулированной агрегации золей металлических наночастиц.

В целом, полученный золь характеризуется не очень высокой фотоустойчивостью по сравнению с гидрозолями серебра. При воздействии УФ излучения на исследуемый золь возможно протекание ряда деструктивных процессов, основными из которых являются:

- уменьшение расстояния между соседними частицами вследствие появления у них электрических зарядов, вызванных фотоэффектом [6];

 сжатие адсорбционного слоя наночастиц и вследствие этого уменьшение сил взаимного отталкивания;

- фотостимулированное окисление частиц серебра кислородом воздуха, протекающее по следующей схеме [8]:

$$Ag_{n}+1/4nO_{2}+h\nu \rightarrow (Ag_{2}O)_{1/2n} \qquad (1)$$

Поскольку данный полиэфир не образует плотного адсорбционного слоя на поверхности наночастиц [7], то он не способен эффективно препятствовать фотостимулированному окислению частиц серебра. В то же время, находясь в пространстве между частицами, молекулы Лапрола в определенной степени препятствуют сближению частиц, хотя, по всей видимости, не столь эффективно, как адсорбирующиеся полимеры.



Рис. 2. Зависимость оптической плотности исследуемого золя при λ_{max} от времени УФ облучения (а) и объема добавленного раствора йодида калия в изопропаноле (б)

Fig. 2. The dependence of absorbance of silver sol on the time of UV-irradiation at λ_{max} (a) and on the volume of added solution of potassium iodine in isopropanol (6)

Как можно заметить из рис. 2б, полученный золь характеризуется низкой устойчивостью к электролитической коагуляции. Уже после добавления 0,01 мл насыщенного раствора йодида калия в изопропаноле происходит резкое снижение интенсивности полосы ППР. После добавления последующих порций интенсивность поглощения продолжает резко снижаться до 0,24 отн. ед. (общий объем добавленного электролита 0,18 мл), после чего эта величина стабилизируется. Очевидно, на данном этапе большая часть частиц подвергается агрегации, а образующиеся агломераты, размер которых превышает критический, седиментируют. Определенный интерес вызывает небольшой рост оптической плотности, наблюдающийся после добавления 0,3 мл раствора электролита, который может быть связан с частичным редиспергированием частиц серебра под действием избытка электролита.

Общий механизм электролитической коагуляции исследуемого золя можно представить следующим образом. На первом этапе, иодиданионы адсорбируются на поверхности положительно заряженных частиц серебра, в результате чего последние теряют заряд и подвергаются быстрой коагуляции. Поскольку молекулы Лапрола стабилизируют золь по механизму «истощения», они не препятствуют адсорбции иодид-анионов на поверхности наночастиц. После осаждения большинства частиц серебра в виде крупных агломератов, избыток йодида начинает заряжать поверхность оставшихся частиц отрицательно, в результате чего некоторые частицы, оставшиеся в растворе, редиспергируются. В то же время большая часть наночастиц подвергается необратимой коагуляции, так как дальнейшее добавление раствора электролита не приводит к росту оптической плотности.



Рис. 3. Схематичное представление механизма стабилизации наночастиц серебра полиэфиром Лапрол 5003 в среде изопропанола

Fig. 3. Schematic illustration of stabilization mechanism of silver nanoparticles by polyether Laprol 5003 in isopropanol

На основании проведенных исследований можно представить общий механизм стабилизации золя серебра исследуемым полимером. Поскольку полученный золь крайне неустойчив к действию электролитов, можно сделать вывод о том, что частицы серебра обладают положительным зарядом, величина которого, однако, весьма незначительна. Этот вывод согласуется с литературными данными о слабой заряженности коллоидных частиц в неводных растворах [3]. Исследование нестабилизированного золя серебра в изопропаноле показало, что в отсутствие дополнительных стабилизаторов частицы серебра подвергаются агрегации и седиментируют на заключительной стадии процесса. Введение в систему простого полиэфира Лапрол-5003 приводит к стабилизации золя, при этом полимерные молекулы слабо адсорбируются на поверхности частиц серебра и стабилизируют их преимущественно по механизму «истощения» (depletion stabilization) [9]. Таким образом, устойчивость золя обусловлена двумя эффектами: электростатическим отталкиванием между слабо заряженными частицами серебра и полимерной стабилизацией «истощения» (рис. 3).

В целом, несмотря на тот факт, что золи серебра в изопропаноле, стабилизированные Лапролом 5003, не слишком устойчивы к фотостимулированной и электролитической коагуляции, использование полимеров данного типа имеет ряд преимуществ по сравнению с адсорбирующимися полимерами, которые стабилизируют частицы по стерическому механизму. Поскольку молекулы Лапрола не образуют плотной адсорбционной оболочки на поверхности наночастиц, поверхность последних остается более доступной, что, в свою очередь, должно приводить к повышению их химической и биологической активности. В то же время, из-за разветвленной структуры молекулы данного полимера стабилизируют золи существенно эффективнее, чем неразветвленные полиэфиры с близкими значениями молекулярной массы, использование которых не позволяет получать системы, сохраняющие агрегативную устойчивость.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Cushing B.L., Kolesnichenko V.L., O'Connor C.J. // Chem. Rev. 2004. V. 104. P. 3893-3946.
- 2. Сергеев Г.Б. // Усп. химии. 2001. Т. 70. № 10. С. 915-933;

Sergeev G.B. // Russ. Chem. Rev. 2001. V. 70. N 10. P. 809-825.

- Зимон А.Д., Павлов А.Н. Коллоидная химия наночастиц. М.: Науч. мир. 2012. 224 с.;
 Zimon A.D., Pavlov A.N. Colloidal chemistry of nanoparticles. M.: Nauchnyi mir. 2012. 224 p. (in Russian).
- Карпов С.В., Попов А.К., Слабко В.В., Шевнина Г.Б. // Коллоид. журн. 1995. Т. 57. № 2. С. 199-206; Karpov S.V., Popov A.K., Slabko V.V., Shevnina G.B. // Colloid Journal. 1995. V. 57. № 2. Р. 151-157.
- Карпов С.В., Герасимов В.С., Грачев А.С., Исаев И.Л., Подавалова О.П., Слабко В.В. // Коллоид. журн. 2007. Т. 69. № 2. С. 190-200; Karpov S.V., Gerasimov V.S., Grachev A.S., Isaev I.L., Podavalova O.P., Slabko V.V. // Colloid Journal. 2007. V. 69. N 2. P. 170-179.
- Карпов С.В., Слабко В.В., Чиганова Г.А. // Коллоид. журн. 2002. Т. 64. № 4. С. 474-492; Кагроv S.V., Slabko V.V., Chiganova G.A. // Colloid Journal. 2002. V. 64. N 4. P. 425-442.
- Буиклиский В.Д., Беспалов А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 3. С. 59-61;
 Buikliskiy V.D., Bespalov A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 3. P. 59-61 (in Russian).
- 8. **Huang Z.-Y., Mills G., Hajek B.** // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. N 44. P. 11542-11550.
- 9. Mayer A.B. // Polym. Adv. Technol. 2001. V. 12. P. 96-106.

Кафедра органической химии и технологии

T 58 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2015

УДК 544.3+54.31+543.51

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

ИССЛЕДОВАНИЕ ЖЕЛЕЗООКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА К₂O·*n*Fe₂O₃. IV. ИСПАРЕНИЕ К₂O С АКТИВИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА

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

Приведены результаты исследования испарения промотора K_2O – компонента железо-оксидного катализатора, восстановленного термической диссоциацией в вакууме до каталитически активной формы $K_2O - mFe_3O_4$ (m = 0,67, 2, 4, 6 мол. долей). Показано, что испарение промотора с активированного катализатора происходит в форме атомарного калия. В интервале $800\div1100$ К для образцов различного состава определены температурные зависимости давления калия и энтальпии испарения промотора. Установлено влияние условий синтеза на высокотемпературное поведение системы активный компонент Fe_3O_4 – промотор K_2O .

Ключевые слова: механоактивация, катализатор, промотор, давление пара, энтальпия испарения, высокотемпературная масс-спектрометрия

ВВЕДЕНИЕ

Для проведения гетерогенной каталитической реакции часто используется катализатор, состав которого в большинстве случаев значительно отличается от состава прекурсора, который предварительно перед использованием либо проходит активационную разработку технологическим газом [1], либо подвергается обработке специальными веществами для получения высокоактивных фаз [2]. Поэтому, как правило, прекурсор является более простой системой, чем активированный катализатор. Например, прекурсором железо-калиевого оксидного катализатора является система K₂O - Fe₂O₃ заданного состава. Активация данной системы смесью газов (СО + Н₂) [3] или термической диссоциацией гематита в вакууме [4] приводит к образованию каталитически активной фазы [5], состоящей из активного компонента Fe₃O₄, промотора К2О и малоактивного остатка моноферрита калия K₂O·Fe₂O₃ [6], конечное содержание которого в активной фазе существенно зависит от метода активации.

Данная работа посвящена термодинамическому исследованию системы из магнетита (активная фаза) и оксида калия (промотор), полученной термической диссоциацией в вакууме прекурсора K_2O ·nFe₂O₃.

Литературные данные по термодинамике испарения калий-железо-оксидных систем немно-

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2015 том 58 вып. 4

гочисленны. Так в работе [7] было проведено масс-спектрометрическое исследование шлаков, содержащих оксиды железа и калия, и показано, что доминирующим продуктом испарения является атомарный калий. Давление пара калия в интервале температур 1150÷1600 К определено авторами [7] по стандартной масс-спектрометрической методике электронного удара [8]. К сожалению, авторы не приводят результатов рентгенофазового анализа твердой фазы, поэтому остается неопределенность, к какой фазе относить рассчитанное в работе давление калия.

Таблица 1

Коэффициенты уравнения зависимости давления пара калия от температуры над калий-железооксидными системами [9] и энтальпии испарения *Table 1.* The coefficients of the equation of potassium vapor pressure dependence on the temperature over the potassium-iron-oxide systems [9] and the enthalpy of

vaporization

Фазы в системе K ₂ O – Fe ₂ O ₃	Температурный интервал, К	$lgp(\Gamma) = -A \cdot 10$ $-A$	$Ia)= \frac{3}{T+B}$	Δ _г <i>Н</i> ⁰ (<i>T</i>), кДж/моль
$\frac{\text{KFeO}_2 - \text{K}_2\text{O}\cdot\text{6Fe}_2\text{O}_3}{\text{K}_2\text{O}\cdot\text{6Fe}_2\text{O}_3}$	1150 - 1450	12,873	-0,509	246,5
$\frac{K_2O \cdot 6Fe_2O_3 - Fe_3O_4}{Fe_3O_4}$	1200 - 1600	16,750	0,792	320,7

Результаты работы [7] интерпретированы авторами монографии [9] в предположении суще-

ствования фаз, указанных в табл. 1. Там же приведены коэффициенты уравнения $\lg p(\Pi a) = -A \cdot 10^3 / T + B$, аппроксимирующего зависимость давления пара калия от температуры, по данным работы [7] и энтальпии испарения для средней температуры исследованного интервала.

С другой стороны, согласно данным работ [10-12], в температурном интервале $1030 \div 1200$ К чистый гематит Fe₂O₃ подвергается высокотемпературной диссоциации с образованием Fe₃O₄ по схеме:

$$6Fe_2O_{3(T)} \rightarrow 4Fe_3O_{4(T)} + O_2.$$
 (I)

После формирования фазы Fe₃O₄ дальнейший изотермический отжиг при температурах ниже 1490 К приводит к удалению атомов кислорода из узлов кубической решетки образованного магнетита с последующим формированием высоко анион-дефицитной структуры [13] с сильным искажением кристаллической решетки [14] и образованием тонкой кристаллической структуры Fe₃O_{4-x} [15]:

$$Fe_{3}O_{4(T)} \rightarrow Fe_{3}O_{4-x(T)} + x/2 O_{2}$$
 (II)

Следует отметить, что гематит, находящийся в форме феррита калия различного типа, также подвергается восстановлению в указанном выше температурном интервале согласно общей схеме:

 $K_2 O \cdot nFe_2 O_{3 (T)} = K_2 O + mFe_3 O_{4-x (T)} + x/2 O_2$, (III) где m=2/3nFe₂O₃.

По результатам работы [1] оксид калия образует с магнетитом твердый раствор ферритов различного типа (в основном моноферрит калия) и, кроме того, в результате окисления Fe_3O_4 кислородом воздуха образуется гематит Fe_2O_3 . Поскольку в вакууме последний процесс отсутствует, то из-за невозможности протекания процесса ферритизации оксида калия в среде магнетита [16] предположение о наличии фаз ферритов калия в системе $K_2O - Fe_3O_4$ маловероятно. Таким образом, исследуемая система, по всей вероятности, представляет собой твердый раствор K_2O в Fe_3O_4 с высокой концентрацией анионных вакансий, количество которых зависит от температуры вакуумного отжига.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование процессов испарения проводилось на магнитном масс-спектрометре секторного типа МИ-1201 (∠90°, радиус кривизны 200 мм), переоборудованного для высокотемпературных исследований. Аппаратура, методика эксперимента и расчет энтальпии испарения летучих компонентов твердой фазы подробно изложены в [17-19].

Образцы ферритов калия, как прекурсора, с соотношением K₂O:Fe₂O₃=1:1, 3, 6 и 9 мол. до-

лей синтезированы методом механохимической активации (МХА) при температурах отжига 500 °C, 700 °C и 900 °C. Детали синтеза подробно описаны в работе [20]. Рентгенофазовый анализ образцов до и после масс-спектрометрического исследования выполнен на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $Cu_{K\lambda}$ (λ =0,15405 нм).

Катализаторы на основе оксида железа, применяемые в производстве аммиака [21,22], подвергаются активационной разработке смесью газов-восстановителей CO+H₂, при этом получаемый фазовый состав контакта оказывается относительно известным, но количественно не охарактеризованным [23]. В ходе предыдущих исследований [4] нами выяснено, что при $T \ge 1050$ К из систем с полиферритами калия образуется каталитически активная фаза магнетита, содержащая распределенный по объему промотор. Поэтому в данной работе для исследования термодинамики испарения система K₂O - Fe₃O₄ получена in situ восстановлением термической диссоциацией K₂O·nFe₂O₃ в вакууме при температуре ~1050 К в ячейке, изготовленной из железа (сталь марки А). Высокотемпературная диссоциация гематита до магнетита в вакууме протекает по схемам (I и II), а процесс получения образцов K₂O·mFe₃O₄ (m= 2/3nFe₂O₃, где n=1,3,6,9 мол. долей Fe₂O₃ на стадии синтеза) описывается уравнением реакции (III).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В масс-спектре электронного удара над активированным катализатором состава $K_2O \cdot mFe_3O_4$ был зарегистрирован единственный ион K⁺. Низкое значение энергии появления иона K⁺ (~5 эВ) и анализ формы кривой эффективности ионизации K⁺ указывает на его образование в результате прямой ионизации атомарного калия:

$$K_{(r)} + e \to K^+ + 2e \qquad (IV)$$

В отличие от раннее полученных нами результатов [4,19], в которых описано испарение промотора в форме молекул К₂О из ферритных комплексов K₂O·nFe₂O₃, возможный вклад в измеряемый ионный ток К⁺ от диссоциативной ионизации молекул К₂О либо пренебрежимо мал, либо вовсе отсутствует. Последнее, по существу, является указанием на отсутствие ферритов калия в твердой фазе и подтверждено рентгенофазовым анализом восстановленных образцов. На полученных рентгенограммах обнаружены характерные рефлексы, которые принадлежат только фазе магнетита Fe₃O₄. Таким образом, можно утверждать, что при термической диссоциации гематита (I) происходит разложение ферритов калия и полное восстановление Fe₂O₃ с образованием фазы магнетита, насыщенной оксидом калия. При этом K_2O , как компонент сформировавшегося твердого раствора $K_2O - Fe_3O_{4-x}$ (т), испаряется с разложением на поверхности по схеме:

$$K_2O(Fe_3O_{4-x})_{(T)} = 2K_{(T)} + 1/2O_{2(T)} + (Fe_3O_{4-x})_{(T)}, (V)$$

Дефицит кислорода в анионной подрешетке Fe_3O_4 стимулирует оттягивание атомов О из молекулы K_2O , ослабляя связь К-О, и тем самым создавая благоприятные условия для реализации механизма испарения K_2O в форме атомарного калия. Отметим, что преимущественное испарение оксида калия в атомарной форме характерно для калий-железооксидных систем, описанных в [7,9], тогда как состав паровой фазы над чистым оксидом калия представлен как атомами К, так и молекулами O_2 , K_2O , KO, K_2O_2 [24].

Специфика данной работы заключается в том, что исследуются образцы, полученные методами синтеза оксидных катализаторов (механохимия, термобработка), которые привносят особенности как в каталитические свойства получаемых систем, так и в характер высокотемпературного поведения при испарении системы активный компонент – промотор. В частности, взаимодействие промотора с магнетитом в гомогенной или гетерогенной системе Fe₃O₄ – K₂O отражается на величине давления пара калия.



Рис. 1. Температурные зависимости давления К над системами $K_2O \cdot mFe_3O_4$, прокаленных при 500, 700, 900 °C каждая: $1 - K_2O \cdot 6Fe_3O_4$, $2 - K_2O \cdot 4Fe_3O_4$, $3 - K_2O \cdot 2Fe_3O_4$, $4 - K_2O \cdot 0.67Fe_3O_4$ Fig. 1. The temperature dependences of potassium vapor pressure over $K_2O \cdot mFe_3O_4$ systems annealed every at 500, 700, 900 °C:

 $1 - K_2 O \cdot 6Fe_3 O_4, 2 - K_2 O \cdot 4Fe_3 O_4, 3 - K_2 O \cdot 2Fe_3 O_4,$ $4 - K_2 O \cdot 0.67Fe_3 O_4$

На рисунке представлены температурные зависимости давления атомарного калия над образцами различного состава, прокаленными на стадии синтеза при 500 °C. Уравнения аппроксимации давления пара и рассчитанные по ним величины энтальпий испарения К (V) приведены в табл. 2. Под энтальпией испарения К₂О в форме К в данном случае понимается испарение К с поверхности твердого раствора K₂O(Fe₃O_{4-x})(т) неизменного состава. В ходе изучения процесса испарения оксида калия выяснено, что температура прокаливания на стадии синтеза не оказывает влияния на величину давления пара К и энтальпию испарения промотора К₂О в атомарной форме. Это определенно связано с тем, что восстановление гематита при 1050 К приводит, согласно рентгенофазовому анализу, к образованию твердого раствора K₂O в Fe₃O₄ одинакового состава при соответствующем соотношении компонентов (табл. 2). Здесь уместно отметить, что для одного и того же температурного интервала давление калия, определенное нами, намного превышает давление К из [7,9], что, по-видимому, связано с отличием составов конденсированных фаз.

Таблица 2

Коэффициенты уравнения lg $p(\Pi a) = -A \cdot 103/T + B$ ($\Delta T = 800 - 1130$ K) зависимости давления пара калия от температуры над системой K₂O – Fe₃O₄ и соответствующие значения энтальпий испарения *Table 2*. The coefficients of the equation of potassium vapor pressure dependence on the temperature over the system K₂O - Fe₃O₄ and corresponding values of the vaporization enthalpy

Обра	Образец		ани пети
Соотношение	Темпе-	Уравнение	испарения
K_2O/Fe_3O_4 ,	ратура про-	$\lg p_{\rm K}(\Pi a) = A/T + B$,	$\Lambda H^0(T)$
мольные	каливания,	<i>∆T</i> =800÷1130 K	$\Delta_r \Pi (1),$
доли	°C		кдж/моль
1/6	500	$lgp_{\rm K} = -10,07+3,50$	$192,7 \pm 7,7$
(6,33 мас.%)	700	$lgp_{\rm K} = -9,73+3,14$	$186,3\pm2,5$
	900	$lgp_{\rm K} = -9,61+3,07$	$183,8\pm5,5$
(Среднее знач	ение	187,6±11,4
$\frac{1}{4}$	500	$lgp_{K} = -10,79 + 4,35$	$206,5 \pm 2,2$
	700	$lgp_{K} = -10,50+4,05$	$201,1 \pm 3,5$
(9,19 Mac. 70)	900	$lgp_{K} = -10,77 + 4,38$	$206,1 \pm 3,3$
(Среднее знач	ение	204,6±7,5
1/2	500	$lgp_{K} = -15,43 + 9,26$	$295,4 \pm 4,4$
$\frac{1/2}{(16.84 \times 20.0\%)}$	700	$lgp_{K} = 15,24 + 9,05$	$291,7 \pm 3,6$
(10,04 Mac. 70)	900	$lgp_{K} = -15, 14 + 8, 96$	$289,8 \pm 4,8$
(Среднее знач	ение	292,3±7,1
1/0,67 (37,68 мас.%)	500	$lgp_{K} = -13,80 + 8,29$	$264,3 \pm 3,5$
	700	$lgp_{\rm K} = -13,57 + 8,03$	$25\overline{9,8} \pm 3,8$
	900	$lgp_{K} = -14, 10 + 8, 59$	$270,0 \pm 5,0$
(Среднее знач	ение	264,7±12,7

Как видно из рис. 1, зависимости 1 и 2 идентичны друг другу (близки как угловые наклоны, так и величины давлений пара), подчеркивая тем самым сходство термодинамических характеристик данных систем. В то же время угловые наклоны (энтальпии испарения) зависимостей 3 и 4 существенно выше (табл. 2). Это означает, что для парообразования К в этих случаях требуются более значительные затраты энергии. Проведенный рентгенофазовый анализ не позволяет выявить различия на рентгенограммах исследованных образцов: обнаруженные рефлексы отвечают основной фазе Fe₃O₄. Однако в связи с внесением оксида калия на стадии синтеза, по-видимому, имеет смысл говорить о ненасыщенном твердом растворе внедрения K₂O в Fe₃O₄. При этом, вакуумный отжиг за счет протекания структурных модификаций позволяет снизить рентгеноаморфность основной фазы твердого раствора, т.е. повысить степень кристалличности Fe₃O₄. Важно отметить, что, в отличие от результатов [1], рефлексы для моноферрита калия в нашем случае после вакуумного отжига системы K₂O – Fe₃O₄ отсутствуют. На основании этого можно полагать, что при концентрации молекул К₂О ниже 9,19 мас.% (рис. 1, кр. 1, 2) формируется такая структура твердого раствора K₂O – Fe₃O₄, в которой электростатические взаимодействия между оксидами способствуют сильному растяжению связи К-О и поэтому для испарения промотора в форме атомарного К требуется меньшее количество энергии, но все же немного большее, чем при непосредственном разложении К₂О (Д_rH⁰(T)=176,5 кДж/моль) [25]. Очевидно, это обусловлено локализацией валентного электрона атома калия не одним атомом кислорода, как в молекуле К2О, а между несколькими атомами О, составляющими анионную подрешетку магнетита. Рассмотренный эффект проявляется и в других системах с более высокой концентрацией К₂О, но в несколько меньшей степени. При этом для образца K₂O·2Fe₃O₄ (16,84 мас.%) связь К - О оказывается менее напряженной и требует для парообразования К большего количества энергии (энтальпия испарения максимальна, табл. 2). В случае состояния К₂O·0.67Fe₃O₄ концентрация К₂О (37,68 мас.%) соответствует твердому раствору, приближающемуся к границе насыщения. В связи с этим высокое содержание промотора сводит к минимуму действие анионных вакансий и не скомпенсированного положительного заряда на степень напряженности связи К-О, что, по существу, и отражает промотирующий эффект атомов щелочного металла. Понижение промотирующего эффекта атомов щелочного металла коррелирует со смещением электронной плотности от атома К к атому О, вследствие чего основной атом активного центра Fe²⁺ остается без электронного допирования. Происходит ослабление промотирующего эффекта, несмотря на увеличение концентрации К₂О. С точки зрения проявления каталитического действия низко концентрированные системы должны обладать наиболее активными каталитическими комплексами вследствие высокого промотирующего эффекта атомов К, что доказано в работе [26]. Таким образом, эффект промотирования щелочным металлом проявляется наиболее ярко при увеличении концентрации кислородных вакансий в анионной подрешетке магнетита [27].

Сопоставление характера поведения систем K₂O·nFe₂O₃ и K₂O·mFe₃O₄ при нагревании указывают на принципиально различные механизмы испарения промотора. В первом случае при соответствующем количестве К2О твердая фаза представлена химическим соединением моно- или гекса-феррита калия и температурные зависимости давления атомарного калия описывают термодинамику испарения оксида калия из ферритных систем, как топохимический процесс отжига калий-ферритных комплексов. В случае системы К2О·mFe3O4 следует различать процессы испарения К₂О с поверхности низко концентрированных (m≥4) и высоко концентрированных (m<4) твердых растворов. Система К₂O·mFe₃O₄ (при m≥4) представляет собой твердый раствор К₂О в магнетите, характеризующийся сильным электростатическим взаимодействием огромного числа молекул Fe₃O₄ с относительно небольшим количество молекул К₂О – эффект анионной подрешетки (см. выше) максимален. Для данных систем и наблюдаются низкие энтальпии испарения промотора (табл. 2). В случае же систем с m<4 при том же механизме испарения (см. V), давление атомарного К сильнее зависит от температуры (табл. 2), поскольку при большей концентрации К2О электростатический эффект анионной подрешетки проявляется в меньшей степени (более высокие энтальпии сублимации, табл. 2). Тем не менее, во всех случаях твердая фаза является ненасыщенным твердым раствором, т.е. молекулы оксида калия распределены по кристаллической решетке таким образом, что не реализуются условия для кристаллизации К₂О в отдельную фазу. Это доказывается тем, что давления и энтальпии испарения оксида калия сильно отличаются от параметров испарения чистого оксида калия [25] и на рентгенограммах отсутствуют характерные рефлексы фазы К₂О.

выводы

Проведено исследование процесса испарения химического промотора с катализатора $K_2O \cdot mFe_3O_4$, активированного методом высокотемпературной диссоциации в вакууме прекурсора $K_2O \cdot nFe_2O_3$. В интервале температур $800 \div 1130$ К определено давление пара калия и рассчитаны энтальпии испарения промотора K_2O для исследованных образцов катализатора. Выяснено, что: В условиях вакуума в результате термической диссоциации гематита образуется активный компонент Fe₃O₄, анионная подрешетка которого сильно обеднена атомами кислорода. Действие не скомпенсированного положительного заряда анионных вакансий и атомов железа ослабляют связь К-О, в результате чего испарение промотора происходит в виде атомов калия.

С ростом концентрации промотора K_2O в твердой фазе повышается стабильность каталитически активных центров $K - Fe^{2+}$, но при этом эффект промотирования электронного перехода от Fe^{2+} к реагирующим молекулам проявляется слабее.

Температура отжига на стадии синтеза образцов катализатора соответствующего состава не оказывает влияния на величину энтальпии испарения промотора с поверхности активированных систем K_2O ·mFe₃O₄, что обусловлено формированием на стадии активации твердого раствора K_2O в Fe₃O₄ одинакового состава катализатора в пределах выбранного соотношения оксидов.

Термодинамика испарения промотора зависит как от состава, определяемого соотношением оксидов при синтезе прекурсора, и вакуумного отжига катализатора, что в совокупности определенным образом ослабляет или усиливает промотирующий эффект атомов щелочного металла.

Таким образом, исследование высокотемпературного поведения системы K_2O ·mFe₃O₄ несомненно имеет важное значение для создания научных основ активации катализаторов вакуумным отжигом.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 14-03-31545) в части синтеза образцов катализатора и Министерством образования и науки в части масс-спектрометрических исследований испарения синтезированных катализаторов (проект №4.1385.2014/К).

ЛИТЕРАТУРА

- Дворецкий Н.В. Физико-химические основы синтеза и модифицирования каталитически активных ферритных систем. Дисс. ... д.х.н. Ярославль. ЯГТУ. 2011 г. 243 с.; Dvoretskiy N.V. Physico-chemical basis of synthesis and modification of the catalytic active ferrite systems. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Yaroslavl. Yaroslavl State Technical University. 2011. 243 p. (in Russian).
- Вейссер О., Пех В., Новак Я. Катализаторы на основе сульфидов или специально осерненных металлов платиновой группы. Научные основы производства катализаторов. Новосибирск: Наука. 1982. С. 142 – 162;

Veysser O. Pech V. Novak Ya. Catalysts based on sulfides or specially sulfurized metals of platinum group. Scientific basis of the production of catalysts. Novosibirsk: Nauka. 1982. P. 142 – 162 (in Russian).

- Ильин А.П.. Смирнов Н.Н., Ильин А.А. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 3. С. 84 – 93;
 Ilyin A.P., Smirnov N.N., Ilyin A.A. // Ross. Khim. Zhurn. 2006. V. 50. N 3. P. 84 – 93. (in Russian).
- Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 9. С. 40 – 45; Kiselev A.E., Kudin L.S., Ilyin A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 9. P. 40 – 45 (in Russian).
- Костров В.В., Кириллов И.П. Формирование катализаторов в пусковой период. Научные основы производства катализаторов. / Под общ. ред. Р.А. Буянова. Новосибирск: Наука.1982. С. 93 133;
 Kostrov V.V., Kirillov I.P. Scientific basics of catalysts. Forming of catalysts in start-up period. Under Gen. Ed. Prof. R.A. Buyanov. Novosibirsk: Nauka. 1982. Р. 93 133 (in
- Russian).
 6. Biffor W., Mross W.D., Biedenkapp D. Dehydrierungskalysator. // Stated 03.08.83; publ. 09.02.84. 7 p.
- 7. **Hastie J.W.** // High Temperatures-High Pressures. 1982. V. 14. P. 669 679.
- Семенов, Г.А., Николаев Е.Н., Францева К.Е. Применение масс-спектрометрии в неорганической химии. Л.: Химия. 1976. 152 с.;
 Semenov G.A., Nikolaev E.N., Frantseva K.E. Application mass spectrometry in inorganic chemistry. L.: Khimiya. 1976. 152 p. (in Russian).
- Столярова В.Л., Семенов Г.А. Масс-спектрометрическое исследование испарения оксидных систем. Отв. ред. Суворов А.В. С.-Петербург: Наука. 1990. 299 с.;
 Stolyarova V.L., Semenov G.A. Mass spectrometric study of evaporation of oxides systems. Exec. Ed. Suvorov A.V. S.-Petersburg: Nauka. 1990. 299 p. (in Russian).
- Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Термодинамика испарения оксидов. М.: Изд-во ЛКИ. 2008. 480 с.; Kazenas E.K., Tsvetkov Yu.V. Thermodynamics of evaporation of oxides. М.: LKI. 2008. 480 p. (in Russian).
- Чижиков Д.М., Цветков Ю.В., Казенас Е.К. // Журн. физ. химии. 1972. Т. 46. № 6. С. 1577; Chizhikov D.M., Tsvetkov Yu.V., Kazenas K.V. // Zhurn. Fiz. Khimii. 1972. V. 46. N 6. P. 1577 (in Russian).
- 12. Чижиков Д.М., Цветков Ю.В., Казенас Е.К. // Изв. АН СССР. Металлы. 1971. № 3. С. 55 – 61; Chizhikov D.M., Tsvetkov Yu.V., Kazenas K.V. // Izv. AN USSR. Metals. 1971. N 3. P. 55 – 61 (in Russian)
- Третьяков Д.Ю., Граник В.А., Олейников Н.Н. Физико-химические основы термообработки ферритов. М.: МГУ. 1973. 203 с.;
 Tretyakov D.Yu., Granik V.A., Oleiynikov N.N. Physicochemical basis of the heat treatment of ferrites. M.: MSU. 1973. 203 p. (in Russian).
- 14. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Наука. 1971. 400 с.;
 Bokiy G.B. Crystal chemistry. Ed. 3, revised and enlarged. M.: Nauka. 1971. 400 p. (in Russian).
- Степанов Е.Г., Дворецкий Н.В., Судзиловская Т.Н., Котельников Г.Р. // Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. № 4. С. 939 – 944;
 Stepanov E.G., Dvoretskiy N.B., Sudzilovskaya T.N., Kotel'nikov G.R. // Kinet. Katal. 1990. V. 31. N 4. P. 939 – 944 (in Russian).
- Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. Уч. пособ. для вузов. Л.: Химия. 1983. 256 с.; Letyuk L.M., Zhuravlev G.I. Chemistry and technology of ferrits. Textbook for high schools. L.: Khimiya. 1983. 256 p. (in Russian).

- Дунаев А.М., Крючков А.С., Кудин Л.С., Бутман М.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 8. С. 73 – 77;
 Dunaev A.M., Kryuchkov A.C., Kudin L.S., Butman M.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.
- 2011. V. 54. N 8. P. 73 77 (in Russian).
 18. Сергеев Д.Н., Иванов Д.А., Дунаев А.М., Головкина Ю.А., Гусев Г.И. // Приборы и техника эксперимента. 2014. № 1. С. 139 140.;
 Sergeev D.N., Ivanov D.A., Dunaev A.M., Golovkina Yu.A., Gusev G.I. // Pribory i Tekhnika Eksperimenta.
- 2014. N 1. P. 139 140 (in Russian).
 19. Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 3. С. 16 20; Kiselev A.E., Kudin L.S., Ilyin А.Р. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 3. P. 16 20 (in Russian).
- Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 15 – 20; Kiselev A.E., Kudin L.S., Ilyin A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 2. P. 15 – 20 (in Russian).
- Кузнецов Л.Д., Дмитриенко Л.М., Рабина П.Д., Соколинский Ю.А. Синтез аммиака. / Под ред. Кузнецова Л.Д. М.: Химия. 1982. 296 с.;
 Киznetsov L.D., Dmitrienko L.M., Rabina P.D., Sokolinskiy Yu.A. Synthesis of ammonia. Ed. Kuznetsov L.D. M.: Khimiya. 1982. 296 p. (in Russian).
- Щибря Г.Г., Морозов Н.М., Темкин М.И. // Кинетика и катализ. 1965. Т. 6. № 6. С. 1057 – 1068; Shchibrya G.G., Morozov N.M., Temkin M.I. // Kinetika i Kataliz. 1965. V. 6. N 6. P. 1057 – 1068 (in Russian).
- 23. Ильин А.П., Кунин А.В., Ильин А.А., Гордина Н.Е., Широков Ю.Г. Разработка катализаторов для процесса среднетемпературной конверсии монооксида углерода в производстве аммиака. Творческое наследие и дальней-

шее развитие работ проф. Кириллова И.П.: монография. / Под ред. Ильина А.П. Иваново: ИГХТУ. 2008. 156 с.;

Ilyin A.P., Kunin A.V., Ilyin A.A., Gordina N.E., Shirokov Yu.G. Catalyst development for medium-temperature conversion process of carbon monoxide in production of ammonia. Creative heritage and further development of works of prof. Kirillov I.P.: monograph / Ed. by Ilyin A.P. Ivanovo: ISUCT. 2008. 156 p. (in Russian).

- 24. Гусаров А.В., Горохов Л.Н. // Теплофизика высоких температур. 1966. Т. 4. № 4. С. 590 – 591; Gusarov A.V., Gorokhov L.N. // Teplofizika Vysokikh Temperatur. 1966. V. 4. N 4. Р. 590 – 591 (in Russian).
- 25. Горохов Л.Н. Развитие методов высокотемпературной масс-спектрометрии и термодинамические исследования соединений щелочных металлов. Дисс. ... д.х.н. Москва. МГУ. 1972. 418 с.;

Gorokhov L.N. Development of high temperature massspectrometry method and thermodynamic investigations of compounds of alkaline metals. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Moskow. MSU. 1972. 418 p. (in Russian).

 Киселев А.Е., Ильин А.А., Поляков И.В. // Матер. XV междунар. науч.-практич. конф. им. проф. Кулева Л.П. «Химия и химическая технология в XXI веке». Томск. 2014. Т. 1. С. 49 – 51;
 Kiselev A.E., Ilyin A.A., Poliakov I.V. // Proceedings of XV international science-practical conference by name. prof.

Kulev L.P. «Chemistry and chemical technology in XXI centure». Tomsk. 2014. V. 1. P. 49 – 51 (in Russian).
27. Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П., Ильин А.А.,

27. Кисслев А.Е., Кудин Л.С., Илбин А.П., Илбин А.А., Поляков И.В. // II-й Российский конгресс по катализу «Роскатализ». Новосибирск: ИК СО РАН. 2014. С. 102; Kiselev, A.E., Kudin L.S., Ilyin A.P., Ilyin A.A., Polyakov I.V. // II-nd Russian Congress on Catalysis "Roskataliz". Novosibirsk: IK SB RAS. 2014. P. 102 (in Russian).

Е.И. Свиридова, М.Ю. Плетнев, А.В. Понтрягина

ВЛИЯНИЕ АДСОРБЦИОННЫХ СЛОЕВ ЭФИРОФОСФАТОВ И ЭФИРОКАРБОКСИЛАТОВ НА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКУЮ КОРРОЗИЮ СТАЛИ В НЕЙТРАЛЬНЫХ СРЕДАХ

(Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова) e-mail: katrinasviridova@gmail.com, myupletnev@mitht.ru, boobookaaa@gmail.com

Представлены данные исследования влияния поверхностно-активных веществ (ПАВ) из ряда эфирокарбоксилатов и эфирофосфатов на электрохимическую коррозию низкоуглеродистой стали в нейтральной среде боратного буфера с помощью электрохимического и эллипсометрического методов анализа. Результаты работы показывают, что добавка ПАВ подавляет коррозию ст3. Степень защиты зависит от концентрации и природы ПАВ. Замедление процесса коррозии происходит за счет адсорбции ингибитора на поверхности металла.

Ключевые слова: адсорбция, вещества поверхностно-активные, ингибиторы коррозии, коррозия электрохимическая, эллипсометрия, эфирофосфаты

ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов защиты металлов от коррозии является применение ингибиторов, присутствие которых в небольших количествах в агрессивной среде замедляет коррозию и продлевает срок службы технологического оборудования. Защитное действие ингибиторов коррозии обусловлено изменением состояния поверхности вследствие адсорбции или образования с ионами металла труднорастворимых соединений. Последние образуют на поверхности пассивирующую пленку, которая существенно тоньше лакокрасочных и иных защитных покрытий. Замедление электрохимической коррозии, протекающей в водных средах, происходит из-за сокращения активной площади поверхности металла вследствие адсорбции ингибитора и изменения энергии активации участвующих электродных реакций. Формирование на металле защитной адсорбционной пленки влечет изменение заряда и гидрофобности его поверхности, которое сопровождается образованием химической связи между ингибитором и металлом или продуктом его взаимодействия с компонентами агрессивной среды [1,2].

Наносимый коррозией ущерб, экологические, экономические соображения ставят задачу разработки специализированного ассортимента эффективных ингибиторов, защитных композиций на их основе, которые способны продолжительно и безопасно работать при низких концентрациях в разных средах. Поэтому исследование новых поверхностно-активных веществ (ПАВ) как ингибиторов коррозии, а также механизма их действия для успешного решения проблем, связанных с противокоррозионной защитой металлов, представляет весьма актуальную задачу. Новизна работы заключается в выявлении новых закономерностей адсорбции и действия полифункциональных анионных ПАВ (в частности триэтаноламиновых (ТЭА) солей алкилэтоксифосфата и алкилэтоксикарбоксилата) как ингибиторов коррозии углеродистой стали в нейтральных средах.

Цель работы:

- Установить закономерности адсорбции триэтаноловых солей алкилэтоксифосфата «Phospholan PE-65» и алкилэтоксикарбоксилата «Akypo RLM-100» (алкил-лауриловой фракции) на поверхности низкоуглеродистой стали CT3;

- Оценить возможность ингибирования коррозии Ст3 анионными ПАВ в нейтральном водном растворе в сопоставлении с иными ПАВ-производными оксида этилена.

Для достижения поставленной цели в работе использовали эллипсометрический метод исследования адсорбции, структуры слоев ПАВ, а также электрохимическое исследование оценки пассивирующего действия ПАВ на углеродистой стали.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В работе исследовались:

1) Оксиэтилированный (×12 М, где М – число звеньев (молей) этиленоксида) алкилфенол «Неонол АФ 9-12»;

2) «КарбоксиПАВ АФ 6.35» частично карбоксиметилированный этоксилат (×6 М) нонилфенол;

3)«Akypo LF-4» смесь октилэфирокарбоксилата (×9 М) и гексилэфирокарбоксилата (×4 М);

4) «Акуро RLM-100» лаурил/миристилэфирокарбоксилат (×11 М); 5) «Plantapon LGC Sorb» частично карбоксиметилированный лаурил глюкозид;

6) «Phospholan PE-65» смесь алкилэтоксии диалкилэтоксифофатов лауриловой фракции;

7) «Phospholan PHB-14» фенилэтоксифосфат (×11 M)

Особенность этих анионных ПАВ состоит в том, что все они имеют промежуточные полярные фрагменты между углеводородной цепью и концевой карбоксильной или фосфатной группой [3]. ПАВ, производимые в кислой форме, нейтрализовали ТЭА до рН 7,0-7,6.

Электрохимический метод

Ингибирующее действие ПАВ оценивали по форме потенциодинамических поляризационных кривых, которые получали с использованием компьютеризированного потенциостата IPC PRO M (ИФХЭ РАН) и трехэлектродной (с разделенным пространством) стеклянной ячейки в боратном буфере (ББ) с рН 7,40, содержащем 10 мМ/дм³ NaCl и различные ПАВ на образцах низкоуглеродистой СтЗ. Металлический цилиндр, помещенный в обойму из тефлона так, чтобы рабочей поверхностью электрода оставалось только его основание площадью S=0,68 см², предварительно зачищали наждачной бумагой и обезжиривали ацетоном.

Потенциалы электродов измеряли относительно хлоридсеребряного электрода и пересчитывали на нормальную водородную шкалу; вспомогательный электрод - графит. После удаления образованной на воздухе оксидной пленки катодной поляризацией электрода путем погружения его в буферный раствор при Е= -0,65 В на 15 мин., потенциостат отключали до установления потенциала свободной коррозии Екор. Затем при перемешивании с помощью магнитной мешалки (приблизительно 2 мин) в ячейку с раствором ББ добавляли 0,01М NaCl и исследуемый ингибитор. После установления значения Екор (в течение 15 мин) снимали анодные поляризационные кривые со скоростью сканирования потенциала, составлявшей 0.2 мВ/с. Об эффективности ПАВингибитора ($\Delta E_{\pi\tau}$) судили по: разнице значений потенциалов питтингообразования в системе с добавлением ингибитора и без; по его влиянию на плотность тока пассивации.

Метод эллипсометрии

Поляризационно-оптический метод эллипсометрии применяют для исследования границ раздела различных сред и формирующихся адсорбционных слоев. Он основан на изучении изменения поляризации света при его взаимодействии с поверхностью. Использование специально сконструированной электрохимической ячейки для эллипсометрических измерений позволяет следить за изменениями состояния поверхности электрода in situ в процессе эксперимента. Из предпосылки, что образующаяся на поверхности металла пленка однородна по толщине и составу, определяли ее толщину, используя уравнение Друде:

$$d = \alpha \cdot \delta \Delta = \alpha \cdot (\Delta - \Delta_0), \tag{1}$$

где α – коэффициент пропорциональности, Δ_0 – относится к исходной поверхности, а Δ – текущее значение угла. При определенных допущениях уменьшение угла Δ является индикатором адсорбции, а его рост – десорбции. Полагая, что степень заполнения поверхности адсорбатом θ пропорциональна $\delta\Delta$, уравнение (1) приобретает вид:

$$\theta = -\beta \cdot \delta, \qquad (2)$$

где β – коэффициент пропорциональности. Это позволяет построить изотерму адсорбции и оценить стандартную свободную энергию ($-\Delta G_A^0$).

В эллипсометрических измерениях мы использовали электроды из низкоуглеродистой стали Ст3. Адсорбцию ингибитора измеряли с помощью ручного эллипсометра RR2000 (Rudolf Research) в ячейке, которая служила одновременно для электрохимических и эллипсометрических исследований. Источник излучения - гелийнеоновый лазер с λ=640 нм, угол падения света на образец - 68,5°. Исследование адсорбции ПАВ проводили при Е=0,2 В, т.е. на окисленной поверхности металла Ст3, так как при Е=-0,65 В (в таких условиях поверхность свободна от оксидов), наблюдалось обильное выделение водорода, что не позволило связать изменение угла сдвига фаз (δΔ) с адсорбцией ингибитора, введенного в раствор. ПАВ-ингибитор вводили в раствор боратного буфера с рН 7,40 и фиксировали изменения эллипсометрических углов в зависимости от его концентрации.

При расчете изотермы адсорбции, полученной для ПАВ на Ст3, предполагалось, что выход на плато зависимости ($-\delta \Delta$) от lgC соответствует предельному заполнению монослоя $\Theta \rightarrow 1,0$. Данные, представленные в форме изотермы Ленгиюра $BC = \Theta/(1 - \Theta)$, подтверждают мономолекулярный характер адсорбции ПАВ, но только в области очень малых концентраций. Более информативным в данном случае является уравнение Темкина:

$$\Theta = (1/f) \ln [B_{max} \cdot C], \qquad (3)$$

здесь B – константа адсорбции, которая связана со свободной энергией адсорбции (ΔG_A^0) соотношением:

$$B = [\exp -\Delta G_A^{0}/RT)]/55,5,$$
 (4)

а f - коэффициент энергетической неоднородно-

сти поверхности, характеризующий изменение энтальпии адсорбции по мере ее заполнения; 55,5 – число молей воды в литре разбавленного раствора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты электрохимического исследования

В табл. 1 и 2 сведены данные анодной поляризации СтЗ в боратном буфере при рН 7,40, содержащем 10 мМ NaCl и полифункциональные ПАВ в различных концентрациях $C_{\rm ин}$ (мМ/дм³). Согласно данным табл. 1, алкилэтоксифосфат Phoshpolan PE-65 оказался лучшим ингибитором, чем фенилэтоксифосфат Phoshpolan PHB-14. Так, добавление Phospholan PE-65 в концентрации 0,1 мМ/дм³ приводит к увеличению плотности тока активного растворения и обеспечивает $\Delta E_{\rm пт}$ на 0,1 В. При $C_{\rm ин}$ в диапазоне от 1 до 15 мМ/дм³ это ПАВ способствует устойчивой самопроизвольной пассивации стали, и при этом значение $\Delta E_{\rm пт}$ в среднем повышается на 0,08 В.

В системах с Phospholan PHB-14 самопроизвольная пассивация начинается только при $C_{\rm и H}$ =10 мМ/дм³ (уменьшение $\Delta E_{\rm пт}$ на 0,3 В). Это говорит о том, что Phospholan PHB-14 является активатором коррозии.

Среди ПАВ ряда эфирокарбоксилатов (табл. 2) наибольший защитный эффект наблюдался у КарбоксиПАВ АФ 6.35 и Карбоксиметилированного лаурилглюкозда Plantapon LGC Sorb. Так, КарбоксиПАВ АФ 6.35 уже при $C_{\rm ин}$ =0,1 мМ/дм³ способствует устойчивой самопроизвольной пассивации и обеспечивает $\Delta E_{\rm nr}$ =0,19 В.

Plantapon LGC Sorb способствует небольшому уменьшению токов коррозии начиная с Син=0,1 мМ/дм³, а при его дальнейшем увеличении происходит пассивация металла во всем интервале концентраций и защитный эффект возрастает на 0,14 В. Добавление Akypo RLM-100 при Син=0,1 способствует самопроизвольной пассивации СтЗ и защитный эффект составляет 0,03 В; в диапазоне концентраций 0,5 и 1 мМ/дм³ снижает плотность тока растворения в 2 и 5 раз, соответственно, при этом не изменяет значения Епт; при Син=5 и 10 мМ/дм³ обеспечивает только самопроизвольную пассивацию поверхности Ст3. Выбранный в качестве ПАВ-сравнения Неонол АФ 9-12, который представляет собой оксиэтилированный (×12М) алкилфенол, в небольших концентрациях вызывает увеличение токов активного растворения и уменьшение значения $\Delta E_{\rm III}$ на 0,8 В, тем самым способствуя коррозии.

Таблица 1

Данные анодной поляризации Ст3 в присутствии алкилэтоксифосфатов

Table 1	l. Data of	f anodic	polari	sation	of St3	in the	pre-
	seno	e of alk	vletox	vpsosp	hates		

Концент-	Phospholan I	PHB-14	Phospholan PE-65		
рация ПАВ, мМ/дм ³	<i>i</i> , мкА/см ²	$E_{\text{IIT}}, \mathbf{B}$	<i>i</i> , мкА/см ²	$E_{\text{IIT}}, \mathbf{B}$	
фон	55	-0,08	55	-0,08	
0,1	96	+0,01	86	+0,02	
0,5	90	+0,02	_	_	
1	—	_	пас.	+0,08	
5	80	-0,1	_	_	
10	пас.	-0,3	пас.	0	
15	пас.	-0,26	пас.	-0,01	

Таблица 2

-	<i>Tuble 2. Data of anothe polarisation of Sto in the presence of ether carboxylates</i>								
Концентрация	Akypo LF-4		Akypo RLM-100		КарбоксиПАВ АФ6.35		Plantapon LGC Sorb		
ПАВ, ММ/ДМ	<i>i</i> , мкА/см ²	$E_{\rm nt}$, B	<i>i</i> , мкА/см ²	$E_{\rm IIT}, \mathbf{B}$	<i>i</i> , мкА/см ²	$E_{\pi\pi}, \mathbf{B}$	<i>i</i> , мкА/см ²	$E_{\pi\pi}, \mathbf{B}$	
Фон	55	-0,08	55	-0,08	55	-0,08	55	-0,08	
0,1	60	0	пас.	+0,05	пас.	+0,11	49	-0,02	
0,5	_		25	-0,08	_	-	пас.	+0,04	
1	120	+0,02	10	-0,08	пас.	+0,02	пас.	+0,08	
2,5	190	+0,02	-	_	пас.	+0,06	-	-	
5	пас.	-0,14	пас.	-0,05	пас.	+0,09	пас.	+0,07	
10	пас.	-0,18	пас.	-0,05	пас.	+0,09	пас.	+0,05	
15	пас.	-0,18	_	-	_	_	_	_	

Данные анодной поляризации Ст3 в присутствии эфирокарбоксилатов *Table 2.* Data of anodic polarisation of St3 in the presence of ethercarboxylates

Видимо, наличие полиоксиэтиленовой цепи между углеводородным «хвостом» и карбоксильной группой не препятствует или незначительно—меняет коррозию поверхности железа, вследствие образования мало упорядоченного защитного слоя, тогда как более компактный и дающий водородные связи глюкозидный остаток Plantapon LGC Sorb усиливает защитный эффект при достаточной концентрации ПАВ.

Результаты эллипсометрического исследования

Эллипсометрическое исследование проводили для Phoshpolan PE-65 (из класса алкилэтоксифосфатов) и Akypo RLM-10 (из ряда эфирокарбоксилатов). Выбор последнего обусловлен зависимостью ингибирующего эффекта от его концентрации при исследовании систем электрохимическим методом.

Измерения показали, что как для Phoshpolan PE-65, так и для Akypo RLM-100 наблюдается многослойное заполнение поверхности анионами ПАВ. Поведение ингибиторов на поверхности металла лучше всего описывается изотермой Темкина.

Адсорбция обоих ПАВ начинается с очень маленьких концентраций, гораздо меньших, чем у изученных ранее ингибиторов. На рисунке представлена зависимость изменения эллипсометрического угла Δ на окисленной поверхности от логарифма концентрации ПАВ. Полученные зависимости ($-\delta\Delta$) от lgC являются изотермами адсорбции, а образовавшееся на них плато можно отнести к случаю, когда степень заполнения поверхности $\Theta \rightarrow 1.0$.

Рассчитанные по уравнению Темкина значения адсорбционных постоянных и свободных энергий адсорбции для каждого монослоя приведены в табл. 3.



Рис. Зависимость изменения эллипсометрического угла Δ от логарифма концентрации ингибиторов Phoshpolan PE-65 (1) и Akypo RLM-100 (2) на окисленной поверхности Cт3

Fig. The dependence of ellipsometric angle alteration, Δ , on the logarithm of concentration of inhibitors Phoshpolan PE-65 (1) and Akypo RLM-100 (2) on the oxidized surface of St3

Значения $-\Delta G_A^0$ ПАВ (табл. 3) примерно того же порядка, что и у мыл, но существенно превосходят $-\Delta G_A^0$ многих других изученных ингибиторов коррозии стали в тех же условиях, например, 1,2,3-бензотриазола $\Delta G_A^0 = -26,5 \pm 1,3$ кДж/моль и флюфенамита натрия $\Delta G_A^0 = -21,1\pm 1,1$ кДж/моль [1,4,5]. Это позволяет сделать вывод, что данные анионные ПАВ хемосорбируются на окисленной поверхности Ст3. В течение 2-5 ч, после промывания 4-х кратным объемом ББ изменений эллипсометрических углов не наблюдалось. Это говорит о достаточно прочной адсорбции ПАВ на окисленной поверхности металла.

Таблица З

Адсорбционные постоянные и свободные энергии адсорбции Phoshpolan PE-65 и Акуро RLM-100 при

их адсороции на окисленнои поверхности Ст3
<i>Table 3.</i> The adsorption constants and adsorption free
energies of Phoshpolan PE-65 and Akypo RLM-100 at
their adsorption on the oxidized surface of St3

Вещество	Dhashralar DE (5	Alama DI M 100		
Потенциал	Phosnpolan PE-05	AKYPO KLM-100		
	$\Theta = (1/f) \cdot \ln[B_{max} \cdot C]$	$\Theta = (1/f) \cdot \ln[B_{max} \cdot C]$		
E = 0.2 D	$f=2,01\pm0.10$	$f=1,85\pm0,09$		
E=0,2 В (первое плато)	$B = (70,39\pm3,52) \cdot 10^{10}$	$B=(21,15\pm1,06)\cdot10^{11}$		
	л/моль	л/моль		
	$-\Delta G_A^0 = (76, 24 \pm 3, 81)$	$-\Delta G_A^0 = (78,92\pm3,94)$		
	кДж/моль	кДж/моль		
	$\Theta = (1/f) \cdot \ln[B_{max} \cdot C]$	$\Theta = (1/f) \ln[B_{max} \cdot C]$		
E-0.2 D	f=3,36±0,17	f=9,50±0,47		
E=0,2 В (второе плато)	$B = (51, 38 \pm 2, 57) \cdot 10^8$	$B = (26, 42 \pm 1, 32) \cdot 10^{10}$		
	л/моль	л/моль		
	$-\Delta G_A^0 = (64, 25 \pm 3, 21)$	$-\Delta G_A^0 = (73,85\pm3,69)$		
	кДж/моль	кДж/моль		

По эллипсометрическим данным адсорбции ПАВ с помощью стандартной программы Мак-Кракина [6] были расчитаны оценочные значения толщин адсорбционных пленок. Использовались следующие показатели преломления N: сталь Ст3 (N_s =3,28-3,76 *i*); оксидная пленка ($N_{oкc}$ = =2,3-2,6 *i*); адсорбционный слой ПАВ ($N_f \approx 1,55$); электролит (N=1,33), где *i* – мнимая величина. Получили следующие оценочные данные: толщина оксидной пленки 9 нм, толщина первого монослоя Akypo RLM-100 и Phoshpolan PE-65 0,6 нм, толщина заполненного адсорбционного слоя Akypo RLM-100 и Phoshpolan PE-65 при lnC \approx -6,02 равны 1,7 и 2,5 нм, соответственно.

выводы

Электрохимические исследования анионных полифункциональных ПАВ из числа алкиэтоксифосфатов и эфирокарбоксилатов, содержащих полиоксиэтиленовые цепи между углеводородным хвостом и карбоксильной или фосфатной группой, показали, что они препятствуют коррозии поверхности металла вследствие образования мало упорядоченного защитного слоя.

Высокие значения $\Delta G_A^{\ 0}$, превосходящие таковые для многих других ингибиторов коррозии, указывают на хемосорбционный механизм закрепления этих ПАВ на окисленной поверхности Ст3.

На образцах низкоуглеродистой стали эти ПАВ образуют самоорганизующийся полимолекулярный слой, в первом слое которого молекулы фиксируются полярными группами на поверхности стали. Авторы благодарны проф. Ю.И. Кузнецову (ИФХЭ РАН) за оказанное содействие в выполнении и обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Kuznetsov Yu.I.** Organic Inhibitors of Corrosion of Metals. N.Y.; L.: Plenum Press. 1996. 283 p.
- Bardal E. Corrosion and Protection. London: Springer-Verlag. 2004. 328 p.
- Плетнев М.Ю., Колесникова Е.Н., Глухарева Н.А., Козырева Ю.Н. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. М.: ООО «Фирма Клавель». 2002. С. 37-40;

Кафедра коллоидной химии им. С.С. Воюцкого

Pletnev M.Yu., Kolesnikova E.N., Glukhareva N.A., Kozyreva Yu. N. Surfactants and compositions. Handbook. M.: Firma Klavel. 2002. P. 37-40 (in Russian).

- Андреева Н.П., Кузнецов Ю.И., Диянова М.О. // Коррозия: материалы, защита. 2008. № 3. С. 21-25;
 Andreeva N.P., Kuznetsov Yu.I., Diyanova M.O. // Korrosiya: materialy, zashchita. 2008. N 3. P. 21-25 (in Russian).
- Агафонкина М.О., Кузнецов Ю.И., Андреева Н.П. // Коррозия: материалы, защита. 2009. № 3. С. 1-5; Agafonkina M.O., Kuznetsov Yu.I., Andreeva N.P. // Korrosiya: materialy, zashchita. 2009. N 3. P. 1-5 (in Russian).
- McCrackin F.L. A Fortran Program for Analysis of Ellipsometer Measurements. // NBS Technical Note 479. Washington, D.C. 20234. 1969; https://archive.org/stream/ fortranprogramfo479mccr/fortranprogramfo479mccr djvu.txt.

УДК 541.138.3:621.318.1

С.З. Калаева*, В.М. Макаров*, Н.С. Яманина*, И.Н. Захарова*, А.Н. Соловьева*, М.С. Мальцева*, А.М. Шипилин**, М.Е. Терзи**

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ЭЛЕКТРОЛИТА НА СООТНОШЕНИЕ ЛЕПИДОКРОКИТА, ГЕТИТА И МАГНЕТИТА ПРИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ МАГНЕТИТА

(*Ярославский государственный технический университет, **Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова) e-mail: kalaevasz@ystu.ru, amship@mail.ru

Проведено исследование влияния температуры хлористоводородного электролита на процентное соотношение образующихся лепидокрокита, гетита и магнетита и достижение максимального выхода последнего при наименьшей температуре. Идентификация чистоты полученного магнетита приведена с помощью Мёссбауэровского и рентгеновского методов.

Ключевые слова: магнетит, мёссбауэровский и рентгеновский методы, электрохимический способ, электролит

Магнетит относится к шпинелидам, которыми называют обычно соединения общей формулы MeR₂O₄, кристаллизующиеся в изометрической системе. Здесь Me и R соответственно двухи трехвалентные катионы, то есть шпинелид является соединением двух оксидов – Me²⁺O⁻ и R₂³⁺ O₃. В данном случае двухвалентным катионом является Fe²⁺. Для шпинелидов характерна кубическая гранецентрированная кристаллическая решетка. В ней имеется плотная гранецентрированная упаковка отрицательных кислородных ионов, между которыми образуется два вида промежутков: октаэдрические, каждый из которых ограничен шестью кислородными ионами, и тетраэдрические, ограниченные четырьмя кислородными анионами.

В зависимости от характера распределения катионов по межкислородным промежуткам существует два структурных типа шпинелей: прямая и обратная. Признаком обратной структуры является наличие в октаэдрических промежутках катиона одного металла с разными зарядами. Было установлено [1], что возможны переходы ионов трехвалентного катиона в тетраэдрические промежутки под влиянием температурного воздействия, в результате чего образуются различные фазовые структуры. Магнетит является одним из наиболее важных магнитномягких ферримагнитных материалов. Этот минерал достаточно распространен в природе, однако, в связи с интенсивным использованием в промышленных целях запасы природного магнетита, встречающегося в изверженных породах, ускоренными темпами сокращаются [2-5]. Актуальной является задача получения его с использованием промышленных железосодержащих (прежде всего стальных) отходов в качестве исходного сырья.

При использовании магнетита для получения железа как окислительно-восстановительного реагента [7], природные примеси, не отделенные полностью при магнитной сепарации, не имеют определяющего значения. Но использование его как носителя магнитных свойств требует максимальной чистоты [7], в этом качестве он применяется для изготовления сердечников трансформаторов, катушек индуктивности, различных фильтров, контуров, магнитных антенн, деталей отклоняющих систем телевизионной аппаратуры и целого ряда других высокочастотных и импульсных технических устройств [8].

Магнетит высокой чистоты предполагается получать электрохимическим растворением СтЗ (листы), где содержание примесей не превышает следующих величин (%): углерод - 0,14-0,15; сера – до 0,055; фосфор – до 0,045; мышьяк – до 0,015. В более ранних экспериментах этим способом были получены образцы нанодисперсного магнетита с намагниченностью, достигающей (282±10) кА/м [9]. Но в этом случае температура электролита не превышала 80 °С. В результате на рентгеновской дифрактограмме имеется весьма слабый рефлекс, отражающий содержание магнетита. В то же время наиболее интенсивный рефлекс соответствовал лепидокрокиту или гетиту. В настоящей работе, помимо обобщения предыдущих данных, производилось более подробное исследование влияния температурных условий синтеза на фазовый состав получаемого материала.

Электрохимическому растворению подвергались листы Ст3 толщиной 2 мм при плотности тока 1 А/дм². В качестве электролита использовался 0,2% раствор хлорида натрия, этот раствор нагревался до температуры t_3 , которая во время электролиза поддерживалась постоянной. Величина t_3 в настоящем исследовании изменялась от 20 °C до 100 °C с интервалом 10 °C (заметим, что температура кипения раствора 103 °C). В результате электролиза приблизительно за 5 мин выпадал осадок в количестве, достаточном для проведения серии исследований. При этом pH раствора повышался до 8. Высушенные при 105 °C до постоянной массы образцы осадка подвергались рентгеновскому анализу.

Для исследования нами использовалась рентгеновская установка ДРОН-УМ-1 с СоК- α излучением (λ =0,17902 нм). При проведении анализа полученных рентгенограмм была идентифицирована природа кристаллических фаз, содержащихся в исследуемых образцах. По рентгеновским данным производилась также оценка среднего размера частиц в полученном материале. Для идентификации конечного продукта описываемого электрохимического синтеза, проведенного при различных условиях, осуществлялся рентгеноструктурный анализ с использованием рентгеновского дифрактометра ARL X'TRA (рис. 1).



Рис. 1. Зависимость содержания кристаллических фаз от температуры электролита: 1 – лепидокрокита, 2 – гетита, 3 – магнетита Fig. 1. The dependence of content of crystalline phases on the

electrolyte temperature: 1 – lepidocrocite, 2- goethite, 3 magnetite

Рис. 1 отражает влияние температуры электролита t_э на фазовый состав полученного материала. С помощью рентгеноструктурного анализа показано, что наряду с магнетитом (Fe₃O₄) в нем присутствуют лепидокрокит (у-FeOOH) и гетит (α-FeOOH), причем содержание гетита (рис. 1, кр. 2) незначительно, а содержание лепидокрокита (рис. 1, кр. 1) снижается с ростом температуры t_э таким образом, что конечный продукт реакции при t₃ =100 °C представляет собой практически чистый магнетит (рис. 1, кр. 3). Видно, что при t_л <50-55 °С в качестве основной выявлена фаза у-FeOOH. Две другие фазы составляют около 10%. При t₃>50-55 °C происходит интенсивное увеличение содержания Fe₃O₄ и такой же резкий спад количества γ-FeOOH. Содержание α-FeOOH существенно не изменяется. При проведении процесса растворения СтЗ в электролите с температурой ~ 100 °С в осадке идентифицируется практически только магнетит (Fe₃O₄).

Полученные результаты явились основанием для продолжения исследований с целью оптимизации параметров синтеза магнетита при высоких значениях температуры электролита и оценки качества полученного продукта.

Так, получение магнетита проводилось в электрохимической ячейке со стружечным анодом (травленая стружка из Ст3 вышеуказанного состава) и катодом из Ст3. Расстояние между анодным блоком и катодом составило 50-60 мм. В качестве электролита использовался 0,2% раствор NaCl. Ячейка была термостатирована при температуре (100±1)°С. Процесс растворения анодной стружки проходил при плотности тока 5 А/дм². Удельный расход электроэнергии при получении магнетита составил (2,30±0,20) Вт·ч/г.



Рис. 2. Мессбауэровский спектр нанодисперсного магнетита, полученного электрохимическим способом Fig. 2. Mossbauer spectrum of nano-disperse magnetite prepared

by electrochemical method



Рис. 3. Рентгеновская дифрактограмма нанодисперсного магнетита, полученного электрохимическим способом Fig. 3. X-ray diffraction pattern of nano- disperse magnetite produced by the electrochemical method

Полученный в этих условиях нанодисперсный магнетит имел высокую чистоту (содержание примесей по данным рентгеноструктурного анализа не превышало 0,5%) и высокие значения намагниченности насыщения, достигавшие (305±10) кА/м. Полученные образцы при нагревании переходили в парамагнитное состояние при температуре 580 °C, что соответствует точке Кюри магнетита [10].

На рис. 2 и 3 приведены результаты мессбауэровского и рентгеновского исследования одного из полученных нами электрохимическим способом образцов, имевшем, согласно рентгеновским данным, средний размер частиц 24 нм. Обработка мессбауэровского спектра с помощью программы «Spectr» дает значения его параметров, соответствующих чистому нанодисперсному Fe_3O_4 . На этот состав указывают и особенности приведенной на рис. 3 рентгеновской дифрактограммы, положение и интенсивность рефлексов на которой соответствует чистому магнетиту [11].

Таким образом, можно сделать вывод, что описанная выше технология позволяет получать высокодисперсный магнетит, отличающийся от известных аналогов более высокой чистотой, что обеспечивает возможность его широкого применения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Тресвятский С.Г., Черепанов А.М.** Высокоупорные материалы и изделия из окислов. М.: Госметаллургиздат. 1964. 400 с.;

Tresvyatskiy S.G., Cherepanov A.M. High-porous materials and products from the oxides. M.: Gosmetallurgizdat. 1964. 400 p. (in Russian).

- Сидоренко А.В., Кондратьев К.Я., Григорьев А.А. Космические исследования окружающей среды природных ресурсов Земли. М.: Наука. 1982. 215 с.; Sidorenko A.V., Kondratiev K.Ya., Grigoriev A.A. Space studies of Environment Earth Resources. M: Nauka. 1982. 215 p. (in Russian).
- Анучин В.А. Географический фактор в развитии общества. М.: Азбука-Классика. 2010. 196 с.;
 Anuchin V.A. Geographical factor in the development of society. М.: Azbuka-Klassika. 2010. 196 р. (in Russian).
- Китанович Б. Планета и цивилизация в опасности. М.: Мысль. 1985. 240с.;
 Kitanovich B. Planet and civilization in danger. M.: Mysl.
- 1985. 240 р. (in Russian).
 5. Минералогическая энциклопедия. / Под ред. К. Фрея: Пер. с англ. Л.: Недра. 1985. 512 с.; Mineralogical Encyclopedi. / Ed. K. Frey: Transl. from English. L.: Nedra. 1985. 512 р. (in Russian).
- Калаева С.З., Соловьева О.Ю., Макаров В.М., Коротаева Т.А., Ершова А.Н. // Экология и пром-ть России. 2010. Декабрь. С. 22-23;
 Kalaeva S.Z., Solovieva O.Yu., Makarov V.M., Korotaeva T.A., Ershov A.N. // Ekologiya i promyshlennost Rossii. 2010. December. P. 22-23 (in Russian).
- Летюк Л.М., Журавлев Г.И. Химия и технология ферритов. Л.: Химия. 1983. 256 с.; Letyuk L.M., Zhuravlev G.I. Chemistry and Technology of Ferrite. L.: Khimiya. 1983. 256 p. (in Russian).
- Преображенский А.А., Бишард Е.Г. Магнитные материалы и элементы М.: Высш. шк. 1986. 352 с.;
 Preobrazhenskiy А.А., Bishard E.G. Magnetic Materials and Elements. M.: Vyssh. shkola. 1986. 352 p. (in Russian).

- Калаева С.З., Ерехинская А.Г., Макаров В.М., Захарова И.Н., Шипилин А.М., Шипилин М.А. // Экология и промышленность России. 2009. Сентябрь. С. 16-17; Kalaeva S.Z., Erekhinskaya A.G., Makarov V.M., Zakharova I.N., Shipilin A.M., Shipilin M.A. // Ekologiya i promyshlennost Rossii. 2009. September. P. 16-17 (in Russian).
- Кудрявцева Г.П. Ферримагнетизм природных оксидов. М.: Недра. 1988. 232 с.; Kudryavtseva G.P. Ferrimagnetism of natural oxides. М.: Nedra. 1988. 232 p. (in Russian).
- Sadeh B., Doi M., Shimizu T., Matsui M.J. // Magn. Soc. Jap. 2000. V. 24. N 2. P. 511.

УДК 541.128-022.532

Н.А. Яштулов, М.В. Лебедева, В.О. Зенченко, В.Р. Флид

ФОРМИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ ПЛАТИНЫ И РУТЕНИЯ НА ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ

(Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова) e-mail: yashtulovna@mail.ru

Осуществлено формирование электродных биметаллических нанокомпозитов на полимерной матрице-подложке. Проведены исследования фазового состава, получены данные электронной микроскопии и малоуглового рентгеновского светорассеяния.

Ключевые слова: биметаллические наночастицы, металлополимерные нанокомпозиты, малоугловое рентгеновское светорассеяние, электронная микроскопия

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в условиях истощения природных ресурсов становятся актуальными задачи формирования и совершенствования автономных электрохимических энергоустановок для аккумулирования и преобразования энергии [1-4]. Основное препятствие для широкомасштабного внедрения электрохимических преобразователей энергии связано с высокой стоимостью генерируемой электроэнергии вследствие применения дорогостоящих конструкционных электродных материалов.

Один из способов решения этой проблемы заключается в разработке новых высокоэффективных нанокатализаторов для создания химических источников тока, среди которых следует выделить топливные элементы, преобразующие химическую энергию непосредственно в энергию электрическую. Развитие новых методов формирования и стабилизации каталитических систем, наряду с совершенствованием нанотехнологических подходов, позволяет конструировать химические источники тока (ХИТ) с повышенными удельными характеристиками.

Основное препятствие при электрохимическом преобразовании водородсодержащих топлив состоит в деградации Pt-катализаторов в присутствии даже минимальных примесей каталитических ядов, например, монооксида углерода СО. Сплавы Pt-Ru, Pt-Mo, Pt-Pd толерантны к воздействию диоксида и монооксида углерода, соединений серы и устойчивы при их присутствии в потоке водорода [2,6,7]. Предполагается, что при бифункциональном катализе промотирующий эффект второго металла способствует конверсии интермедиатов, препятствуя блокировке активных центров платины. Также стоит отметить, что замена моно- наночастиц платины биметаллическими наночастицами на ее основе с другими металлами не только понижает содержание дорогостоящей платины в каталитическом слое, но и способствует увеличению стабильности катализатора [2,6,7].

Для создания каталитически активных нанокомпозитов с контролируемыми параметрами, используются различные подходы, включающие как физические, так и химические методы. Синтез биметаллических наночастиц в обратно-мицеллярных (микроэмульсионных) системах был впервые продемонстрирован для монодисперсных частиц платиновых металлов (3-5 нм) в начале 1980-х годов [4]. С этого времени перспективы синтеза различных неорганических наноструктур с помощью микроэмульсий значительно расширились, и существует большое количество публикаций, посвященных данной тематике [3-8]. Известны работы, использующие для формирования моно- и биметаллических наночастиц две несмешивающиеся жидкости: одна - с солями платиновых металлов, а другая - с восстанавливающим агентом - гидразином в водно-органической фазе для образования микроэмульсии. В качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) применяли Triton X-100 или АОТ (бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия) [6-8]. Использование в качестве анодных катализаторов биметаллических наночастиц позволяет заменить водород другими водородсодержащими топливами, такими как метанол, этанол, муравьиная кислота, а также повысить каталитическую активность в реакции окисления спиртов до 30-40% для PtRu катализатора. Данные сплавы проявляют хорошую стабильность, то есть работают длительное время без снижения рабочих характеристик. В ряде работ было показано, что биметаллические PtRu катализаторы гораздо более устойчивы к воздействию каталитических ядов (например, монооксида углерода CO), чем Рt катализаторы при конверсии водородсодержащих топлив [2,6,7].

Формирование каталитического слоя не только на поверхности электродов, но и модифицирование твердых полимерных мембран (ТПМ) наночастицами платиновых металлов стимулирует дополнительное каталитическое окисление водородсодержащих топлив, препятствуя проницаемости мембраны по топливу [1,2,9-12]. В качестве ТПМ чаще всего применяют перфторированные мембраны типа Nafion (Нафион). С учетом изменения электронной структуры и синергетических эффектов, вызванных влиянием второго металлического компонента, формирования новых каталитических систем, полимерные слои с биметаллическими наночастицами представляют несомненный интерес в качестве эффективных катализаторов для катодов и анодов химических источников тока. Локализация наноразмерных металлов как на поверхности, так и в объеме ТПМ является перспективной благодаря возможности повышения эксплуатационных характеристик мембранноэлектродных блоков ХИТ и снижения расхода дорогостоящих катализаторов платиновой группы [1,2,9-12].

Целью данной работы является контролируемое формирование биметаллических полимерных мембран на основе наночастиц платины и рутения в качестве катализаторов для электрохимической конверсии водородсодержащих топлив. При синтезе металлополимерных нанокомпозитов из водно-органических растворов с неионогенными ПАВ применялось ультразвуковое воздействие.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исходные растворы биметаллических наночастиц платиновых металлов были синтезированы в водно-органических растворах по методике, аналогичной описанию в работе [5], при смешении двух микроэмульсий с солями платины и восстановителем – тетрагидроборатом натрия NaBH₄. Микроэмульсии были приготовлены смешением водных растворов солей платиновых металлов K₂PtCl₄ и RuCl₃ («Sigma Aldrich», Pocсия) с концентрациями 0.03 и 0.01М, соответственно, и 0.1М NaBH₄ в растворе ПАВ-циклогексан. Растворы микроэмульсий содержали одинаковое мольное соотношение воды/ПАВ (ω), которое в экспериментах составило 5. В качестве ПАВ был использован 0.2М раствор оксиэтилированного моноалкилфенола (неонол АФ 9-6) $(C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_6H, OAO «НПП НИИПАВ»,$ Россия), который относится к неионогенным поверхностно-активным веществам (ПАВ).

Для формирования металлополимерных пленок использовали мембрану Нафион 117 («Sigma Aldrich», Россия) толщиной 0.127 мм. Солюбилизацию растворов осуществляли на ультразвуковом диспергаторе Ultrasonis Cleaner UD 150SH-6L («Eumax», Германия) в течение 15 мин при температуре 25±1°С. Для получения металлополимерных пленок образцы мембран Нафион помещали в кюветы с раствором наночастиц и подвергали ультразвуковому воздействию.

Морфологию поверхности полимерных пленок исследовали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе JSM-7401F («Jeol», Япония) с анализатором INCA («Oxford Instruments», Англия). Данные малоуглового рентгеновского светорассеяния (МУРС) получены на специализированном дифрактометре SAXSess («Anton Paar», Австрия) в вакуумированной камере при комнатной температуре с использованием монохроматического СиК_α-излучения. Малоугловое рентгеновское рассеяние было измерено в геометрии на пропускание, образец был помещен в нерассеивающий скотч. Исследования фазового состава проводили на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 FOCUS (Bruker AXS, Герма-Использовали отфильтрованное СиКания). излучение со временем набора импульсов 5 с и величиной шага 0.03 градуса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В наших предыдущих работах [9,11] была показана возможность модификации полимерной пленки Нафион монометаллическими наночастицами Pt и Pd, полученными в результате радиационно-химического восстановления соответствующих ионов в обратно-мицеллярных растворах (микроэмульсиях). Продемонстрировано влияние концентрации металлических компонентов, степени солюбилизации и размеров мицеллы на параметры нанокомпозитов. Установлено, что свойства электрокатализатора определяются природой металлической фазы, а также особенностями ее взаимодействия с матрицей (подложкой) [9,11]. По этой причине исследуемые наночастицы в составе полимерной пленки Нафион можно рассматривать как единый нанокомпозит платиновый металл/Нафион (ПМ/Nf).

В данной работе для получения биметаллических наночастиц Pt-Ru на поверхности и в объеме полимерной мембраны был впервые применен метод синтеза в двух микроэмульсиях с использованием неонола АФ-9-6 в качестве неионогенного ПАВ. Данный метод синтеза в водноорганических растворах позволяет получать стабильные биметаллические наночастицы с узким распределением по размерам. Кроме того, варьируя условия синтеза можно контролировать размер, состав и морфологию наночастиц. Выбор ПАВ объясняется тем, что при использовании неионогенных ПАВ наночастицы формируются в оболочке мицеллы, а не в водном пуле [12]. Применение ионогенного ПАВ - АОТ (бис(2-этилгексил)сульфосукцинат натрия), как в наших предыдущих исследованиях, может приводить к агрегации частиц посредством межмицеллярного взаимодействия. Для наночастиц золота, полученных в обратных мицеллах системы вода/АОТ/ циклогексан, частицы могут агрегировать через межмицеллярное взаимодействие [8,12]. Скорость обмена для микроэмульсии на основе АОТ выше, чем для микроэмульсии на основе неионогенного TX-100. Таким образом, вероятность столкновения между частицами в АОТ-стабилизированной микроэмульсии может быть выше, и, как следствие, частицы золота могут объединяться друг с другом легче, чем в микроэмульсиях на основе неионогенного ТХ-100 [8,12].

Рис. 1 демонстрирует микрофотографию РЭМ биметаллических наночастиц Pt-Ru при соотношении металлов 3:1 и коэффициентом ω =5 на поверхности мембраны Нафион. Равномерного распределения наночастиц по поверхности полимерной пленки удается добиться при помощи ультразвуковой обработки на стадии формирования металлополимера. Как видно из фотографии, основной вклад в формирование нанокомпозитов вносят наночастицы с размерами от 7 до 11 нм. Отметим отсутствие крупных агрегатов наночастиц на поверхности мембраны.



Рис. 1. РЭМ изображение наночастиц Pt-Ru на поверхности мембраны Нафион Fig. 1. SEM image of Pt-Ru (3:1) nanoparticles on the Nafion membrane surface

Дополнительная информация о фазовом составе нанокомпозитов была получена методом РФА на основе анализа рентгенограмм Pt и Pt-Ru. Для монометаллических нанокомпозитов Pt/Nf проявляются характерные для платины рефлексы, например, рефлексы при 39.76° и 46.23°, которые относятся к Pt(111) и Pt(200). Стоит отметить, что дифракционные пики нанокомпозитов на основе Pt-Ru/Nf практически совпадают с пиками монометаллических нанокомпозитов Pt/Nf. Однако в качестве отличия следует отметить некоторое смещение к большим значениям углов типичных для Pt пиков Pt(111) до 40.02° и Pt(200) до 46.43° с заметным уширением полос на рентгенограммах нанокомпозита Pt-Ru/Nf. Уширение рефлексов может указывать на формирование частиц малого размера. Стоит отметить, что на дифрактограммах не наблюдается никаких дополнительных дифракционных пиков, которые можно было бы отнести к образованию оксидов Pt и Ru.

Для создания высокоэффективных катализаторов для химических источников тока важно понять структурную организацию и механизм работы модифицированных твердых полимерных мембран. Одна из основных характеристик металлополимерных мембран – степень проникновения наночастиц внутрь матрицы. Для этого в нашей работе был применен метод малоуглового рентгеновского светорассеяния (МУРС), который внес один из основных вкладов в развитие науки о полимерных материалах.

На рис. 2 приведена дифрактограмма МУРС исходной пленки Нафион и пленки, модифицированных полиметаллическими частицами Pt-Ru/Nf. Профиль рассеяния для чистой мембраны Нафион, используемой в качестве сравнения, имеет максимум и определяется как "иономерный пик" при значении Q, равном 1.5 нм⁻¹, близком по значению к Q при 1.5 нм⁻¹, описываемому в литературных данных [2]. Этот пик является главной

чертой кривых МУРС иономерных пленок, и соответствует первому максимуму во вкладе структурного фактора в интенсивность рассеяния. Профиль рассеяния для мембраны Нафион, модифицированной биметаллическими наночастицами Pt-Ru, отличен от профиля исходной мембраны. Дифрактограмма малоуглового рассеяния мембраны, модифицированной полиметаллическими наночастицами, имеет максимум при Q≈1.7 нм⁻¹, соответствующий брэгговскому расстоянию d=1/Q равному 0.08 нм. Стоит отметить, что для металлополимерных нанокомпозитов иономерный пик намного шире и интенсивнее, чем у чистой мембраны, что свидетельствует о более высокой структурной гетерогенности. Причиной этих отличий, вероятно, является то, что наночастицы находятся в порах полимерной мембраны.



Рис. 2. Кривые малоуглового рентгеновского светорассеяния для чистой мембраны Нафион (1) и мембраны, модифицированной биметаллическими наночастицами платины и рутения (3:1) (2)



К настоящему времени проведена предварительная оценка каталитической активности синтезированных металлополимерных нанокомпозитов платина-рутений на основе мембраны Нафион в реакциях электроокисления водорода и метанола. В результате ресурсных испытаний в течение 50 ч по данным циклической вольтамперометрии (ЦВА) установлено, что биметаллические нанокомпозиты платина-рутений проявляют существенно большую стабильность и толерантность к воздействию монооксида углерода, чем монометаллические нанокомпозиты на основе чистой платины в реакции окисления метанола. Дальнейшая оценка каталитической активности металлополимерных нанокомпозитов платина-рутений, выявление взаимосвязи условий синтеза наночастиц металлов и формирования нанокомпозитов с повышенными функциональными характеристиками химических источников тока будут способствовать разработке высокоэффективных металлополимерных катализаторов для электрохимической конверсии топлив.

выводы

Показано, что химический метод восстановления ионов металлов из водно-органической фазы является перспективным для создания полимерных многослойных нанокомпозитов с биметаллическими наночастицами платина-рутений. Использование неионогенного ПАВ – АФ-9-6 («НПП НИИПАВ», Россия) и ультразвукового воздействия при формировании металлополимерных нанокомпозитов из растворов обратных мицелл позволяет: 1) предотвратить образование крупных агрегатов при синтезе водно-органических растворов наночастиц платиновых металлов; 2) стимулировать равномерное распределение наночастиц платина-рутений как на поверхности, так и внутри полимерной мембраны. Предварительные испытания показали, что биметаллические нанокомпозиты проявляют высокую каталитическую активность и стабильность в реакциях электроокисления метанола и водорода. Представленные результаты подтверждаются данными рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, спектров малоуглового рассеяния и циклической вольтамперометрии. Сформированные таким образом металлополимерные нанокомпозиты платина-рутений могут представлять собой новые высокоэффективные функциональные материалы для электрохимической конверсии водородсодержащих топлив.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 13-08-12407-офи м2).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Rabis A., Rodriguez P.** // ACS Catal. 2012. V. 2. N 5. P. 864-890.
- Battirola L.C., Schneider J.F., Torriani I.C.L., Tremiliosi-Filho G. // Int. J. Hydr. Energy. 2013. V. 38. P. 12060-12068.
- Solanki J.N., Murthy Z.V.P. // Colloids and surfaces. 2010. V. 359. N 1-3. P. 31-38.
- 4. Boutonnet M., Kizling J., Stenius P., Maire G. // Colloids and surfaces. 1982. V. 5. N 3. P. 209-225.
- Kim T., Kobayashi K. // J. Oleo Sci. 2007. V. 56. N 10. P. 553-562.
- Cheng T., Gyenge E.L. // Electrochim. Acta. 2006. V. 51. N 19. P. 3904-3913.
- Zhang X., Chan K.Y. // Chem. Mater. 2003. V. 15. N 2. P. 451-459.
- Спирин М.Г., Бричкин С.Б., Разумов В.Ф. // Коллоид. журн. 2005. Т. 67. № 4. С. 534-540;
 Spirin M.G., Brichkin S.B., Razumov V.F. // Colloid Journal. 2005. V. 67. N 4. Р. 485-490.
- Яштулов Н.А., Ревина А.А., Лебедева М.В., Флид В.Р. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 3. С. 336-339; Yashtulov N.A., Revina А.А., Lebedeva M.V., Flid V.R. // Kinetics and catalysis. 2013. V. 54. N 3. P. 322-325.
- Chabia S., Kheirmand M. // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 24. P. 10408-10413.
- 11. Яштулов Н.А., Большакова А.Н., Ревина А.А, Флид В.Р. // Изв. РАН. Сер. хим. 2011. Т. 60. № 8. С. 1557-1561;

Yashtulov N.A., Bol'shakova A.N., Revina A.A., Flid V.R. // Russ. Chem. Bull. 2011. V. 60. N 8. P. 1581-1585.

12. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных

растворах. Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2007. 528 с.;

Holmberg K., Jönsson B., Kronberg B., Lindman B. Surfactans and polymers in aqueous solutions. John Wiley & Sons, Ltd. 2003. 562 p.

УДК 577.1:544.77-148

А.А. Юсова*, И.В. Гусев**, И.М. Липатова*

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ И ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ СМЕШАННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ АЛЬГИНАТА НАТРИЯ И ВЫСОКОМЕТОКСИЛИРОВАННОГО ПЕКТИНА

(*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, **Московский государственный университет технологии и управления им. К.Г. Разумовского) e-mail: igor.gusev.1986@mail.ru, aay@isc-ras.ru

Методом ионотропного желирования ионами кальция получены текучие и формоустойчивые смешанные гидрогели на основе альгината натрия и высокометоксилированного пектина. Обнаружен выраженный синергический эффект смешения в отношении структурированности этих систем. Исследовано влияние состава альгинатпектиновых гидрогелей на их физико-механические свойства и скорость высвобождения инкорпорированного в них лекарственного препарата на примере диоксидина.

Ключевые слова: альгинат натрия, высокометоксилированный пектин, ионотропное желирование ионами кальция, физико-механические свойства гидрогелей

В последние десятилетия все возрастающий интерес вызывают гидрогели на основе природных водорастворимых полисахаридов. Высокая водоудерживающая способность, отсутствие токсичности и биодеградируемость таких гидрогелей позволяют разрабатывать на их основе новые материалы биотехнологического, биомедицинского, фармакологического и медицинского назначения [1-3]. В ряду гелеобразующих полисахаридов к числу основных можно отнести альгинат натрия – продукт переработки бурых морских водорослей, являющийся анионным полиэлектролитом. Он формирует гели в водных растворах при добавлении ионов кальция, которые выступают в качестве сшивающих агентов, взаимодействуя с карбоксильными группами гулуронатных блоков молекул этого полисахарида [4-7]. Одним из способов регулирования пористой структуры альгинатных гидрогелей может быть частичная его замена другим карбоксил-содержащим полисахаридом, характеризующимся существенно более низкой способностью к ионотропному желированию ионами кальция. С теоретической точки зрения такие смешанные гидрогели интересны сочетанием двух форм структурирования: химической (за счет образования хелатных комплексов между карбоксилатными анионами и катионами кальция) и физической (за счет межмолекулярных взаимодействий). В качестве второго полисахарида для получения смешанных гидрогелей на основе альгината в настоящей работе был выбран высокометоксилированный пектин. Альгинатпектиновые смешанные гидрогели представляют интерес также и с прикладной точки зрения, поскольку оба полимера, имеющих растительное происхождение, обладают широким спектром биологической активности. Использование смесей полисахаридов позволяет получать новые материалы, в которых просуммированы свойства, присущие каждому компоненту. Такие гидрогели могут представлять интерес в качестве матриц для контролируемого высвобождения лекарственных средств.

Цель работы заключалась в получении и изучении структурно-зависимых свойств смешанных гидрогелей на основе альгината натрия и высокометоксилированного пектина, трехмерно сшитых ионами кальция.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали промышленные образцы альгината натрия (АН) и высокоочищенного яблочного пектина со степенью метоксилирования 60% (ВМП).

Характеристические вязкости [η] полисахаридов определяли экстраполяционным методом из концентрационных зависимостей приведенной вязкости. Измерения проводили на вискозиметре Уббелоде, диаметр капилляра 0,73 мм, при постоянной температуре 250 °C. В качестве фонового электролита вводили 0.1М раствор хлорида натрия. Были получены следующие значения [η]: для АН [ή]= 4.509 дл/г и для ВМП [ή]= 1.569 дл/г (pH=2.9) и [ή]= 1.754 дл/г (pH=5.6).

Альгинат-пектиновые формоустойчивые гидрогели различного полимерного состава получали путем смешения в заданных объемных соотношениях предварительно приготовленных и выдержанных в течение 4 ч 2%-ных растворов полисахаридов. Суммарная концентрация по полимерам при этом оставалась постоянной (2 масс.%). В приготовленные смешанные растворы вводили навеску сульфата кальция из расчета 0.15% к массе смеси. После немедленной гомогенизации полученные суспензии выдерживали в пластиковых формах в состоянии покоя не менее 8 ч. Формоустойчивые гидрогели получали в виде дисков массой 3 г с диаметром 2.4 см, высотой 0.7 см и поверхностью 14 см².

Определение динамической вязкости растворов и частично сшитых гидрогелей полисахаридов проводили на ротационном вискозиметре «PEOTECT 2» с рабочим узлом «цилиндр в цилиндре» при 25 ± 0.5 °C в диапазоне скоростей сдвига $1.5\div1.3\cdot10^3c^{-1}$.

Степень набухания формоустойчивых гидрогелей определяли гравиметрическим методом в воде и в буро-янтарном буфере (pH=5.6) при термостатировании по методике [8].

Физико-механические характеристики гидрогелевых дисков определяли на Анализаторе текстуры СТЗ Brookfield (Англия), используя 5 параллельных измерений для образцов одного состава. Испытания проводились путем однократного сжимающего воздействия на испытуемый образец. Сжатие осуществлялось металлическим цилиндром с диаметром рабочей поверхности 35 мм. Скорость сжатия 1 мм/мин. Сила сжатия 1000 г. Выдержка при сжатии 10 с. Температура 24 °С.

Транспортные свойства гидрогелей исследовались на примере лекарственного препарата (ЛП) диоксидин (1% от массы гидрогеля). Степень высвобождения препарата измеряли методом ступенчатой маломодульной экстракции при гидромодуле 2, температуре 37 °С и рH=5.6 (буроянтарный буфер). Через определенные промежутки времени отбирали пробы экстрактов и после разбавления определяли в них концентрацию ЛП спектрофотометрическим методом на спектрофотометре «CARY 100» (λ_{max} =259 нм). В качестве раствора сравнения использовали экстракт из гидрогелей без препарата. Унос моделировали заменой 20% среды предварительно термостатированным буферным раствором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Альгинат натрия является солевой формой альгиновых кислот, представляющих собой семейство неразветвленных двойных сополимеров: остатков β -D-маннуроновой кислоты и α -L-гулуроновой кислоты, соединенных 1 \rightarrow 4 глюкозидными связями (формула 1).



Большинство исследований, проводимых с альгинатом натрия, посвящено гелям, формуемым в растворах при добавлении солей кальция [4-7]. Комплексообразование с ионами Ca^{2+} , в котором, как известно [9], участвуют только гулуронатные блоки, приводит к кооперативному связыванию друг с другом разных молекул полимера, следствием чего является образование трехмерной сетки ионотропного геля.

Пектин – кислый растительный полисахарид, главную углеводородную цепь которого составляют 1,4-связанные остатки α -D-галактуроновой кислоты (формула 2). Часть карбоксильных групп в макромолекулах этерифицирована метанолом.



Если доля звеньев галактуроновой кислоты с метоксилированными карбоксильными группами превышает 50%, то такой полимер относят к группе высокометоксилированных пектинов (ВМП), при более низком содержании (–ОСН₃)групп пектины считаются низкометоксилированными (НМП) [10]. Способность НМП образовывать с Ca²⁺ или другими бивалентными катионами гидрогели хорошо известна [11,12], известна также их способность образовывать смешанные гидрогели с альгинатом натрия в присутствии ионов кальция [8]. Способность пектинов к ионному взаимодействию с бивалентными катионами быстро снижается с увеличением степени метоксилирования [13].

В настоящей работе исследовались три группы водно-полимерных смесей АН-ВМП с варьируемым соотношением полимерных компонентов: 1 – исходные смеси, не содержащие ионов Ca²⁺; 2 – смеси, с малым содержанием ионов Ca²⁺, не обеспечивающим потерю текучести (2.2[•]10⁻³ г-ион/л или 0.03% CaSO₄ к массе смеси); 3 – смеси с содержанием ионов Ca²⁺, достаточным для получения формоустойчивых гидрогелей (0.011 г-ион/л или 0.15% CaSO₄ к массе смеси).

Для исходных индивидуальных и смешанных 2%-ных растворов АН и ВМП были получены кривые течения. Характер кривых монотонно и незначительно изменяется при переходе от раствора ВМП, практически не проявляющего аномалии вязкости, к слабо структурированному раствору АН. Введение малых количеств ионов Ca²⁺ (2.2.10-3 г-ион/л) в растворы индивидуальных полисахаридов почти не изменяет их состояния, о чем свидетельствует незначительное изменение вязкости и характера кривых течения (рис. 1, кр. 1,7). Смешанные растворы при введении в них тех же количеств ионов Ca²⁺ не теряют еще текучести, но характер кривых течения для этих систем свидетельствует о резком возрастании степени структурированности (рис. 1, кр. 2-6).



Рис. 1. Кривые течения альгинат-пектиновых растворов после введения 0.03% CaSO₄. Процентное содержание ВМП в смесях растворенных полимеров: 1-0; 2- 20; 3- 40; 4- 50; 5- 60; 6- 80; 7- 100

Fig. 1. The flow curves of alginate-pectin solutions after addition of 0.03% of CaSO₄. The percentage of HMP in mixtures of dissolved polymers: 1-0; 2 - 20; 3 - 40; 4 - 50; 5 - 60; 6 - 80; 7 - 100

Характер структурообразования в полимерных смесях в значительной степени определяется совместимостью полимерных компонентов [14,15]. О совместимости полимеров в общем растворителе можно судить по степени отклонения экспериментальной зависимости вязкость - состав от теоретической, полученной расчетом в предположении, что вязкость смеси является аддитивной величиной. При этом принято считать, что условию аддитивности отвечает прямая, соединяющая на диаграмме состав-свойство ординаты, отвечающие величинам вязкости эквиконцентрированных растворов каждого из компонентов смеси (на рис.2 пунктирные линии). Видимое отрицательное отклонение значений динамической вязкости от аддитивных величин для исходных смешанных растворов АН-ВМП, не содержащих ионов кальция, свидетельствует об ограниченной совместимости полимеров в водном растворе. Это, по-видимому, связано с высоким содержанием метоксилированных звеньев в пектине и отсутствием комплементарности между полимерными компонентами смесей.

Из-за наличия в пектиновых молекулах диссоциирующих свободных карбоксильных групп их водные растворы имеют кислую реакцию. Чтобы оценить влияние pH на состояние водно-полимерных смесей разного состава растворы ВМП для получения смесей использовались как в исходном состоянии (pH 2.9), так и после предварительной нейтрализации добавкой NaOH до pH 5.6. Как следует из данных рис. 2 (1,2), предварительная нейтрализация исходных растворов ВМП не привела к заметному изменению состояния исходных альгинат-пектиновых смесей.

Характер зависимостей состав-вязкость, представленных на рис. 2 (3, 4), для смесей с малыми добавками ионов Ca²⁺ (2.2·10⁻³ г-ион/л) сильно отличается от таковых для исходных смесей. За счет резкого возрастания структурной составляющей вязкости ее значения для смесей характеризуются сильным положительным отклонением от аддитивности. Вязкость 2%-ных смесей в несколько раз превышает вязкость 2%-го раствора альгината натрия, содержащего такое же количество ионов Ca²⁺. Таким образом, получен выраженный синергический эффект смешения в отноструктурированности данных шении воднополимерных систем. Интересно, что синергический эффект проявляется при смешении растворов альгината как с кислыми, так и с нейтрализованными растворами ВМП. В случае использования кислых растворов ВМП можно было бы предположить, что увеличение структурированности смеси связано с тем, что образование кластеров альгинат-кальциевых комплексов индуцирует ассоциацию молекул ВМП за счет гидрофобных взаимодействий, что приводит к формированию флуктуирующей физической сетки. В случае нейтрализации пектина, его способность к ассоциации из-за диссоциации карбоксильных групп должна снижаться. В данном случае, по-видимому, можно предположить участие этих групп в интерполимерном комплексообразовании с участием ионов Ca²⁺.



Рис. 2. Зависимости динамической вязкости альгинатпектиновых смешанных растворов исходных (1,2) и после введения 0.03% CaSO₄ (3,4) от процентного содержания ВМП в смесях растворенных полимеров. pH раствора ВМП 2.9 (1,3) и 5.6 (2,4)

Fig. 2. The dependence of dynamic viscosity of alginate-pectin mixed solutions of initial (1,2) and after addition of 0.03% of CaSO₄ (3,4) on the percentage of HMP in mixtures of dissolved polymers. pH of solution HMP: 2.9 (1,3) and 5.6 (2,4)

Следующим этапом работы было получение смешанных гидрогелей, характеризующихся пластической формоустойчивостью. Это достигалось введением в индивидуальные и смешанные растворы полисахаридов ионов Ca2+ в количестве 0.011 г-ион/л, достаточном для образования прочной трехмерной сетки геля в 2%-ном растворе альгината с полной потерей текучести. Следует отметить, что использованный в работе ВМП изза высокого содержания метоксильных групп при выбранных концентрациях полисахаридов и ионов Ca²⁺ не образует формоустойчивых гидрогелей. Представляло интерес выяснить, в какой степени допустима частичная замена альгината пектином, чтобы смесь сохраняла способность к образованию с ионами Ca²⁺ формоустойчивых гидрогелей. Экспериментально было установлено, что такая замена в достаточно широких пределах (до 70%) не приводит к потере формуемости. В литературе описаны подобные результаты для смесей синтетических полимеров, из которых только один может участвовать в реакции химической сшивки [15].

Процесс выхода в раствор ионов Ca²⁺ продолжается в течение всего времени растворения соли. В нашем случае, как было установлено путем контроля оптической плотности и микроскопическими исследованиями, это время составляет 6-7 ч, поэтому смеси перед испытаниями выдерживались в формах не менее 8 ч (в серийных экспериментах 20 ч). Однако раствор уже через несколько минут после введения труднорастворимой соли кальция начинает терять способность свободно течь под действием собственной тяжести (фиксируется путем наклона реакционного сосуда). Как следует из данных таблицы, увеличение содержания ВМП в смесях приводит к уменьшению времени потери текучести. Из-за малого времени потери текучести (ВПТ), являющегося важным технологическим параметром, использование сульфата кальция возможно лишь при малых объемах желирования. Для обеспечения более продолжительного ВТП используют специально разработанные системы внутреннего желирования [5].

Полимерные гидрогели представляют собой гидрофильные сшитые макромолекулярные системы, способные удерживать значительные количества воды, с сохранением при этом свойств, присущих твердым телам - определенная форма, механические модули, характеризующие свойства материала при вынужденных деформациях. Как уже было отмечено, гидрогелевые матрицы на основе биодеградируемых полисахаридов, обладающие пластической формосохраняемостью, представляют интерес для использования в качестве систем доставки лекарств (drug delivery systems – DDS). Матрица должна сохранять форму при использовании, но при этом в некоторых случаях излишняя упругость может быть нежелательной (из соображений атравматичности при использовании в пораженных полостях). Наиболее важными физико-механическими характеристиками гидрогелевых матриц, определяющими их пригодность для обозначенных целей, являются деформируемость, прочность к сдавливающим нагрузкам и упругость, характеризуемая модулем. В таблице приведены экспериментальные данные по влиянию полимерного состава смешанных альгинат-пектиновых гидрогелей на их физико-механические характеристики.

Как следует из экспериментальных данных, приведенных в таблице, физико-механические характеристики гидрогелей с увеличением содержания в смесях ВМП сначала изменяются незначительно. При достижении концентрации ВМП 50% наблюдается резкий спад физикомеханических показателей, что проявляется в более чем двукратном уменьшении прочности на сжатие и увеличении деформируемости тоже более чем в 2 раза. При этой же концентрации скачкообразно в несколько раз увеличивается показатель липкости. Это свидетельствует о том, что часть макромолекул из-за недостаточной связанности сохраняет способность мигрировать из объема гидрогелевой матрицы к поверхности, контактирующей с прибором.

Taô.	пица
Физико-механические характеристики альгин	ат-
пектиновых гидрогелей	
Table. Physical-mechanical properties of hydrogel	s of
sodium alginate and high methovylated nectin	

Содержание АН, %	Содержание ВМП, %	Время потери текучести, мин	Время потери текучести, мин Предельная на- грузка, Н Модуль упругости кПа Деформация, %		Деформация, %	Адгезия, mJ				
100	0	11	6.30	31.5	22.1	0.12				
90	10	10	6.31	30.3	23.4	0.17				
80	20	8	6.27	28.9	20.9	0.12				
70	30	6.5	5.75	28.4	22.7	0.24				
60	40	6	5.42	27.2	23.9	0.31				
50	50	5.5	2.42	23.7	58.2	1.85				
40	60	5	2.12	22.1	59.9	2.15				
30	70	4	4 2.09 20.8			2.24				
20	80		форму не держит							



Рис. 3. Зависимости степени набухания альгинат-пектиновых гидрогелей от процентного содержания ВМП в смесях растворенных полимеров. Условия набухания: 1-в воде при T=24 °C; 2-в буро-янтарном буфере при T=24 °C; 3-в буро-янтарном буфере при 37 °C. Время набухания 3 ч
Fig. 3. The dependence of the degree of swelling of alginate - pectin hydrogels on the percentage of HMP in mixtures of dissolved polymers. Swelling conditions: 1 - in water at T = 24 °C; 2-in borax-succinic buffer at T = 24 °C; 3-in borax-succinic buffer at 37 °C. Swelling time-3 h

При погружении в водную среду гидрогелевые диски за счет осмотических сил изотропно набухают, сохраняя свою целостность. На рис. 3 представлены зависимости степени набухания гидрогелевых дисков от их полимерного состава, снятые в разных условиях. Степень набухания при повышенной температуре (37 °C) в буро-янтарном буфере была измерена с учетом того, что в этих условиях проводятся измерения скорости высвобождения лекарственных препаратов. Как и следовало ожидать, при переходе от дистиллированной воды к буферному раствору степень набухания образцов существенно уменьшается, а влияние состава на этот показатель становится менее ощутимым. При всех условиях было получено снижение степени набухания гидрогелевых матриц с увеличением содержания в них пектина.

Исследование выделительной способности гидрогелевых матриц по отношению к инкорпорированному в них лекарственному препарату было проведено на примере известного бактерицидного препарата диоксидина (формула 3)



Гидрогелевые диски с диоксидином помещались в термостатируемые (37 °C) кюветы, заполненные буро-янтарным буфером (pH 5.6). Кинетические кривые выхода лекарственного препарата представлены на рис. 4. Согласно полученным экспериментальным данным, скорость выхода диоксидина увеличивается с увеличением содержания пектина в смешанном гидрогеле. Существует мнение, что лекарственное вещество будет выходить из гидрогеля тем быстрее, чем больше степень набухания последнего [16]. В наших экспериментах мы неизменно получали ускорение выхода лекарства с увеличением доли пектиновой составляющей в гидрогелях в сочетании с уменьшением степени их набухания.



Рис. 4. Кинетические кривые высвобождения диоксидина из гидрогелевых матриц. Среда: буро-янтарный буфер pH=5.6; гидромодуль 2; 37 °C. Процентное содержание ВМП в смесях

растворенных полимеров: 1-0; 2- 20; 3- 40 Fig. 4. Kinetic curves of yield of dioxydine from hydrogels matrixes. Conditions: borax-succinic buffer, pH = 5.6; hydromodule 2; 37 °C. The percentage of HMP in mixtures of dissolved polymers: 1-0; 2 - 20; 3 - 40

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2015 том 58 вып. 4

По-видимому, степень набухания и связанная с этим показателем пористость гидрогелевой матрицы является не единственным фактором, определяющим ее выделительную способность. Определенный вклад здесь могут вносить морфология сетки и взаимодействия между диффундирующим лекарственным препаратом и гелеобразующим полимером. Кроме того, следует учитывать, что с увеличением степени набухания гидрогеля концентрация ЛП в нем снижается, и, соответственно, уменьшается градиент концентраций, определяющий движущую силу диффузии. Таким образом, показано, что, изменяя полимерный состав смешанного гидрогеля, можно в определенных пределах регулировать скорость выхода ЛП в принимающую среду.

выводы

При ионотропном желировании ионами кальция смешанных водных растворов альгината натрия и высокометоксилированного пектина обнаружен выраженный синергический эффект, проявляющийся в существенном положительном отклонении степени структурированности смесей от аддитивных величин.

Физико-механические свойства трехмерно сшитых ионами кальция формоустойчивых альгинатных гидрогелей не претерпевают существенных изменений при частичной замене в них альгината натрия на высокометоксилированный пектин вплоть до 40%-ного содержания последнего, при дальнейшем увеличении содержания пектина в смесях наблюдается скачкообразное снижение формоустойчивости смешанных гидрогелей.

Для трехмерно сшитых ионами кальция формоустойчивых гидрогелевых матриц на основе альгината натрия и высокометоксилированного пектина установлено увеличение выделительной способности по отношению к инкорпорированному в них лекарственному препарату (диоксидину) с увеличением доли пектиновой составляющей.

ЛИТЕРАТУРА

- Bergera J., Reista M., MayeraJ., Feltb O., Peppasc N., Gurnyb R. // Europ.J.Pharm. and Biopharm. 2004. N 57. P. 19-34.
- Лопатин В.В., Аскадский А.А., Перегудов А.Г., Берестнев В.А. // ВМС. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2079-2090; Lopatin V.V., AskadskiyA.A., Peregudov A.G., Berestenyov V.A. // Polymer Science. Ser. A. 2004. V. 46. N 12. P. 1282-1292.
- 3. **Sandford P.A., Baird J.** The polysaccharides. Ed. by G.O. Aspinall. N.Y.: Academic Press. 1983. 411 p.
- 4. **Day D.F.** Biopolymers from renewable resources. Ed. by D.L. Kaplan. B.: Springer. 1998. P. 119.
- Щипунов Ю.А., Конева Е.Л., Постнова И.В. // ВМС. 2002. А. Т. 44. № 7. С.1201-1211; Shchipunov Yu.A., Koneva E.L., Postnova I.V. // Polymer Science. Ser. A. 2002. V. 44. N 7. P. 758-766.
- 6. Vincent J. Structural biomaterials. Princeton.: Princeton University Press. 1990. 247 p.
- 7. Stevens M.M., Qanadilo H.F., Langer R., Shastri V.P. // Biomaterials. 2004. V. 25. P. 887-894.
- 8. Da Silva M. A., Bierhalz A. C. K., Kieckbusch T. G. // Carbohydrate Polymers. 2009. V. 77. P. 736-742.
- 9. Draget K.I., Skjak-Braek G., Smidsrod O. // Carbohydrate Polymers. 1994. V. 25. P. 31-38.
- Донченко Л.В. Технология пектина и пектинопродуктов. М.: ДеЛи. 2000. 255 с.;
 Donchenko L.V. Technology of pectin and his product. М.: DeLi. 2000. 255 p. (in Russian).
- 11. Kastner H., Einhorn-Stoll U., Senge B. // Food Hydrocolloids. 2011. V. 27. N 1. P. 42-49.
- Thibault J.F., Rinaudo M. // Biopolymers. 1986. V. 25. P. 455-468.
- Kartel M.T., Kupchik L.A., Veisov B.K. // Chemosphere. 1999. V. 38. N 11. P. 2591-2596.
- Краузе С. Совместимость в системах полимер-полимер. В кн.: Полимерные смеси. / Под ред. Пола Д., Ньюмена С. Т.1. М.: Мир. 1981. С. 26-144;
 Krause C. Compatibility in polymer-polymer systems. Ed. by D.R. Paul, S. Newman. 1978. Academic Press, Inc. 552 p.
- Кулезнев В.Н. // ВМС. 1993. Т. 35. № 8. С. 1391-1402;
 Kuleznev V.N. // Vysokomolekulyarnye soedineniya. 1993.
 V. 35. N 8. P. 1391-1402 (in Russian).
- 16. Филиппова О.Е. // ВМС. 2000. Т. 42. № 12. С. 2328-2352; Выйлерия О.Е. // Вокитер Science, Ser. С. 2000. V. 42.

Philippova O.E. // Polymer Science. Ser. C. 2000. V. 42. N 2. P. 208–228.

А.И. Микулина, В.В. Фролов, И.С. Коротнева, Б.С. Туров, Е.А. Полякова

ПРИВИВОЧНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ БУТИЛАКРИЛАТА С КАЗЕИНОМ В ПРИСУТСТВИИ ИНИЦИАТОРОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

(Ярославский государственный технический университет) e-mail: korotnevais@ystu.ru; ssv89@mail.ru

Синтезированы водные дисперсии привитых сополимеров на основе бутилакрилата и казеина радикальной полимеризацией в эмульсии. Для инициирования процесса использовались водорастворимые и маслорастворимые инициаторы, изучены кинетические зависимости синтеза, установлена дозировка активирующей группы, обеспечивающая максимальный выход привитого сополимера. Состав полученных сополимеров определялся методом Къельдаля по количеству минерализованного азота. Испытания синтезированных водных дисперсий (со)полимеров в качестве адгезивов на различных поверхностях прошли с положительным эффектом.

Ключевые слова: бутилакрилат, казеин, инициатор, привитой сополимер, эластичность, адгезия

Известно, что казеин используется в составе адгезированных композиций различного назначения. Его используют как водостойкое вещество, обеспечивающее адгезию клея к различным поверхностям во многих отраслях промышленности. Однако казеин обладает высокой твердостью, трудно растворим и очень хрупок. С помощью химической модификации возможно существенно изменить его свойства.

Целью данной работы является получение пленкообразующих водных дисперсий привитых сополимеров на основе казеина и бутилакрилата методом радикальной прививочной сополимеризации для использования их в адгезированных системах различного назначения. С целью установления влияния различных факторов на процесс протекания реакции и получения максимального выхода привитого сополимера в работе изменяли природу инициатора. Известно, что при взаимодействии белков с пероксидными и гидропероксидными соединениями [1] образуются макрорадикалы. Для активирования белковых молекул в работе использовали: растворимый в воде пероксид водорода (ПВ) и персульфат калия (ПСК), инициирующие полимеризацию в водной фазе и на границе раздела фаз и создающие центры прививки на белковой молекуле; гидропероксидтрет-бутила (ГПТБ) способный к растворению и в воде, и в углеводородной среде.

Для придания эластичности сополимеру без ухудшения адгезии в качестве сомономера использовался бутилакрилат (БА) [2]. Для проведения прививочной сополимеризации готовился водно-щелочной раствор казеина. Полученный казеинат калия, как соединение, обладающее поверхностной активностью, выполнял в этом про-

цессе роль эмульгатора – повышал устойчивость эмульсии мономера в водной фазе, а также образующейся полимерной дисперсии, и в то же время являлся полимером-«затравкой», к которому прививали мономер. Для активации казеина был использован пероксид водорода (ПВ). Процесс активации казеина проводился в течение часа при температуре 50 °С. При взаимодействии ПВ с макромолекулами белка на казеине образуются радикалы – активные центры прививки. По окончании в реакционный сосуд при перемешивании вводился бутилакрилат, температуру повышали до 80 °С и осуществляли прививочную сополимеризацию. Для установления влияния дозировки инициатора в рецепте варьировалось количество пероксида водорода от 0,5-1 масс.ч.



Рис. 1. Зависимость выхода (со)полимера от времени реакции при различных дозировках пероксида водорода, масс. ч.: 1-0,5; 2 – 0,6; 3 – 0,8; 4 – 1,0. α – выход (со)полимеров; t – время полимеризации

Fig. 1. The dependence of co-polymer yield on reaction time at various dosages of hydrogen peroxide. Amounts of hydrogen peroxide, mass.%. 1–0.5; 2–0.6; 3–0.8; 4–1.0. α – yield; t – polymerization time

Возможно, при высоком содержании ПВ (рис. 1) в системе происходит активный его распад и взаимодействие с казеином, в результате которого образуется огромное количество свободных радикалов, которые рекомбинируют, что и приводит к снижению скорости полимеризации. Низкий выход полимера и малая скорость полимеризации могут быть также связаны с тем, что ПВ не растворяется в маслянной фазе, и поэтому не эффективен для инициирования полимеризации бутилакрилата. Использование ГПТБ для активации казеина и осуществления прививочной сополимеризации вместо ПВ не привело к желаемому результату. В этих условиях (со)полимеризация БА проходила со слишком низкой скоростью до конверсии мономера лишь 52% и приводила в основном к получению гомополимера бутилакрилата. В работе также исследовано влияние системы двух инициаторов ПВ – ГПТБ на кинетику процесса (рис. 2). Причем ПВ применялся для активации казеина, а ГПТБ загружался одновременно с мономером. При этом удалось достичь высокой конверсии мономера 94% (рис. 2, кр. 3) и значительного выхода привитого сополимера (68%). Аналогичным способом в работе было изучено совместное использование двух инициаторов ПВ – ПСК (рис. 3). Это позволило достичь выхода полимера 80%, количество привитого сополимера составило 70%.



Рис. 2. Зависимость выхода (со)полимеров от времени реакции при различных дозировках ГПТБ, масс. ч.: 1- 0,1; 2-0,2; 3-0,3; 4-0,4; 5-0,5; 6-0,6. Количество ПВ 0,6 масс. ч. α – выход (со)полимеров; t – время полимеризации Fig. 2. The dependence of the co-polymer yield on the reaction time for various dosages of tert-butylhydroperoxide. Amounts of tert-butylhydroperoxide, mass.%. 1-0.1; 2-0.2; 3-0.3; 4-0.4; $5-0.5; 6-0.6. \alpha$ – yield; t – polymerization time

Установлено, что наибольшую эффективность с точки зрения скорости процесса в этом случае показала инициирующая система ПВ (0,6 масс.ч) – ПСК (0,3 масс.ч.).



Рис. 3. Зависимость выхода (со)полимеров от времени реакции при различных дозировках персульфата калия, масс. ч.: 1- 0,1; 2 - 0,2; 3 - 0,3; 4 - 0,4; 5 - 0,5; 6 - 0,6.Количество ПВ 0,6 масс. ч. α – выход (со)полимеров; t – время полимеризации Fig. 3. Kinetic dependences of the co-polymer yield for various dosages of potassium persulfate. Dosage of potassium persulfate, mass.%. 1 –0.1; 2 - 0.2; 3 - 0.3; 4 - 0.4; 5 - 0.5; 6 - 0.6. α – yield; t – polymerization time

В результате проведения (со)полимеризации образуется дисперсия (со)полимеров, в которой может присутствовать привитой сополимер казеина и БА, а также гомополимер БА, и казеин, к которому не произошла прививка мономера.

Для идентификации и определения количества привитого сополимера (со)полимер выделялся из дисперсии изопропиловым спиртом, промывался, высушивался до постоянной массы, а затем экстрагировался в приборе Сокслета ацетоном с целью удаления из образца гомополимера БА. Привитой сополимер бутилакрилата и казеина высушивался до постоянной массы.

Таблица

Влияние дозировки инициаторов на процесс прививочной сополимеризации бутилакрилата на казеин *Table*. The influence of the initiator dosage on the process of graft co-polymerization of butylacrylate on casein

ГПТБ	$K_2S_2O_8$	ПВ	Выход брутто (со)полимера, %	Количество привитого сополимера, %
0,1	-	0,6	80	70,15
0,2	-	0,6	80	69,46
0,3	-	0,6	94	67,28
0,4	-	0,6	70	66,1
0,5	-	0,6	40	62,12
0,6	-	0,6	52	59,43
-	0,1	0,6	78	71,51
-	0,2	0,6	55	70,99
-	0,3	0,6	55	68,71
-	0,4	0,6	80	70
-	0,5	0,6	20	95,43
-	0,6	0,6	30	66,75
-	-	0,5	12	96,9
-	-	0,6	36	95,4
-	-	0,8	14	92,3
-	-	1,0	20	91,8

Состав привитого сополимера определялся по количеству минерализованного азота методом Къельдаля [3,4]. Результаты по количеству образовавшегося привитого сополимера в зависимости от использованных инициаторов представлены в таблице.

Все полученные водные дисперсии были опробованы в качестве покрытий на различных поверхностях и определены адгезионные характеристики с использованием методов решетчатых и параллельных надрезов. Синтезированные полимерные дисперсии на основе казеина и БА обладают хорошей пленкообразующей способностью, легко наносятся на поверхности, обладают хорошей адгезией к различным субстратам (к стеклу, бумаге, натуральной и искусственной коже, металлу, различным тканевым основам), образуют эластичную пленку, отслаивания при испытаниях не наблюдается. Показано, что синтезированные дисперсии привитых сополимеров на основе бутилакрилата и казеина можно использовать в качестве покрытий и адгезивов на различных поверхностях, в том числе на натуральной коже.

ЛИТЕРАТУРА

- Кутузова Т.Н., Горячев А.Н., Коротнева И.С. // Тез. докл. 64-ая Регион. науч.-технич. конф. студентов, магистрантов и аспирантов вузов с междунар. участием. 20 апреля 2011 г. Ч.1: Ярославль: ЯГТУ. 2011. С. 85; Kutuzova T.N., Goryachev A.N., Korotneva I.S. // Theses of reports of 64th Regional scientific and technical conference of students, undergraduates and graduate students of higher educational institutions with international participation. April 20, 2011. P.1. Yaroslavl: YSTU. 2011. P. 85 (in Russian).
- Шугалей И.В., Гарабаджиу А.В., Целинский И.В. Химия белка. СПб.: Проспект Науки. 2010. 200 с.; Shugaleiy I.V., Garabadzhiu A.V., Tselinsky I.V. Protein chemistry. SPb.: Prospekt Nauki. 2010. 200 p. (in Russian).
- Петров К.П. Методы биохимии растительных продуктов. Киев: Высш. шк. 1978. 224 с.; Petrov К.Р. Methods of biochemistry of plant products. Kiev: Vyssh. shkola. 1978. 224 p. (in Russian).
- 4. **Торопцева А.М.** Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. Л.: Химия. 1972. 416 с.;

Toroptseva A.M. Laboratory workshop on the chemistry and technology of high-molecular compounds. L.: Khimiya. 1972. 416 p. (in Russian).

Кафедра химии и технологии биологически активных и высокомолекулярных соединений

УДК 678.027.3; 678.029.46; 678.744

С.Н. Кузьменко, П.И. Баштанник, Н.Я. Кузьменко, А.М. Игонина, Я.И. Евтушенко

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ТИТАНАЛКОКСИСОДЕРЖАЩЕГО АППРЕТА НА СВОЙСТВА БАЗАЛЬТОПЛАСТИКОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИПРОПИЛЕНА

(Украинский государственный химико-технологический университет) e-mail: ukrphs@ua.fm; annaigonina23@gmail.com; yanyska92@mail.ru

Проведено обобщение результатов экспериментов по разработке композитов на основе полипропилена, наполненного аппретированными базальтовыми волокнами, с использованием в качестве аппретов [(бутокси)(акрилатацилокси)]титанатов и трис[(бутокси)(акрилатацилокси)титанокси]боранов.

Ключевые слова: базальтопластики, аппретирование, [(бутокси) (акрилатацилокси)] титанаты, трис[(бутокси)- (акрилатацилокси)титанокси]бораны, адгезионная прочность, прочность при растяжении, экструзия

ВВЕДЕНИЕ

Термопласты, особенно композиционные материалы на их основе, в последние 20-30 лет все чаще используют в различных отраслях промышленного производства, что обусловлено их высокими физико-механическими свойствами, легкостью формирования деталей сложной геометрической конфигурации, наличием парка соответствующего оборудования и промышленной сырьевой базы [1, 2]. В процессе разработки пластиков антифрикционного назначения на основе полипропилена (ПП) было обнаружено [3-6], что армирование его базальтовыми волокнами позволяет на 51% повысить разрывную прочность базальтопластика, на 27% – ударную вязкость по Шарпи и на 11 °C – теплостойкость по Вика.

Представляло интерес провести исследования по влиянию природы бутоксититансодержащих аппретов на физико-механические свойства композиционного материала на основе полипропилена, армированного базальтовыми волокнами.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве полимерной матрицы использовали полипропилен марки 21030 (ГОСТ 26996-86) с добавкой полиамида 6 210/310 (производства ПО «Гроднохимволокно»), в количестве 4 мас.%. Как неорганический наполнитель использовали базальтовое волокно марки О 330 (ТУ У 00292729001-96).

Подготовку волокна к использованию осуществляли согласно методике, опубликованной в [6], путем предварительной кратковременной обработки его раствором щелочи по схемам:



где El – атом Al, Fe, Mg, Mn и др.

Образующиеся на поверхности волокна группы =El-ONa или ≡SiONa относятся к сильнополярным и способствуют усилению когезионного взаимодействия на границе раздела фаз в системе «полимерная матрица – волокно». Группы ≡SiOH или =El-OH являются потенциональными реагентами для реакции переэтерификации алкоксигрупп используемых аппретов, что позволит сформировать химические связи между аппретом и наполнителем по схемам:

 $\equiv Si-OH + C_4H_9O-Ti \equiv \leftrightarrow \equiv Si-O-Ti \equiv + C_4H_9OH \quad (3)$ $= El-OH + C_4H_9OTi \equiv \leftrightarrow \equiv El-OTi \equiv + C_4H_9OH \quad (4)$

В качестве аппретов для базальтовых волокон использовали [(бутокси)(акрилатацилокси)]титанаты и трис[(бутокси)(акрилатацилокси)-титанокси]бораны различной степени замещения бутоксигрупп у атома титана на акрилатные. Их синтез осуществляли согласно [8-10].

Аппретирование волокон осуществляли 5 % по массе раствором каждого из них в бутиловом спирте, без введения в раствор инициаторов радикальной полимеризации. Содержание адсорбированных на волокне соединений меняли от 0 до 1,25 мас.%. В таблице приведены структурные формулы аппретов для базальтового волокна и свойства базальтопластиков.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе были выполнены исследования по установлению зависимости адгезионной прочности в системе «полипропилен – базальтовое волокно» от количества и природы используемого аппрета прямым методом, согласно [7] (рис. 1, 2).



Рис. 1. Зависимость адгезионной прочности в системе «полипропилен- базальтовое волокно» от концентрации [(бутокси)(акрилатацилокси)]-титанатов на волокне (С, мас. %): 1 – соединение Ti(OC₄H₉)₄; 2 - соединение Ti(OC₄H₉)₃(-OOCCH=CH₂); 3 - соединение Ti(OC₄H₉)₂(OOCCH=CH₂)₂; 4 - соединение Ti(OC₄H₉)(-OOCCH=CH₂)₃; 5 – соединение Ti(-OOCCH=CH₂)₄

Fig. 1. The dependence of adhesive strength in the "PP-basalt fiber" system on the concentration of [(butoxy)(acrylateacyloxi)]titanium on the fiber (C, wt. %): 1 - compound Ti(OC₄H₉)₄; 2 - compound Ti(OC₄H₉)₃(OOCCH=CH₂); 3 - compound

Ti(OC₄H₉)₂(OOCCH=CH₂)₂; 4 - compound Ti(OC₄H₉)(OOCCH=CH₂)₃; 5 - compound Ti(OOCCH=CH₂)₄

Из рис. 1 видно, что во всех случаях (соединения 1, 3-6, таблица), с увеличением степени замещения бутоксигрупп на акрилатацилоксильный остаток, величина адгезионной прочности приобретает экстремальный характер, с достижением наибольшего значения адгезионной прочности при расходе аппрета на уровне 0,75 мас.%. Дальнейшее увеличение количества аппрета приводит к постепенному снижению величины адгезионной прочности в системе. Наиболее низкое значение показателя (7,2 МПа) достигается для композита, в котором в качестве аппрета использовали соединение 1 (таблица) – тетрабутоксититан (ТБТ), в структуре которого отсутствуют поляризованные акрилатацилоксильные группы у атома титана. Замена в молекуле ТБТ бутоксигрупп на акрилатацилоксильную (соединение 3, таблица) способствует росту величины адгезионной прочности до 9,0 МПа. Дальнейшая замена бутоксигрупп на остаток акриловой кислоты приводит к повышению адгезионной прочности до 9,8; 10,2 и 10,7 МПа соответственно (соединения 4,5,6, таблица).

Таблица

Свойства экспериментальных образцов базальтопластиков на основе ПП с добавкой 4 мас. % ПА-6 в зависимости от количества аппрета и его структуры

N₂	Conversion dans use another	Понорототи	мас. % аппрета на волок				ie
п/п	Структурная формула аппрета	Показатели	0,00	0,25	0,50	0,75	1,00
		ПТР, г/10 мин	2,00	1,56	1,34	1,23	1,12
	$Ti(OC_4H_9)_4$	σ _р , МПа	40,7	43,6	49,8	52,0	51
1	(mac. % -(OC_4H_9) = 85,9	٤, %	92	104	112	138	128
	мол. м. = 340,0)	a _n , кДж/м ²	44,9	50,1	55,2	59,3	56,4
		T _B , ℃	160	162	165	169	167
		ПТР, г/10 мин	2,00	1,70	1,53	1,20	1,05
2 (м	$B[OTi(OC_4H_9)_3]_3$	σ _n , MΠa	40,7	47,0	52,9	55,6	53,0
	(mac. $\%$ -(OC ₄ H ₉) = 76,53	ε, %	92	102	116	130	124
	мол. м. = 859,0)	a _n , кДж/м ²	44,9	55,1	60,2	64,3	51,2
		T _B , ℃	160	162	167	170	168
		ПТР, г/10 мин	2,00	1,74	1,62	1,48	1,32
	$Ti(OC_4H_9)_3(OOCCH=CH_2)$	σ _n , MΠa	40,7	50,4	57,2	60,0	58,0
3	(mac. % -(OC_4H_9) = 64,83	ε, %	92	98	106	112	108
	мол. м. = 338,01)	a _n , кДж/м ²	44,9	51,2	56,4	59,0	57,2
		T _B , °C	160	164	167	170	168
		ПТР, г/10 мин	2,00	1,63	1,58	1,51	1,48
4 Ті(ОС. 4 (мас. м	$Ti(OC_4H_9)_2(OOCCH=CH_2)_2$	σ _p , ΜΠa	40,7	53,2	60	63,2	62
	(mac. % -(OC_4H_9) = 43,47	ε, %	92	102	108	110	107
	мол. м. = 336,02)	a _n , кДж/м ²	44,9	53,2	57,1	60,2	55,4
		T _B ,°C	160	166	170	172	169
		ПТР, г/10 мин	2,00	1,57	1,44	1,36	1,24
	$Ti(OC_4H_9)(OOCCH=CH_2)_3$	σ _n , MΠa	40,7	57,3	63,5	66,2	65,0
5	(mac. % -(OC ₄ H ₉) = 21,87	ε, %	92	105	109	113	108
	мол. м. = 334,00)	a _n , кДж/м ²	44,9	55,1	60,0	62,0	58,4
		T _B ,°C	160	165	168	173	167
		ПТР, г/10 мин	2,00	1,42	1,38	1,27	1,08
	Ti(OOCCH=CH ₂) ₄	σ _n , MΠa	40,7	60,2	66,4	68,0	67,0
6	(mac. % -(OC ₄ H ₉) = 0	ε, %	92	108	120	124	119
	мол. м. = 332)	a _n , кДж/м ²	44,9	57,3	61,8	64,0	60,4
		T _B ,°C	160	167	170	172	168
	∠[OTi(OC₄H₀)₃]	ПТР, г/10 мин	2,00	1,60	1,32	1,14	1,02
	B	σ _n , MΠa	40,7	44,6	51,2	59,0	57,0
7	\sim [OTi(OC ₄ H ₉) ₂ -(OOCCH=CH ₂)]	ε, %	92	97	112	124	120
	(mac. % -(OC_4H_9) = 68,12	a _n , кДж/м ²	44,9	53,0	55,0	57,4	57,2
	мол. м. = 858,0)	T _B ,°C	160	165	170	174	168
	[OTi(OC ₄ H ₉) ₃]	ПТР, г/10 мин	2,00	1,74	1,46	1,20	1,12
		σ _p , МПа	40,7	46,0	56,0	67,3	62,0
8		ε, %	92	94	108	126	120
	(mac. % -(OC_4H_9) = 59,73	a _n , кДж/м ²	44,9	53,0	55,0	58,1	55,2
	мол. м. = 855,86)	T _B ,°C	160	163	169	172	168
		ПТР, г/10 мин	2,00	1,50	1,32	1,09	0,98
	$B - [OTi(OC_4H_9)_2 - (OOCCH = CH_2)]_3$	σ _p , МПа	40,7	52,0	65,2	83,0	72,3
9	(mac. % -(OC_4H_9) = 51,33	ε, %	92	98	116	128	124
	мол. м. = 853,64)	a _n , кДж/м ²	44,9	55,1	57,2	61,3	59,2
		T _B ,°C	160	163	169	173	167
	\sim [OTi(OC ₄ H ₉) (OOCCH=CH ₂) ₂] ₂	ПТР, г/10 мин	2,00	1,66	1,35	1,1	1,09
	B	σ _p , ΜΠa	40,7	45,0	54,0	64,0	60,0
10	$- OII(OC_4H_9)_2(OOCCH=CH_2)$	ε, %	92	93	105	120	115
	(mac. % -(OC_4H_9) = 34,42	a _n , кДж/м ²	44,9	52,0	53,0	58,0	54,1
1	мол. м. = 848,87)	T _B .°C	160	161	165	169.5	165

 Table. Properties of experimental samples of basalt-plastics based on polypropylene with addition of 4 mass% of PA-6 depending on the amount of size and its structure

Аналогично, при использовании в качестве аппретов трис[(бутокси)(акрилатацилокси)титанокси]боранов (соединения 2,7-10), содержащих в структуре дополнительно атом бора, который формируюет наиболее прочную поляризованную связь =В-О-, получены зависимости адгезионной прочности в системе «базальтовое волокно – полипропилен» от природы и структуры использованного аппрета (рис. 2).



Рис. 2. Зависимость адгезионной прочности в системе «полипропилен - базальтовое волокно» от концентрации трис[(бутокси)-(акрилатацилокси)- титанокси]боранов на волокне (С, мас. %): 1 -соединение Ti(OC₄H₉)₄; 2 - соединение B[OTi(OC₄H₉)₃]₃; 7 – соединение $[OTi(OC_4H_9)_3]_2$ -В- $[OTi(OC_4H_9)_2$ -(ООССН=CH₂)]; 10 - соединение [OTi(OC₄H₉)(OOCCH=CH₂)₂]₂-B-OTi(OC₄H₉)₂(OOCCH=CH₂); 8 - соединение [OTi(OC₄H₉)₃]-В-[OTi(OC₄H₉)₂-(OOCCH=CH₂)]₂; 9-соединение B-[OTi(OC₄H₉)₂-(OOCCH=CH₂)]₃ Fig. 2. The dependence of adhesive strength in the "PP - basalt fiber" system on the concentration of tris[(butoxy)(acrylateacyloxi)titanoxi]boranes on the fiber (C, wt. %): 1 – compound Ti $(OC_4H_9)_4$; 2 - compound B $[OTi(OC_4H_9)_3]_3$; 7 - compound [OTi(OC₄H₉)₃]₂-B-[OTi(OC₄H₉)₂-(OOCCH=CH₂)]; 10 - compound [OTi(OC₄H₉)(OOCCH=CH₂)₂]₂-B-OTi(OC₄H₉)₂(OOCCH=CH₂); 8 - compound [OTi(OC₄H₉)₃]-B-[OTi(OC₄H₉)₂-(OOCCH=CH₂)]₂; 9 – compound B-[OTi(OC₄H₉)₂-(OOCCH=CH₂)]₃

Из данных рис. 2 видно, что кривые зависимости носят аналогичный характер, что свидетельствует о сходных механизмах адгезионных взаимодействий. Максимально достигаемое значение адгезионной прочности для каждого аппрета приходится на 0,75 мас.%. Дальнейшее увеличение количества аппрета сопровождается постепенным снижением величины адгезионной прочности. Если при использовании в качестве аппрета ТБТ (соединение 1, таблица) максимум достигаемой адгезионной прочности составляет 7,2 МПа, то для трис[три(бутокси)титанокси]борана (соединение 2), в структуре которого появляется атом бора, этот показатель возрастает уже до 7,8 МПа. А при замене в нем последовательно бутоксигрупп на акцепторный остаток акриловой кислоты (соединения 7-9) адгезионная прочность возрастает до 8,6; 10,8; 11,5 МПа соответственно.

Таким образом, введение в молекулу ТБТ (соединение 1, таблица) атома бора, способного, как и атом титана, к реализации с электроноакцепторными атомами О, N, S, F, Cl координационных связей, повышает адгезионную прочность на границе «базальтовое волокно - полипропилен». С заменой донорных бутоксигрупп у атома титана на акцепторный остаток ненасыщенной акриловой кислоты и увеличением их количества до трех (соединение 9), наблюдается повышение межмолекулярных взаимодействий, выражающееся в росте прочностных характеристик.

Увеличение в структуре трис[(бутокси)(акрилатацилокси)титанокси]-борана количества остатков акриловой кислоты более четырех (соединение 10), за счет внутренних напряжений, уже приводит к снижению адгезионной прочности до величины 10,3 МПа.

На втором этапе были получены и исследованы образцы базальтопластиков на основе смеси полипропилена с ПА-6, содержание которого в полипропиленовой матрице составляло 4 мас.%, по методике [4] и проанализированы их свойства в зависимости от количества аппрета и его природы (рис. 3).



Рис. 3. Зависимость прочности на разрыв базальтопластиков в зависимости от концентрации [(бутокси)(акрилатацилокси)]титанатов на базальтовом волокне (С, мас. %): 1- соединение Ti(OC₄H₉)₄; 3- соединение Ti(OC₄H₉)₃(OOCCH=CH₂); 4- соединение Ti(OC₄H₉)₂(OOCCH=CH₂)₂; 5- соединение Ti(OC₄H₉)(OOCCH=CH₂)₃; 6- соединение Ti(OOCCH=CH₂)₄ Fig. 3. The dependence of strength at break of the basal-paltics depending on the concentration of [(butoxy)(acrylateacyloxi)]titanium garnets on the basalt fiber (C, wt. %): 1- compound Ti(OC₄H₉)₄; 3- compound Ti(OC₄H₉)₃(OOCCH=CH₂); 4- compound Ti(OC₄H₉)₂(OOCCH=CH₂)₂; 5- compound Ti(OC₄H₉)(OOCCH=CH₂)₃; 6- compound Ti(OCCH=CH₂)₄

С увеличением у атома титана (ТБТ) в молекуле аппрета количества полярных акрилатацилоксигрупп, показатели свойств базальтопластиков по абсолютной величине возрастают и достигают максимума при использовании аппрета 6 (таблица), в количестве 0,75 мас.% от массы волокна, у которого у атома титана все бутоксигруппы замещены на акрилатацилоксильные (прочность на разрыв – 68,0 МПа; ударная вязкость по Шарпи – 64,0 кДж/м², что на 41,0% и на 30,0% соответственно выше, чем для базальтопластиков, армированных не аппретированным волокном).

Известно что, при введении в полипропилен виниловых мономеров (акрилонитрила, акриламида, винилацетата и др.) [10,11], в процессе переработки его в изделия литьем под давлением, в температурных пределах 210-230 °C, наблюдаются деструктивные процессы, протекающее одновременно по двум различным направлениям:

 а) окислительная деструкция, под действием кислорода воздуха, адсорбированного на гранулах полипропилена, и того, который попадает в материальный цилиндр литьевой машины одновременно с гранулами полипропилена. Этот процесс сопровождается возникновением на начальной стадии перекисей, гидроперекисей, их распадом и последующим автокаталитическим процессом деструкции;

б) термическая деструкция, которая обусловлена отрывом подвижного водорода у третичного атома углерода, реакционная способность которого в 10 раз выше реакционной способности водорода в –CH₂– группе и в 40 раз выше водорода в –CH₃ группе, по схеме 5:

В нашем же случае, при использовании в качестве аппретов [(бутокси)(акрилатацилокси)]титанатов или трис[(бутокси)(акрилатацилокси)титанокси]боранов могут реализоваться реакции по схемам 6 и 7. Например, при использовании в качестве аппрета [(бутокси)(акрилат-ацилокси)]титанатов:

- при термической деструкции, по схеме 6:





- при термоокислительной деструкции, по схеме 7:



Рис. 4. Зависимость прочностни на разрыв полученных базальтопластиков в зависимости от концентрации трис[(бутокси)(акрилатацилокси)титанокси]боранов на базальтовом волокне (С, мас. %): 1 – соединение Ti(OC₄H₉)₄; 2 - соединение B[OTi(OC₄H₉)₃]₃; 7 - соединение [OTi(OC₄H₉)₃]₂-B-

 $[OTi(OC_4H_9)_2-(OOCCH=CH_2)]; 10 - coedunenue$ $[OTi(OC_4H_9)_2-(OOCCH=CH_2)]; 10 - coedunenue$ $[OTi(OC_4H_9)(OOCCH=CH_2)_2]_2-B-OTi(OC_4H_9)_2(OOCCH=CH_2);$

8 - соединение $[OTi(OC_4H_9)_3]$ -B- $[OTi(OC_4H_9)_2$ -(OOCCH=CH₂)]₂; 9 – соединение B- $[OTi(OC_4H_9)_2$ -(OOCCH=CH₂)]₃ Fig. 4. The dependence of strenght at break of the basalt-plastics depending on the concentration of tris[(butoxy)(acrylateacyloxi)titanoxi]boranes on the basalt fiber (C, wt. %): 1 – compound

Ti(OC₄H₉)₄; 2 - compound B[OTi(OC₄H₉)₃]₃; 7 - compound [OTi(OC₄H₉)₃]₂-B-[OTi(OC₄H₉)₂-(OOCCH=CH₂)]; 10 - compound [OTi(OC₄H₉)(OOCCH=CH₂)₂]₂-B-OTi(OC₄H₉)₂(OOCCH=CH₂); 8 - compound [OTi(OC₄H₉)₃]-B-[OTi(OC₄H₉)₂-(OOCCH=CH₂)]₂; 9 - compound B-[OTi(OC₄H₉)₂-(OOCCH=CH₂)]₃

Что касается свойств базальтопластиков, полученных с использованием в качестве аппретов на базальтовое волокно трис[(бутокси)-(акрилатацилокси)титанокси]боранов (соединения 2,7-9), то такие реакции будут протекать по аналогичным схемам, а введение в молекулу аппрета

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2015 том 58 вып. 4

дополнительно еще одного атома комплексообразователя – бора еще в большей степени способствует повышению межмолекулярных взаимодействий и, как следствие, росту физико-механических характеристик конечных базальтопластиков. Например, достигаемый максимум прочности на разрыв (при оптимальной дозировке) возрастает до 83,0 МПа против 40,7 МПа с использованием не аппретированного волокна.

Наиболее наглядно это демонстрируется на рис. 4.

выводы

Таким образом, можна константировать, что: использование в качестве аппретов [(бутокси)(акрилат-ацилокси)]титанатов и трис[(бутокси)-(акрилатацилокси)титанокси]боранов, для предварительного аппретирования базальтового волокна, в количестве 0,75 мас.% от массы волокна позволяет получать на основе полипропилена базальтопластики с механическими характеристиками в 2 раза выше, чем для базальтопластиков с использованием не аппретированного волокна;

с учетом доступности как сырьевой базы (полипропилена, базальтового волокна и алкоксипроизводных ортотитановой кислоты), так и при наличии их развитой производственной базы, данное направление получения наполненных термопластов (базальтопластиков) имеет все основания быть конкурентоспособным в аспекте использования таких материалов, с гораздо более высоким ресурсом работы в экстремальных условиях, в различных отраслях промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

- Тростянская Е.Б. Термопласты конструкционного назначения. М.: Химия. 1975. 240 с.; Trostyanskaya E.B. Thermoplastics of construction purposes. М.: Khimiya. 1975. 240 р. (in Russian).
- Липатов Ю.С. Физико химические основы наполнения полимеров. М.: Химия. 1991. 259 с.;

Lipatov Yu.S. Physico-chemical bases of filling polymers. M.: Khimiya. 1991. 259 p. (in Russian).

- 3. Баштаник П.И., Кузьменко М.Я., Коляда С.Ю., Маласай В.Г. // Вопр. химии и хим. технологии. 2012. № 6. С. 66-68;
- Bashtanik P.I., Kuzmenko M.Ya., Kolyada S.Yu., Malasaiy V.G. // Voprosy Khimii I Khim. Tekhnologii. 2012. N 6. P. 66-68 (in Ukraine).
- Баштаник П.И., Овчаренко В.Г. // Механика композит. матер. 1997. Т. 33. N 3. C. 417-421;
 Bashtanik P.I., Ovcharenko V.G. // Mekhanika kompositnykh materialov. 1997. V.33. № 3. P. 417-421 (in Russian).
- Баштаник П.І. // Хімічна промисловість України. 1999. № 6. С. 48-49;
 Bashtanyk P.I. // Chemical Industry of Ukraine. 1999. N 6. P. 48-49 (in Ukraine).
- Черваков Д.О, Баштаник П.І., Бурмистр М.В., Czigany T., Deak T. // Вопр. химии и хим. технологии. 2006. № 5. С. 166-169; Chervakov D.O, Bashtanik P.I., Burmistr M.V., Czigany T., Deak T. // Problems of Chemistry and Chemical technology. 2006. N 5. P. 166-169 (in Ukraine).
- Горбаткина Ю.А. Адгезионная прочность в системе полимер-волокно. М.: Химия. 1987. 192 с.; Gorbatkina Yu.A. Adhesion strength in a polymer-fiber system. М.: Khimiya. 1987. 192 p. (in Russian).
- Кузьменко Н.Я., Кузьменко С.Н., Скрипник О.В. // Вопр. химии и хим. технологии. 2014. № 1. С. 140-141; Киzmenko N.Ya., Киzmenko S.N., Skrypnyk O.V. // Voprosy Khimii i Khim. Tekhnologii. 2014. N 1. P. 140-141 (in Russian).
- 10. Гриненко А.А., Кузьменко Н.Я., Кузьменко С.Н. // Тез. докл. 6-ої міжнародної наук. - практ. конфер. студентів, аспірантів та молодих вчених (Хімія та сучасні технології). Дніпропетровськ: 2013. С. 138-139; Grinenko A.A. Kuzmenko N.Ya., Kuzmenko S.N. // Proc. of 6th International Studies. - Pract. confer. of Students and Young Scientists (chemistry and modern technology). Dnipropetrovsk: 2013. P. 138-139 (in Ukraine).
- Кеннеди Д.П., Лангер А.В. // Успехи химии. 1967. Т. 36. № 1. С. 77-141;
 Kennedy D.P., Langer A.V. // Uspekhi Khimii. 1967. Т. 36. N 1. P. 77-141 (in Russian).
- Иванюков Д.В., Фридман М.Л. Полипропилен (свойства и применение). М.: Химия. 1974. 272 с.; Ivanyukov D.V., Friedman M.L. Polypropylene (Properties and Applications). М.: Khimiya, 1974. 272 p. (in Russian).

С.П. Бобков, И.В. Полищук

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ДЕФОРМИРОВАНИЯ ТЕЛ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КЛЕТОЧНЫХ АВТОМАТОВ

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

Статья посвящена вопросам использования дискретных динамических моделей для исследования процесса деформирования твердых тел. Рассмотрено поведение упругого и вязкоупругого тел при механическом воздействии. Показано влияние диссипативной составляющей на поведение тела при ударе.

Ключевые слова: математическое моделирование, дискретные модели, клеточные автоматы, деформирование тела

Развитие технологий, позволяющих проводить исследования микроструктуры деформируемых тел, сделало возможным изучение влияния внутренней структуры материалов на их поведение при механическом воздействии. Последнее обстоятельство весьма важно для развития исследований в области совершенствования механических процессов химической технологии, поскольку там центральное место занимают процессы измельчения и диспергирования сырья и материалов. Известно, что измельчение материалов является одной из наиболее энергоемких стадий в химической, строительной и некоторых других отраслях индустрии. С этих позиций исследования в области моделирования процессов, протекающих при деформировании твердых тел и направленных на снижение энергозатрат, являются весьма актуальными.

Классическими методами моделирования механического поведения твердых тел являются континуальные подходы, использующие уравнения механики сплошной среды. Однако, описание значительных деформаций и, особенно, разрушения тела приводит к сложностям описания подобных процессов с помощью классической механики сплошных сред. В этих случаях хорошей альтернативой континуальным моделям могут быть дискретные динамические подходы и методы, одним из которых является использование систем клеточных автоматов [1].

Клеточный автомат – это математический объект, поведение которого определяется в рамках локальных взаимодействий. Он состоит из набора пространственных дискретных элементов (клеток, ячеек). Для каждой клетки определено множество возможных состояний, переход между которыми определяется функцией переходов, в нашем случае детерминированной. На каждой итерации, в соответствии с упомянутой функцией, определяется новое состояние клетки, причем аргументами функции переходов являются предыдущее состояние самой рассматриваемой клетки и состояния клеток-соседей [2]. Используя методологию клеточных автоматов, моделируемое тело можно представить как совокупность связанных локальных точек (элементов), в которых сосредоточена вся масса тела. Каждый такой элемент определяется некоторыми параметрами состояния: положение, скорость и пр. [3].

Рассмотрим процесс деформирования твердого тела в двухмерной постановке. Представим твердое тело как совокупность однородных элементов, взаимодействующих друг с другом посредством некоторых связей (рис. 1).



Рис. 1. Схема дискретной модели двухмерного тела Fig. 1. Discrete two-dimensional model of solid body

При этом математическое описание связи зависит от принятой модели твердого тела. Так при рассмотрении абсолютно упругого тела, связи описываются моделью Гука, при исследовании вязкоупругого тела – моделью Кельвина. Другими словами, тип деформации определяется лишь правилом взаимодействия элементов друг с другом.

Так как тип деформации определяется только законом взаимодействия элементов, то выделим изолированную пару соседних элементов и опишем процесс их взаимодействия между собой. В случае моделирования упругого тела взаимодействие пар элементов, согласно закону Гука, должно подчиняться следующему уравнению (рисунок 2):

$$F_{ij} = \frac{E_{ij}(d_{ij} - d_{ij}^{0})}{d_{ij}^{0}},$$
 (1)

где E_{ij} – параметр жесткости связи между двумя соединенными элементами *i* и *j*; d_{ij} – расстояние между элементами в текущем состояние; $d_{ij}^{\ 0}$ – расстояние между элементами в исходном (не деформированном) состоянии системы [4].



Рис. 2. Связанная пара элементов в случае упругой деформации Fig. 2. The coupled pair of the elements in the case of elastic deformation

Для вязкоупругой деформации (модель тела Кельвина) на взаимодействие элементов (рис. 3) влияет также вязкая составляющая:

$$F_{ij} = c_{ij} v_{ij}, \qquad (2)$$

где v_{ij} – проекция относительной скорость элементов *i* и *j* на направление связи; c_{ij} – коэффициент сопротивления [4].



Рис. 3. Связанная пара элементов в случае вязкоупругой деформации

Fig. 3. The coupled pair of the elements in the case of viscoelastic deformation

На элементы так же могут влиять внешние силы, например сила тяжести:

$$P_i = m_i g , \qquad (3)$$

где *g* – ускорение свободного падения; *m_i* – масса элемента.

Зная силы, действующие на элементы, воспользуемся вторым законом Ньютона, чтобы определить их новые координаты и скорость:

$$m_i a_i = F(p_i, v_i, t), \tag{4}$$

где p_i – положение *i*-ого элемента в пространстве; a_i – ускорение элемента.

Учитывая (1), (3) и (4) получим уравнение для суммы сил, действующих на произвольный элемент в случае упругой деформации:

$$m_{i}a_{i} = m_{i}g + \sum_{j=1}^{D} \left(\frac{E_{ij}(d_{ij} - d_{ij}^{0})}{d_{ij}^{0}}\right), \quad (5)$$

где *D* – список соседних элементов.

Для вязкоупругого тела следует учесть вязкую составляющую (2), таким образом поведение элементов описывается следующим уравнением:

$$m_{i}a_{i} = m_{i}g + \sum_{j=1}^{D} \left(\frac{E_{ij}(d_{ij} - d_{ij}^{0})}{d_{ij}^{0}} + c_{ij}v_{ij} \right) \quad (6)$$

При численном моделировании процесса деформирования в качестве внешнего воздействия был использован удар тела о неподвижное препятствие. Скорость отскока тела от препятствия можно определить из закона отражения

$$\bar{v}_n = \bar{v}_c - 2 \cdot \bar{n} \cdot (\bar{n} \cdot \bar{v}), \qquad (7)$$

где \vec{v}_c – скорость элемента перед столкновением,

 \vec{v}_n – скорость тела после столкновения, \bar{n} – нормаль к поверхности препятствия.

Также важной составляющей при моделировании столкновения элементов тела с препятствием является трение. В качестве модели был использован закон Амонтона-Кулона, устанавливающий связь между поверхностной силой трения, возникающей при относительном скольжении тела, с силой нормальной реакции, действующей на тело со стороны поверхности. Уравнение может быть записано следующим образом:

$$F_{si} = k_{si} N_{si} \,, \tag{8}$$

где k_{si} – коэффициент трения между элементом *i* и поверхностью *s*; N_{si} – сила реакции опоры [5].

Итак, с учетом трения, (5) и (6), силы, действующие на элемент в случае столкновения его с поверхностью, описываются следующей формулой для упругого тела:

$$m_{i}a_{i} = m_{i}g + k_{si}N_{si} + \sum_{j=1}^{D} \left(\frac{E_{ij}(d_{ij} - d_{ij}^{0})}{d_{ij}^{0}}\right) \quad (9)$$

и для вязкоупругого тела:

$$m_{i}a_{i} = m_{i}g + k_{si}N_{si} + \sum_{j=1}^{D} \left(\frac{E_{ij}(d_{ij} - d_{ij}^{0})}{d_{ij}^{0}} + c_{ij}v_{ij}\right) (10)$$

Для вычисления обновленного положения элементов системы был выбран метод Рунге-Кутты-Фельберга. Этот метод имеет четвёртый порядок точности, то есть суммарная ошибка на конечном интервале интегрирования имеет порядок O(h4) с ошибкой на каждом шаге порядка O(h5). Кроме того, метод позволяет оценить ошибку и на ее основе автоматически изменить шаг интегрирования [6].

На основании описанной модели были проведены численные эксперименты с помощью специально разработанного комплекса программного обеспечения. Для ускорения вычислений все

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2015 том 58 вып. 4

векторные операции были выполнены с использованием векторных инструкций, также было реализовано параллельное выполнение вычислительных процедур на нескольких вычислительных ядрах.

Ниже представлены результаты моделирования упругой и неупругой деформации двухмерных тел различной формы и структуры при свободном падении на неподвижное препятствие. Первое тело имеет форму прямоугольника со сторонами 0,1х0,1м; второе – круг радиусом 0,05м с полостью по центру радиусом 0,035м. Результаты экспериментов представлены в сравнительной форме для того, чтобы оценить влияние диссипативных процессов на поведение тела при ударе. Фрагменты рисунков отстоят друг от друга по времени на 2 мс.



Рис. 4. Процессы деформирования тел в результате удара: а – упругая деформация, б - вязкоупругая деформация наиболее напряженных участков конструкций Fig. 4. The deformation processes of bodies as the result of impact: a - elastic deformation, б - viscoelastic deformation of most stressed parts of constructions

При моделировании были приняты следующие основные параметры: скорость при столкновении – 15 м/с; материал тела – каучук

Кафедра информационных технологий

(плотность – 910 кг/м³; модуль упругости – 0,79·10⁷ Па; коэффициент сопротивления для неупругого деформирования – 6·10²); шаг по времени – 50·10⁻⁶с; материал препятствия – гранит.

Анализ рисунков показывает, что в обоих случаях вязкоупругое тело деформируется слабее и отскакивает от поверхности после столкновения менее высоко. Безусловно, это связано с потерями энергии вследствие ее диссипации.

Можно сделать вывод, что предложенный подход дает результаты, хорошо согласующиеся с общепринятыми положениями теории. Иллюстрация хорошо отражает влияние диссипативной составляющей на процесс удара тела о препятствие. Кроме того, при моделировании легко рассчитать деформации связей внутри тела и, при необходимости, действующие механические напряжения. Последнее дает возможность перейти к моделированию процессов разрушения тел при механической нагрузке или локализации наиболее напряженных участков конструкций.

ЛИТЕРАТУРА

- Бобков С.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 109-114;
 Bobkov S.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V.52. N 3. P. 109-114 (in Russian).
- Toffoli T. Cellular Automata Machines: A New Environment for Modeling. MIT Press. 1987. 200 p.
- 3. **Psakhie S.G., Horie Y., Yu S.** // Theoretical and Applied Fracture Mechanics. 2001. V. 37. P. 311-334.
- Лурье А.И. Теория упругости. М.: Наука. 1970. 940 с.; Lurie A.I. Theory of Elasticity. М.: Nauka. 1970. 940 р. (in Russian).
- Сивухин Д.В. Общий курс физики. М.: Наука. 1979. 520 с.; Sivukhin D.V. The general course of physics. М.: Nauka. 1979. 520 p. (in Russian).
- Ernst H., Syvert P., Gerhard W. Solving Ordinary Differential Equations I.: Springer Science & Business Media. 1993. 528 p.
А.В. Митрофанов*, В.Е. Мизонов*, К. Tannous**

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ЭВОЛЮЦИИ СОСТОЯНИЯ ПСЕВДООЖИЖЕННОГО СЛОЯ ПРИ ВЛАГОПЕРЕНОСЕ

(*Ивановский государственный энергетический университет, **University of Campinas) e-mail: mizonov46@mail.ru

Предложена ячеечная математическая модель эволюции распределения содержания влаги и теплоты в зернах псевдоожиженного слоя. Модель состоит из двух параллельных цепей ячеек для частиц и для газа с взаимным влиянием переходных вероятностей друг на друга в сходственных ячейках. Кроме того, сходственные ячейки могут обмениваться теплотой и влагой на каждом временном переходе. Приведены результаты численного моделирования процесса.

Ключевые слова: псевдоожиженный слой, вектор состояния, матрица переходных вероятностей, скорость витания частицы, теплоотдача, массоотдача, содержание влаги

Технологические процессы, реализуемые в псевдоожиженном слое, обычно сопровождаются тепло- и массообменом между твердыми частицами и ожижающим агентом, что чаще всего приводит и изменению теплофизических свойств частиц, а значит и к изменению гидромеханической обстановки в слое. Ранее нами была предложена математическая модель, основанная на теории цепей Маркова [1,2], которая позволяет без дополнительных идентификационных процедур прогнозировать гидродинамическую ситуацию в псевдоожиженном слое частиц с постоянными во времени свойствами (его расширение и распределение порозности высоте). Разработанная модель имеет ячеечную структуру. Модели с подобной схемой построения [3,4] с одной стороны позволяют описывать процесс по локальным состояниям, а с другой стороны остаются интуитивно понятными и не требуют громоздких вычислительных процедур. Целью настоящей работы является обобщение этой модели на случай тепло- и массопереноса между частицами и газом на примере сушки частиц.

Предлагаемая расчетная схема процесса показана на рис.1. Рабочее пространство реактора представлено двумя параллельными цепями ячеек идеального перемешивания: одна для частиц и другая для газа. Число ячеек в цепях равно n, а их высота составляет Δx =H/n, где H – полная высота реактора. Процесс наблюдается в дискретные моменты времени t_k=(k-1) Δt , где Δt - продолжительность, а k – номер временного перехода (целочисленный аналог времени). Миграция частиц между ячейками своей цепи определяется вероятностями их выхода в течение Δt вверх p_{ui}^{k} и вниз p_{di}^{k} , из которых можно выделить чисто стохастическую

Fig. 1. Calculation diagram of the process

составляющую $d=D\Delta t/\Delta x^2$, где D – коэффициент макродиффузии, и конвективную составляющую $v=V\Delta t/\Delta x$, где V – реальная скорость частиц в ячейке, обусловленная, главным образом, их взаимодействием с газом. Направления этих переходов показаны на рис.1 вертикальными стрелка-

ми. Одновременно в течение того же временного перехода сходственные ячейки параллельных цепей обмениваются теплотой (от газа к частицам) и массой влаги (от частиц к газу), что приводит к изменению свойств как частиц, так и газа.

Необходимо отметить, что высота слоя обычно ниже, чем высота реактора (иначе возникает унос частиц). Расширение слоя при подаче газа продолжается до тех пор, пока локальная скорость обтекания частиц в верхней ячейке, зависящая от содержания частиц в ней, не сравняется со скоростью витания частиц, зависящей от их плотности и диаметра. Если это достигается в ячейке с номером h, то выше слой не распространяется, а распределение частиц внутри него полностью определяется процессом макродиффузии. Очевидно, что адекватный расчет локальной скорости обтекания частиц является важным компонентом разрабатываемой модели.

На рис. 2а показана схема изменения скоростей газа и частиц при формировании слоя, а на рис. 26 – расчетная схема к определению локальной скорости обтекания.



Рис. 2. К формированию распределения частиц в слое (а) и к расчету локальной скорости обтекания частиц (б)
Fig. 2. To formation of particles distribution in a bed (a) and to calculation of local velocity of flow around of particles (б)

Объемная концентрация частиц выражается через следующее соотношение:

$$C = (4\pi r^3)/3H^3$$
, (1)

которое позволяет определить коэффициент живого сечения при обтекании частицы

$$f = \frac{H^2 - \pi r^2}{H^2} = 1 - \pi \left(\frac{3C}{4\pi}\right)^{2/3}, \quad (2)$$

где r – радиус частицы, H – длина ребра куба, в вершины которого помещены частицы.

Принятые соотношения позволяют рассчитать значение скорости обтекания частиц в іой ячейке W_i при известной расходной скорости в ней W_{0i}

$$W_{i} = \frac{W_{0i}}{1 - \pi \left(\frac{3C}{4\pi}\right)^{2/3}} = \frac{W_{0i}}{1 - \pi \left(\frac{C_{i}}{8C_{max}}\right)^{2/3}},$$
 (3)

где C_{max} — максимально возможная объемная концентрация частиц, соответствующая плотному слою.

Методика расчета скорости витания на основе выполненного нами обобщения экспериментальных данных, описана в работе [2]. Используя эти данные, можно найти фактическую скорость движения частиц в ячейке, а по ней – вероятности конвективного переноса

$$\mathbf{v}_{i} = (\mathbf{W}_{i} - \mathbf{V}_{si}) \,\Delta t / \Delta \mathbf{x}. \tag{4}$$

На уровне верхней ячейки, где v_h становится равной нулю, расширение слоя прекращается, и вся дальнейшая эволюция его состояния происходит внутри него. В разработанной в [1,2] модели процесса с постоянными свойствами частиц h=const в течение всего процесса. Это состояние цепей выделено на рис.1 штриховым прямоугольником.

Продольное перемещение частиц и газа вдоль цепей описывается рекуррентными матричными равенствами

$$S_{p}^{k+1} = P_{p}^{k} S_{p}^{k},$$
 (5)

$$S_{g}^{k+1} = P_{g}^{k} S_{g}^{k} + S_{gf},$$
 (6)

где S_p и S_g – векторы-столбцы объемного содержания частиц и газа в ячейках, P_p^k и P_g^k – матрицы переходных вероятностей для частиц и газа, зависящие от векторов состояния и меняющиеся на каждом переходе, S_{gf} – вектор подачи газа (при подаче через решетку он имеет единственный ненулевой элемент в первой ячейке, равный объему газа, подаваемого в нее за один переход).

Очевидно, что матрицы $P_p^{\ k}$ и $P_g^{\ k}$ будут контролировать перенос вдоль цепей любого аддитивного свойства, связанного с частицами и газом, в частности, содержащейся в частицах теплоты и влаги. Поперечный же перенос теплоты и влаги может быть описан обычными соотношениями тепло- и массоотдачи. В этом случае кинетика распределенного тепло- и массообмена в слое будет описываться рекуррентными матричными равенствами

$$M_{wp}^{k+1} = P_p^k (M_{wp}^k - k_w.*F^k.*(p_{ws}^k - p_{wg}^k)\Delta t), \quad (7)$$

$$M_{wg}^{k+1} = P_{g}^{k} (M_{wg}^{k} + k_{w} \cdot *F^{k} \cdot *(p_{ws}^{k} - p_{wg}^{k})\Delta t + M_{wgf}), (8)$$

$$Q_{p}^{k+1} = P_{p}^{k} (Q_{p}^{k} + \alpha \cdot *F^{k} \cdot *(T_{g}^{k} - T_{p}^{k})\Delta t - -rk_{w} \cdot *F^{k} \cdot *(M_{ws}^{k} - M_{wg}^{k})\Delta t), (9)$$

$$Q_{g}^{k+1} = P_{g}^{k} (Q_{g}^{k} - \alpha.*F^{k}.*(T_{g}^{k} - T_{p}^{k}) \Delta t + Q_{gf}), (10)$$

где Q – вектор количеств теплоты в ячейках, T – вектор температур, M_w – вектор масс влаги, p_{ws} и $p_{wg}^{\ \ k}$ – векторы парциальных давлений влаги на поверхности частиц и в газе, k_w и α – векторы коэффициентов массоотдачи и теплоотдачи, F^k – вектор поверхностей обмена в ячейках, зависящий от концентрации частиц в них, оператор .* означает поэлементное умножение векторов. Векторы Q и T связаны соотношением Q=T.*c.* ρ , где с – вектор теплоемкостей влажных частиц и ρ – вектор их плотностей. Плотность частиц, меняющаяся в процессе массообмена, рассчитывается по соотношению

$$\rho^{k} = (M_{w}^{k} + \rho_{p} S^{k}) / S^{k}, \qquad (11)$$

где ρ_p – плотность сухих частиц.

При высокой пористости частиц и влагосодержании может происходить значительное изменение их плотности при практически постоянном диаметре, что приводит к уменьшению их скорости витания, вследствие чего вероятность конвективного переноса вверх (4) увеличивается. Она может стать равной нулю не на уровне h, a выше отмеченного на рис.1а прямоугольника, то есть произойдет дальнейшее расширение слоя. Гидромеханическое состояние слоя не является установившимся до полного высыхания всех частиц. При этом если вероятность конвективного переноса вверх не становится равной нулю на уровне n, то начинается унос частиц из слоя, что является нежелательным фактором для периодического режима. Таким образом, матрицы переходных вероятностей Р должны пересчитываться на каждом временном переходе из-за изменения физико-механических свойств частиц.

Распределение влагосодержания по ячейкам цепей рассчитывается по формулам

$$\begin{array}{l} m_{wp}^{k} = M_{wp}^{k} / (\rho_{p} S^{k}), \\ m_{wg}^{k} = M_{wg}^{k} / (\rho_{g} S^{k}), \end{array}$$
(12)
(13)

 m_{wg} = M_{wg} ./($\rho_g S^*$), (13) где ρ_g – плотность газа, которая определяется по уравнению состояния.

Пример численного эксперимента с моделью показан на рис. 3. Расчеты выполнены для конического реактора с углом раскрытия 5° на сторону при диаметре газораспределительной решетки 90 мм. Плотность полностью сухих частиц диаметром 3,5 мм составляла 600 кг/м³, полностью увлажненных – 1500 кг/м³. Скорость в сечении газораспределительной решетки была принята равной 3,5м/с.



Рис. 3. Кинетика сушки частиц в различных ячейках (а) (1 – нижняя ячейка; 2 – вторая ячейка; 3 – верхняя ячейка слоя) и изменение высоты слоя (б) при различных условиях (1 – влажные частицы без сушки, 2 – сухие частицы, 3 – сушка частиц)

Fig. 3. Particles drying kinetics in different cells (a) (1 – bottom cell; 2 – second cell; 3 – upper cell) and variation of the bed height (6) at different conditions (1 – wet particles at no drying, 2 – dry particles, 3 – drying of particles)

Рис. За показывает, что кривые изменения влагосодержания расположены достаточно близко друг к другу, и скорость сушки во всех ячейках благодаря интенсивному продольному перемешиванию почти одинакова.

Из рис. Зб следует, что при постоянных свойствах частиц (кр. 1, 2) гидродинамический переходный процесс протекает очень быстро, а высота расширенного слоя устанавливается на постоянном уровне. При изменении свойств частиц из-за сушки высота слоя меняется постепенно до тех пор, пока удаление влаги не завершится полностью. Именно поэтому верхняя ячейка на рис. За не имеет заранее фиксированного номера, потому что по мере расширения в цепь включается все большее число активных ячеек.

Таким образом, предлагаемая модель позволяет рассчитывать кинетику тепломассообмена между газом и частицами псевдоожиженного слоя по локальным параметрам слоя, а получаемые по ней результаты находятся в хорошем качествен-

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2015 том 58 вып. 4

ном соответствии с физическими представлениями о тепломассообмене в псевдоожиженном слое.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов №14-01-31177 мол а и №15-08-01684

ЛИТЕРАТУРА

 Mizonov V., Mitrofanov A., Tannous K., Ogurtzov A. // Particulate Science and Technology: 2014. V. 32. N 2. P. 171-178.

Кафедра прикладной математики

- Митрофанов А.В., Мизонов В.Е., Овчинников Л.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 7. С. 101-103;
 Mitrofanov A.V., Mizonov V.E., Ovchinnikov L.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57.
- N 7. P. 101-103 (in Russian). 3. Бобков С.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 105-112; Bobkov S.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 105-112 (in Russian).
- 4. Berthiaux H., Mizonov V., Zhukov V. // Powder Technology. 2005. V.157. P. 128-137.

УДК 577.4:551.510.42:574.9:550.3

Р.А. Кантюков¹, О.Б. Бутусов², В.П. Мешалкин³, Р.К. Гимранов¹, А.Г. Попов¹, И.В. Рыженков¹

КОМПЛЕКСНЫЙ ФРАКТАЛЬНО-ТЕКСТУРНЫЙ АНАЛИЗ ТУРБУЛЕНТНОЙ СТРУКТУРЫ ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ В КОНФУЗОРАХ СЛОЖНЫХ ТРУБОПРОВОДОВ

(¹ООО «Газпром трансгаз Казань»,

²Московский государственный машиностроительный университет, ³Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева) e-mail: butusov-1@mail.ru

Проведен анализ кластерной структуры двухмерных модельных газовых течений в двухмерном конфузоре, основанный на оценках фрактальной размерности и текстурных характеристик газовых потоков. На основании компьютерных экспериментов установлено, что при распространении ударной волны в вейвлет-спектрах показателей модельных газовых потоков в конфузоре наибольшей вибрационной опасностью обладают стягивающие перколяционные кластеры, простирающиеся от одной стенки трубопровода до другой. Модель использована для моделирования газовых потоков в трубопроводе крупнотоннажного производства этилена.

Ключевые слова: нестационарные модельные двухмерные газовые течения, трубопровод, математическое моделирование, конфузор

ВВЕДЕНИЕ

На основе результатов компьютерного моделирования и вычислительных экспериментов в работе [1] разработана новая процедура анализа и диагностики колебательных характеристик газовых потоков в сложных трубопроводах (СТ), основанная на оценках фрактальной размерности и текстурных характеристик нестационарных газовых потоков (НГП), которая может быть использована для расчетов и прогнозирования вибрационной устойчивости СТ. В работе [1] были исследованы текстурные и фрактальные характеристики газовых потоков в поворотном колене сложного трубопровода газофакельной установки и были рассчитаны следующие показатели кластерной структуры: энергия, энтропия, коэффициент инерции, коэффициент однородности, коэффициент кластерного эксцесса, коэффициент кластерной асимметрии, информационная мера корреляции кластеров [2]. В предлагаемой статье аналогичные исследования проведены для двухмерного конфузора сложного трубопровода. Также как в работе [1], исследования кластерной структуры газовых течений в конфузоре основаны на использовании двухмерной компьютерной модели нестационарных сжимаемых газовых течений в трубопроводах, подробно описанной в [3]. Использованная в этих работах компьютерная модель основана на классических моделях гидродинамики: "частицы в ячейке" [4] и Мак Кормака [5]. Компьютерная модель [3] позволяет моделировать сложные гидродинамические течения в различных узлах трубопровода для различных комбинаций начальных и граничных условий, а также при различных физико-химических свойствах транспортируемых газов.

Известно, что одной из важных проблем гидродинамики газовых потоков в трубопроводах является проблема их вибрационной устойчивости. Одной из причин возникновения вибраций трубопровода являются пульсации давления газового потока, которые существенно возрастают при прохождении импульсов давления через узлы СТ такие как поворотные колена, диффузоры и конфузоры. При этом некоторые пульсационные свойства газового потока могут быть описаны с помощью фрактальных показателей. Следует отметить, что структура турбулентных вихревых потоков в СТ при больших числах Рейнольдса имеет значительный практический интерес в связи с мощными ударными и вибрационными воздействиями этих потоков на трубопроводы, и продолжают в настоящее время интенсивно изучаться как методами математического моделирования, так и экспериментальным путем [6].

Методика расчета фрактальных и текстурных показателей газовых потоков

Как отмечено выше, для изучения влияния фрактально-статистических показателей на структуру газовых потоков использована двухмерная компьютерная модель нестационарных сжимаемых газовых течений в трубопроводах, подробно описанная в [3]. Статистические характеристики случайных фракталов хорошо описываются спектром мощности, который характеризуется свойством самоподобия [7]:

$$P(k) = \frac{C}{\left|k\right|^{d}},\tag{1}$$

где P(k) – спектр мощности, k – волновое число в спектре быстрого дискретного преобразования Фурье, м⁻¹, d – показатель самоподобия спектра мощности, C – постоянная.

Из (1) может быть получена фрактальная размерность – *D*, которая связана с показателем самоподобия следующим соотношением:

$$D = 2, 5 - \frac{d}{2}, \qquad (2)$$

Фрактальная размерность траектории газовой частицы должна быть в диапазоне: 1<D<2. Данное соотношение выражает тот факт, что изломанность траектории повышает размерность гладкой линии, однако при этом фрактальная размерность все же остается меньше размерности двухмерных объектов.

Для двухмерных полей турбулентных газовых потоков формула (1) имеет следующий вид [7]:

$$P(k_1, k_2) = \frac{C}{\left|k_1^2 + k_2^2\right|^{d/2}},$$
(3)

где k_1 , k_2 – волновые числа в спектре быстрого дискретного преобразования Фурье изображения.

Аналогичным образом из (3) может быть получена фрактальная размерность, которая связана с показателем самоподобия:

$$D = 4 - \frac{d}{2}, \qquad (4)$$

Фрактальная размерность изображения должна быть в диапазоне: 2 < D < 3. Данное соотношение выражает тот факт, что изломанность яркостного поля изображения превышает размерность гладкой поверхности, однако при этом фрактальная размерность двухмерного изображения все же остается меньше размерности трехмерных объектов.

Для анализа текстурных характеристик газовых потоков были использованы статистические характеристики, получаемые с помощью так называемой текстурной матрицы, которая определяется как накопленная в результате обработки всего изображения совместная вероятность значений пикселей (или коэффициентов вейвлет-преобразования) в скользящем окне заданного размера [8]. Для расчета текстурных матриц предварительно необходимо выполнить квантование изображения на заданное число уровней. Элемент $C^{\delta}_{i}(j,k)$ текстурной матрицы определяется, как совместная вероятность встречаемости квантованного вейвлет-коэффициента D_i=j и квантованного вейвлеткоэффициента $D_i = k$, причем расстояние R между этими коэффициентами должно быть: *R*≤δ. Обычно в качестве δ используют значения $\delta=1$ или 2, поскольку относящаяся к малым элементам текстуры корреляция пикселей проявляется на малых расстояниях [8].

С помощью текстурных матриц были рассчитаны следующие показатели текстуры: коэффициент инерции, энергия текстуры, энтропия, коэффициент однородности, коэффициент кластерной асимметрии, коэффициент кластерного эксцесса и информационная мера корреляции кластеров. Коэффициент инерции может быть рассчитан по следующей формуле:

$$C_1 = \sum_{j,k=1}^{P} (j-k)^2 C(j,k)$$
(5)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2015 том 58 вып. 4

Коэффициент инерции характеризует мозаичность изображений, кластеры которых состоят из пикселей существенно различной яркости. Текстуры, состоящие из кластеров с приблизительно одинаковой яркостью пикселей, имеют близкий к нулю показатель инерции. Для некоррелированного белого шума инерция максимальна. Для однородного фона – равна нулю. Энергия текстуры может быть рассчитана по следующей формуле:

$$C_2 = \sum_{j,k=1}^{P} C^2(j,k),$$
 (6)

Энергия текстуры характеризует степень периодичности яркостного поля пикселей. Для идеальной периодической структуры или однородного фона этот показатель максимален. Для белого шума – минимален.

Энтропия текстуры может быть рассчитана по следующей формуле:

$$C_{3} = -\sum_{j,k=1}^{P} C(j,k) \log(C(j,k)),$$
(7)

Энтропия характеризует разнообразие пикселей. Также как и коэффициент инерции, она максимальна для белого шума и минимальна для однородного фона.

Коэффициент однородности текстуры может быть рассчитан по следующей формуле:

$$C_4 = \sum_{j,k=1}^{P} \frac{1}{1 + (j-k)^2} C(j,k), \qquad (8)$$

Коэффициент однородности также как и коэффициент инерции характеризует степень мозаичности изображения, однако в противоположность последнему этот коэффициент имеет малые значения для мозаичных структур и максимален для однородного фона. Коэффициенты кластерной асимметрии и кластерного эксцесса могут быть рассчитаны по следующим формулам:

$$C_5 = \sum_{j,k=1}^{r} (j - Mx + k - My)^3 C(j,k), \qquad (9)$$

$$C_6 = \sum_{j,k=1}^{P} (j - Mx + k - My)^4 C(j,k), \qquad (10)$$

где:
$$Mx = \sum_{j,k=1}^{p} jC(j,k), \quad My = \sum_{j,k=1}^{p} kC(j,k).$$

Коэффициенты кластерной асимметрии и кластерного эксцесса оба имеют нулевое значение для однородного фона. Коэффициент кластерной асимметрии характеризует асимметрию распределения черных и белых кластеров на изображении. Он принимает положительные и отрицательные значения и близок к нулю для белого шума. Информационная мера корреляции кластеров может быть рассчитана по следующей формуле:

$$C_{7} = \frac{C_{3} - H_{xy}}{\max(H_{x}, H_{y})},$$
(11)

где:
$$H_{xy} = -\sum_{j,k=1}^{P} C(j,k) \log(S_x(j)S_y(k)),$$
$$S_x(j) = \sum_{k=1}^{P} C(j,k), \quad S_y(k) = \sum_{j=1}^{P} C(j,k),$$
$$H_x = -\sum_{j=1}^{P} S_x(j) \log S_x(j), \quad H_y = -\sum_{k=1}^{P} S_y(k) \log S_y(k)$$

Информационная мера корреляции кластеров одновременно характеризует размеры кластеров и контрастность их внутренней структуры. Для белого шума, для которого каждый пиксель является отдельным кластером и при этом без всякой внутренней структуры, величина этого коэффициента – минимальна. Для однородного фона информационная мера корреляции кластеров не определена.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 представлена визуализация газового потока в виде полутоновых изображений распределения внутренней энергии в двухмерном конфузоре сброса избыточного давления на факел установки крупнотоннажного производства этилена. Светлые участки изображения соответствуют большим, а темные – малым значениям величины внутренней энергии. В правом верхнем углу конфузора хорошо выделяется темная область, которая соответствует застойной зоне с характерной малой энергией газового потока.



Рис. 1. Визуализация газового потока в конфузоре сложного трубопровода сброса избыточного давления на факел уста-

новки крупнотоннажного производства этилена Fig.1. Visualization of gas flow in convergent tube of complex pipe of pressure release to output jet of ethylene production plant

Временной ряд для коэффициента гидравлического сопротивления конфузора представлен на рис. 2a, а на рис. 2б – график его фрактальной размерности. На рис. 2б полужирной линией изображена также полиномиальная аппроксимация графика. Результаты вейвлет-преобразования временного ряда для коэффициента гидравлического сопротивления конфузора представлены на рис. 3.



Рис. 2. Структура газовых потоков в конфузоре: а - временной ряд коэффициента гидравлического сопротивления и б график его фрактальной размерности

Fig. 2. Gas flow structure in convergent tube: a – time series of hydrological resistance coefficent and δ – its fractal dimension chart

Как следует из рис. 26, фрактальная размерность временного ряда уменьшается, что обусловлено затуханием нестационарных особенностей течения после прохождения ударной волны.

Для вейвлет-спектра временного ряда коэффициента гидравлического сопротивления конфузора (рис.3) характерно наличие множества подобных фигур, что непосредственно указывает на фрактальный характер нестационарных процессов, протекающих при распространении ударной волны через конфузор.

Характерной особенностью спектра, представленного на рис. За, является наличие яркой белой расширяющейся полосы. На графике коэффициента гидравлического сопротивления в этом месте наблюдается максимум и резкое увеличение величины фрактальной размерности. Яркие конусообразные полосы подобного типа на вейвлет спектрах всегда свидетельствуют о разломах или разрывах сигналов. На рис. З также отчетливо видно различие в турбулентной структуре потока в конфузоре до сужения и после. Эта характерная особенность конфузора будет присутствовать на всех вейвлет спектрах исследованных характеристик газового потока.



Рис. 3. Структура газовых потоков в конфузоре: вейвлетспектр коэффициента гидравлического сопротивления: а – в виде полутоновой диаграммы б - в виде изолиний

Fig. 3. Gas flow structure in convergent tube: wavelet spectrum of hydrological resistance coefficient: a - as gray half-tone chart and $\delta - as$ contour lines

Коэффициенты гидравлического сопротивления зависят в основном от входных и выходных характеристик потока в данном узле СТ и не учитывают сложную гидродинамическую структуру течения. Для учета неравномерности гидродинамической структуры потока и его деформации при протекании через конфузор были использованы коэфициенты Кориолиса и Буссинеска [9].

Важной характеристикой газовых потоков в конфузоре является потеря скорости в узлах сложных трубопроводов. Временной ряд для потери скорости в конфузоре представлен на рис. 4а, а на рис.46 представлен график его фрактальной размерности. Результаты вейвлет-преобразования временного ряда для потери скорости в конфузоре представлены на рис. 5. Как следует из рис. 4а, потеря скорости совершает значительные колебания вблизи нулевого значения.



Рис. 4. Структура газовых потоков в конфузоре: а - временной ряд потери скорости в узле и б - график его фрактальной размерности

Fig. 4. Gas flow structure in convergent tube: a - time series of velocity losses coefficient and σ – its fractal dimension chart

Средняя величина фрактальной размерности кривизны D~1,7. Как показали численные эксперименты, величина фрактальной размерности потери скорости меньше величины фрактальной размерности коэффициента Кориолиса в широкой части конфузора. Это обусловлено тем, что эти две характеристики отражают различные свойства газовых потоков: коэффициент Кориолиса – неоднородность потока по сечению, а потеря скорости – неоднородность потока вдоль оси трубопровода.

Как следует из рис. 5а, спектр вейвлетпреобразования потери скорости газового потока имеет две хакрактерные особенности в начале переходного процесса, что обусловлено интенсивным характером протекания нестационарных газовых течений на начальной фазе формирования газовых потоков в ударной волне.

Исследование газовых потоков с помощью фрактально-статистических характеристик позволяет обнаружить структурные переходы с образованием и разрушением кластерных диссипативных структур типа ячеек Рэлея-Бенара, которые возникают в подогреваемом снизу слое жидкости. На рис.6 представлены визуализации различных показателей кластерной структуры НГП: а – энергия текстуры, б – энтропия, в – коэффициент инерции, г – коэффициент однородности.



Рис. 5. Структура газовых потоков в конфузоре: вейвлетспектры потери скорости в узле: а – в виде полутоновой диаграммы б - в виде изолиний

Fig. 5. Gas flow structure in convergent tube: wavelet spectrum of velocity losses coefficient: a - as gray half-tone chart and $\delta - as$ contour lines

На всех без исключения визуализациях проявились яркие и четкие текстурные образования. Важной отличительной характеристкой текстуры является ее ячеистый характер, что, возможно, обусловлено процессами, аналогичными процессам, приводящим к формированию ячеек Рэлея-Бенара.

Турбулентные структуры на рис.6а (энергия текстуры) гораздо менее заметны в случае конфузора по сравнением с другими узлами трубопровода. В то же время эти структуры на рис. 6б (энтропия) имеют гораздо более отчетливый характер. В широкой части конфузора на изображении энтропии хорошо заметны две турбулентные структуры темного цвета. Эти же структуры хорошо проявились также на графике инерции рис. 6в.

В отличие от других узлов трубопровода в конфузоре отсутствуют ярко выраженные шестиугольные ячейки Рэлея-Бенара. Однако очень хорошо просматриваются вертикальные полосы, которые имеют волнообразный строго периодический характер и которые, по всей вероятности, обусловлены явлениями, аналогичными тем, которые приводят к образованию стоячих волн при отражении гидродинамических потоков. Эти полученные нами в процессе текстурного анализа результаты указывают на то, что турбулентные структуры имеют различный характер в зависимости от конкретного вида узлов СТ: шестиугольные ячейки Бенара в поворотном колене и стоячие волны в конфузоре. При распространении ударных волн вдоль СТ происходит постоянное образование и разрушени турбулентных структур с обменом энергией между ними и ударной волной.



Рис. 6. Визуализации текстурных показателей в узле конфузор: а - энергия текстуры, б - энтропия, в – коэффициент инерции, г - коэффициент однородности
Fig. 6. Texture indices visualization in convergent tube: a – texture energy, б – entropy, в – inertia coefficient, г – homogeneity coefficient

Г

Как следует из рис. 6, турбулентная и волновая структуры газового потока, распростра-

няющегося через конфузор, проявлена достаточно отчетливо, что является одной из причин колебательности газовых потоков и вибрации СТ.

Дальнейшая обработка текстурных изображений проводилась с помощью самоорганизующейся нейронной сети Кохонена. Нейронная сеть была использована для получения бинарной декомпозиции текстурных изображений.

Так, например, бинарные кластеры, полученные декомпозицией текстурного изображения коэффициента однородности, представлены на рис. 7.



Рис. 7. Бинарные кластеры, полученные декомпозицией текстурного изображения коэффициента однородности Fig.7. Binary clusters obtained by homogeneity coefficient texture image decomposition

Первый кластер (рис.7а) содержит крупномасштабные турбулентно-волновые структуры. Во втором кластере (рис.7б) выделяется достаточно малое количество мелких турбулентно-вихре-

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2015 том 58 вып. 4

вых образований. Третий и четвертый кластеры (рис. 7в и г) содержат промежуточные турбулентно-вихревые структуры. Перколяционные оценки показывают, что наибольшим процентом стягивающих бинарных кластеров обладают первый и третий кластеры, а наименьшей – четвертый. Что касается второго кластера, то в нем стягивающие бинарные кластеры полностью отсутствуют.

Таким образом, из результатов бинарной декомпозиции следует, что образующиеся в турбулентных газовых потоках кластерные структуры различаются не только по масштабу величины, но и по своим воздействиям на стенки трубопровода. Как отмечено выше, наибольшей вибрационной опасностью обладают стягивающие кластеры, простирающиеся от одной стенки трубопровода до другой, из чего следует вывод о том, что антивибрационные мероприятия должны быть направлены в первую очередь на компенсацию колебаний, порождаемых турбулентными структурами первого (рис. 7а) и третьего (рис. 7в) типов.

выводы

Разработана новая методика анализа и диагностики колебательных характеристик газовых потоков в трубопроводах, основанная на оценках фрактальной размерности и текстурных характеристик газовых потоков, которая может быть использована для расчетов и прогнозирования вибрационной устойчивости сложных трубопроводов.

Установлено, что при распространении ударной волны в вейвлет-спектрах газовых течений в конфузоре имеется множество подобных фигур, что указывает на наличие иерархической структуры и фрактальный характер этих течений.

Установлено, что в модельных газовых течениях в конфузоре могут возникать структуры, подобные шестиугольным ячейкам Рэлея-Бенара. В результате бинарной декомпозиции текстурных изображений газовых потоков в конфузоре установлено, что наибольшей вибрационной опасностью обладают стягивающие кластеры, простирающиеся от одной стенки трубопровода до другой.

ЛИТЕРАТУРА

- Бутусов О.Б., Мешалкин В.П. // Теоретич. основы хим. технологии. 2006. Т. 40. № 3. С.313-327; Butusov O.B., Meshalkin V.P. // Theoretical foundations of chemical engineering. 2006. V. 40. N 3. P. 291–304.
- Haralick R.M. Statistical and structural approaches to texture // Proceedings of IEEE. 1979. V. 67. N 5. P. 768-804.
- Кантюков Р.А., Бутусов О.Б., Дови В.Г., Мешалкин В.П. // Химическая промышленность. 1998. N 12. С. 784-790; Колтиков Р.А. Витиков О.В. Ворі V.С. Маскацій V.В.

Kantukov R.A., Butusov O.B., Dovi V.G., Meshalkin V.P. // Khimicheskaya promyshlennost. 1998. N 12. P. 784-790 (in Russian).

- 4. **Harlow F.H.** The particle-in-cell method for numerical sollution of problems in fluid dynamics// Proc. of Symp. in Applied Mathematics. 1963. V.15. P. 269-288.
- Маккормак Р.В. // Аэрокосмическая техника. 1983. Т.1. № 4. С. 114-123;
 Makkormak R.V. // Aerokosmicheskaya tehnika. 1983. V. 1. N 4. P. 114-123 (in Russian)
- Григорьев Ю.Н., Вшивков В.А., Федорук М.П. Численное моделирование методом частиц-в-ячейках. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2004. 360 с.;
 Grigoriev Yu.N., Vshivkov V.A., Fedorchuk M.P. Numeric modeling using particle in cell method. Novosibirsk: Izd-vo SO RAN. 2004. 360 p. (in Russian).
- 7. Voss R.F. Random fractals: Characterization and measurement. Boston: PWS-Kent. 1992. 302 p.
- Unser M. // IEEE Transactions on Image Processing,1995. V. 4. N 11. P. 1549–1560.
- Идельчик И.Е. Аэрогидродинамика технологических аппаратов. М.: Машиностроение. 1983. 351 с.; Idelchik I.E. Aerohydrodynamics of technological apparatus. М.: Mashinostroenie. 1983. 351 р. (in Russian).

T 58 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2015

ХХVIII МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «ХИМИЧЕСКИЕ РЕАКТИВЫ, РЕАГЕНТЫ И ПРОЦЕССЫ МАЛОТОННАЖНОЙ ХИМИИ. РЕАКТИВ-2014»

ХХVIII Международная научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процессы малотоннажной химии» состоялась в Уфе в период с 22 по 24 сентября 2014 г. Главный организатор конференции – Уфимский государственный нефтяной технический университет (УГНТУ). Настоящая конференция была посвящена памяти ее основателя – академика Академии наук РБ Д.Л. Рахманкулова.

В конференции приняли участие более 180 ученых из вузов и научно-исследовательских центров России, Беларуссии, Украины, Азербайджана, Египта.

В оргкомитет конференции вошли профессора: М. Bartok (г. Сегед, Венгрия), В. Natalini (г. Перуджа, Италия), Р. Krasutsky (Миннесота, США), В.Е. Агабеков (Институт химии новых материалов НАН Республики Беларусь), И.Б. Абдрахманов, В.А. Докичев, М.С. Юнусов (Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа), А.Г. Дедов, В.Н. Кошелев (РГУНГ им. И.М. Губкина, Москва), У.М. Джемилев (Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа), Н.С. Зефиров, Э.А. Караханов (МГУ им. Ломоносова, Москва), С.С. Злотский, В.В. Зорин, У.Б. Имашев, Е.А. Кантор, Э.М. Мовсум-заде, А.М. Сыркин, Е.А. Удалова (УГНТУ), Ю.Н. Климочкин (СамГТУ), О.И. Койфман (ИГХТУ), Е.А. Рябенко (ФГУП «ИРЕА», Москва), С.Н. Хаджиев (ИНХС им. Топчиева РАН, Москва), Ю.К. Хекимов (Институт химии, Туркменистан), Р.Р. Чанышев (НИИ «Реактив» УГНТУ).

Открыл конференцию президент Академии наук РБ Р.Н. Бахтизин.

Программа конференции включала два заседания с пленарными и устными докладами, председателем на которых был член-корр. РАО Э.М. Мовсум-заде.

На первом заседании было заслушано 7 докладов. Проф. Э.А. Караханов рассказал о создании наноструктурированных катализаторов для процессов органического и нефтехимического синтеза. Доклад член-корр. РАН У.М. Джемилева был посвящен анализу современных проблем и перспектив развития науки в Республике Башкортостан. Член-корр. РАН А.Г. Дедов обосновал необходимость рационального использования легких углеводородов природного газа и создания в России производства продуктов нефтехимии из газового сырья. Проф. Н.В. Зык (МГУ им. Ломоносова, Москва) представил в своем докладе новые реагенты, используемые в реакциях нитрозирования-гетероциклизации. Доклад проф. В.Е. Агабекова был посвящен биополимерным микрои наноконтейнерам. В докладе проф. В.Ф. Третьякова (Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва) обсуждалось значение биоэтанола как альтернативного вида топлива в XXI веке. Член-корр. АН РБ С.С. Злотский (совместно с доц. С.Ю. Шавшуковой и Ф.Н. Латыповой (УГНТУ, Уфа)) рассказал об активной научной и педагогической деятельности академика АН РБ Д.Л. Рахманкулова в период его работы на кафедре общей химии Уфимского нефтяного института.

На втором заседании конференции были заслушаны устные доклады. Д.х.н. Р.М. Султанова (ИОХ УНЦ РАН, Уфа) представила данные о синтезе диметиловых эфиров 7-оксо-4,5,6,7-тетрагидропиразоло[1,5-с]пиримидин-2,3-дикарбоновой кислоты, обладающих широким спектром физиологической активности. Доклад к.х.н. О.В. Патрушевой (Дальневосточный Федеральный университет) был посвящен специфике использования интерактивных методов обучения при подготовке студентов химико-технологических направлений. Научный сотрудник Института химии новых материалов Д.А. Стрижаков (Минск) рассказал о способах каталитической гидроконверсии гудрона и его смесей с сосновыми опилками и полимерными отходами с целью переработки техногенных полимерных отходов различного происхождения и получения компонентов вторичного сырья для нефтехимии.

В материалы конференции включены тезисы 200 заочных докладов.

Мероприятие проведено при поддержке РФФИ (грант 14-03-20061).

С.С. Злотский, С.Ю. Шавшукова e-mail: nocturne@mail.ru

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 58 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2015

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)	
Левенец Т.В., Козьминых В.О., Козьминых Е.Н.	
Взаимодействие 3-арилгидразоно-2,4-диоксоалканоатов с <i>п</i> -толуидином	3
Шрейбер К.А., Мурашевич Б.В., Лебедь О.С.	
Синтез 1-(4-гидроксифенил)-3-(4-нитрофенил)-5-алкил-1,2,4-триазолов	7
Сунцов Ю.К., Горюнов В.А., Чуйков А.М.	
Температуры кипения и избыточные термодинамические функции растворов <i>н</i> -бутанол- <i>н</i> -алкил-2- метилпропаноаты	. 10
Ефремов А.М., Мурин Д.Б.	
Электрофизические параметры плазмы бинарных смесей HCl+Ar, He, H ₂ , O ₂ и Cl ₂	. 14
Абражеев Р.В., Грибанова М.В., Дубцова А.А., Макарова Д.А., Войткевич Е.В.	
Спектрофотометрическое исследование комплексообразования ионов церия и лантана с арсенатами,	
сульфатами, фосфатами и хлоридами с использованием конкурирующих реакций	. 18
Кутлугильдина Г.Г., Зиннатуллина Д.К., Зимин Ю.С.	
Кинетика расходования озона в реакции с поливиниловым спиртом	. 22
Есина З.Н., Корчуганова М.Р.	
Температура плавления и температура кипения органических компонентов	. 26
Сырлыбаева Р.Р., Гусейнова С.Н., Мовсум-заде Н.Ч., Мовсум-заде Э.М.	
Сравнительные характеристики физико-химических и термодинамических параметров неорганическ	ИХ
производных нитрилов	. 30
Федорова А.А.	
Термодинамика адсорбции I,I-электролитов из бинарных растворителей этанол – вода на границе раздела фаз раствор – воздух	. 33
Беспалов А.В., Буиклиский В.Д.	
Исследование процессов агрегации золей серебра, стабилизированных простым полиэфиром Лапрол 5003 в изопропаноле	. 38
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ	
(неорганических и органических веществ,	
теоретические основы)	
Кизалар А.Е. Килии П.С. Илиии А.П. Илиии А.А	
Киселев А.Е., Кудин Л.С., Ильин А.П., Ильин А.А. Исследование железооксидного катализатора $K_2O \cdot nFe_2O_3$. IV. Испарение K_2O с активированного	
катализатора	. 41
Свиридова Е.И., Плетнев М.Ю., Понтрягина А.В.	
Влияние адсорбционных слоев эфирофосфатов и эфирокарбоксилатов на электрохимическую	
коррозию стали в нейтральных средах	. 47
Калаева С.З., Макаров В.М., Яманина Н.С., Захарова И.Н., Соловьева А.Н., Мальцева М.С., Шипили А.М., Терзи М.Е.	
Влияние температуры электролита на соотношение лепидокрокита, гетита и магнетита при электрохимическом синтезе магнетита	. 51
Яштулов Н.А., Лебедева М.В., Зенченко В.О., Флил В.Р.	
Формирование электродных материалов с биметаллическими наночастицами платины и рутения на полимерных матрицах	. 54

Юсова А.А., Гусев И.В., Липатова И.М.

Исследование физико-механических и транспортных свойств смешанных гидрогелей на основе	
альгината натрия и высокометоксилированного пектина	58
Микулина А.И., Фролов В.В., Коротнева И.С., Туров Б.С., Полякова Е.А.	
Прививочная сополимеризация бутилакрилата с казеином в присутствии инициаторов различной природы	64
Кузьменко С.Н., Баштанник П.И., Кузьменко Н.Я., Игонина А.М., Евтушенко Я.И. Влияние природы титаналкоксисодержащего аппрета на свойства базальтопластиков на основе	
полипропилена	66
Бобков С.П., Полищук И.В.	
Моделирование процесса деформирования тел с использованием клеточных автоматов	72
Митрофанов А.В., Мизонов В.Е., Tannous K.	
Математическая модель эволюции состояния псевдоожиженного слоя при влагопереносе	75
Кантюков Р.А., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П., Гимранов Р.К., Попов А.Г., Рыженков И.В. Комплексный фрактально-текстурный анализ турбулентной структуры газовых потоков в конфузора сложных трубопроводов	ax 78

XXVIII Международная научно-техническая конференция «Химические реактивы, реагенты и процес	сы
малотоннажной химии. Реактив-2014»	85

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 58 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2015

CONTENTS

C H E M I S T R Y (inorganic, organic, analytical, physical, colloid and high-molecular compounds)

Levenets T.V., Kozminykh V.O., Kozminykh E.N.	
Reaction of 3-arylhydrazono-2,4-dioxoalkanoates with <i>p</i> -toluidine	3
Shreiyber K.A., Murashevich B.V., Lebed O.S.	-
Synthesis of 1-(4-hydroxyphenyl)-3-(4-hitrophenyl)-5-alkyl-1,2,4-triazoles	/
Suntsov Yu.K., Goryunov V.A., Chulykov A.M.	
panoate solutions	10
Efremov A.M., Murin D.B.	
Electro-physical properties of plasma in binary HCl+Ar, He, H ₂ , O ₂ and Cl ₂ gaseous mixtures	14
Abrazheev R.V., Gribanova M.V., Dubtsova A.A., Makarova D.A., Voiytkevich E.V.	
Spectrophotometric study of complexation of cerium and lanthanum ions with arsenates, sulfates,	
phosphates and chlorides using competing reactions	18
Kutlugildina G.G., Zinnatullina D.K., Zimin Yu.S.	
Kinetics of ozone consumption in reaction with polyvinyl alcohol	22
Esina Z.N., Korchuganova M.R.	26
Melting and boiling temperatures of organic components	
Syrlybaeva R.R., Guselynova S.N., Movsum-zade N.Ch., Movsum-zade E.M.	
derivatives of nitriles	30
Fedorova A.A.	
Thermodynamics of I,I–electrolytes adsorbtion from binary ethanol-water solvents at solution-air	
interface	33
Bespalov A.V., Buikliskiy V.D.	
Aggregation of silver sols stabilized by polyether Laprol 5003 in isopropanol solutions	38
CHEMICAL TECHNOLOGY	
(inorganic and organic substances.	
Theoretical fundamentals)	
Kiseley A.E., Kudin I. S. Ilvin A.P. Ilvin A.A.	
Study of iron oxide catalyst K_2O n Fe ₂ O_3 . IV. Vaporization of K_2O from activated catalyst	41
Sviridova E.L. Pletnev M.Yu., Pontrvagina A.V.	
Effect of etherphosphates and ethercarboxylates adsorption layers on steel electrochemical corrosion	
in neutral media	47
Kalaeva S.Z., Makarov V.M., Yamanina N.S., Zakharova I.N., Solovyova A.N., Maltseva M.S.,	
Shipilin A.M., Terzi M.E.	
Effect of electrolyte temperature on ratio of lepidocrocite, goethite, and magnetite at electrochemical	
synthesis of magnetite	51
Yashtulov N.A., Lebedeva M.V., Zenchenko V.O., Flid V.R.	
on polymer materiaes	51

Yusova A.A., Gusev I.V., Lipatova I.M.

XXVIII International Scientific-technical Conference "Chemical Agent, Reagents and Processes	
of Low-Tonnage Chemistry. Reagent 2014"	85

T 58 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2015

ABSTRACTS

T.V. LEVENETS, V.O. KOZMINYKH, E.N. KOZMINYKH REACTION OF 3-ARYLHYDRAZONO-2,4-DIOXOALKANOATES WITH p-TOLUIDINE

Reaction of 3-arylhydrazono-2,4-dioxoalkanoates with p-toluidine was studied. The structure peculiarities of synthesized compounds based on IR and NMR spectroscopy data are discussed. Key words: 3-arylhydrazono-2,4-dioxoalkanoates; p-toluidine, 3-arylhydrazono-2,4-dioxoalkanoic

acid 4-tolylamides, 1-(4-tolyl)-4-aryldiazo-3,5-dihydroxy-5-methyl-2,5-dihydropyrrol-2-ones

K.A. SHREIYBER, B.V. MURASHEVICH, O.S. LEBED SYNTHESIS OF 1- (4-HYDROXYPHENYL)-3- (4-NITROPHENYL)-5-ALKYL-1,2,4-TRIAZOLES

A new method for the synthesis of 1,2,4-triazole derivatives through the reaction of quinogenic hydrazonoilchlorides with monoalkylamine are proposed. This reaction proceeds under mild conditions and does not require the use of scarcely available reagents. The synthesized compounds are of considerable interest for the screening of new bioactive compounds. Probable chemistry of the reaction was considered.

Key words: quinonimines, triazenes, triazoles, cyclization

Yu.K. SUNTSOV, V.A. GORYUNOV, A.M. CHUIYKOV BOILING TEMPERATURES AND EXCESS THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF n-BUTANOL-n-ALKYL-2-METHYLPROPANOATE SOLUTIONS

The boiling temperatures were measured with the ebullioscopy method at different pressures for four binary systems. The composition of equilibrium vapor phases of systems was calculated on pressure isotherms of saturated vapor. On the basis of this data the excess thermodynamic functions of system solutions were calculated.

Key words: phase liquid-vapor equilibria, excess Gibbs energy, enthalpy, entropy, solutions, nbutanol, n-alkyl-2-methyl propanoates

A.M. EFREMOV, D.B. MURIN ELECTRO-PHYSICAL PROPERTIES OF PLASMA IN BINARY HCl+Ar, He, H₂, O₂ AND Cl₂ GASEOUS MIXTURES

The experimental investigation and the model-based analysis of the influence of initial composition of the binary HCl + Ar, He, H_2 , $O_2 \mu Cl_2$ gas mixtures on the steady-state plasma parameters and densities of charged species were carried out under the conditions of direct current glow discharge. The data on reduced electric field strengths, electron mean energies and electron densities were obtained. The formation and decay mechanisms for both electrons and ions were analyzed.

Key words: plasma, hydrogen chloride, rate coefficient, kinetics, concentration

R.V. ABRAZHEEV, M.V. GRIBANOVA, A.A. DUBTSOVA, D.A. MAKAROVA, E.V. VOIYTKEVICH SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF COMPLEXATION OF CERIUM AND LANTHANUM IONS WITH ARSENATES, SULFATES, PHOSPHATES AND CHLORIDES USING COMPETING REACTIONS

A set of mathematical equations to calculate the formation constants of colorless complexes is proposed on the data of spectrophotometric analysis. They are used the results of the spectrophotometric study of competing reactions between: 1) complexing agent and ligand, and 2) complexing agent and dye. The complexation constants of cerium and lanthanum with phosphates, arsenates, sulfates, and chlorides were determined.

Key words: formation constants, colorless complexes, spectrophotometric determination, competing reactions, cerium (III) and lanthanum ions, phosphates, arsenates, sulfates, chlorides

G.G. KUTLUGILDINA, D.K. ZINNATULLINA, Yu.S. ZIMIN KINETICS OF OZONE CONSUMPTION IN REACTION WITH POLYVINYL ALCOHOL

The kinetic regularities of polyvinyl alcohol oxidation were studied using the spectrophotometric method on consumption of ozone in a liquid phase (H₂O). It was shown that in reaction under study at the temperature of 6- 32° C ozone is consumed on the second order low. The reaction rate constants and activation parameters of reaction were determined.

Key words: polyvinyl alcohol, oxidation, ozone, kinetics, reaction activation parameters

Z.N. ESINA, M.R. KORCHUGANOVA

MELTING AND BOILING TEMPERATURES OF ORGANIC COMPONENTS

Models for calculation of the melting temperature and the boiling temperature of n-alkanes, carboxylic acids, n-alcohols and aldehyde were proposed. On the results of calculation of the melting and boiling temperatures the eutectic and azeotropic parameters of n-alcohol–hexane system were founded.

Key words: melting temperature, boiling temperature, organic compounds

R.R. SYRLYBAEVA, S.N. GUSEIYNOVA, N.Ch. MOVSUM-ZADE, E.M. MOVSUM-ZADE COMPARATIVE ANALYSIS OF PHYSICOCHEMICAL AND THERMODYNAMIC PARAMETERS OF NON-ORGANIC DERIVATIVES OF NITRILES

The work presents the calculations of thermodynamic parameters of complexes of previously obtained functionalized chlor-silicium organic nitriles with salts of transition metals. It was shown that in the set of $CoCl_2>CuCl_2>NiCl_2>ZnCl_2$, thermodynamic advantages of complexation reactions and stability of obtained coordinating compounds is decreased.

Key words: nitriles, organosilicon nitriles, silanes, DFT- calculations, transition metals complexes

A.A. FEDOROVA

THERMODYNAMICS OF I,I–ELECTROLYTES ADSORBTION FROM BINARY ETHANOL-WATER SOLVENTS AT SOLUTION-AIR INTERFACE

The adsorption isotherms of hydrogen, sodium and potassium chlorides from water and ethanol-water solvents were experimentally measured at 298 and 303K. Based on the proposed models of electrolyte ions adsorption the differential heats and entropies of adsorption were calculated. The values of thermodynamic characteristics of chlorides adsorption and structure of the surface layers were found to determine with features of cation solvation.

Key words: adsorption, isotherms, thermodynamics, heat, entropy, solvation

A.V. BESPALOV, V.D. BUIKLISKIY

AGGREGATION OF SILVER SOLS STABILIZED BY POLYETHER LAPROL 5003 IN ISOPROPANOL SOLUTIONS

The processes of electrolyte-induced and photostimulated aggregation of silver sols in isopropanol were investigated. It was shown that the stability of silver sols is caused by electrostatic repulsion between nanoparticles and polymeric depletion stabilization.

Key words: silver sols, nanoparticles, photostimulated aggregation, polyether, stabilization

A.E. KISELEV, L.S. KUDIN, A.P. ILYIN, A.A. ILYIN STUDY OF IRON OXIDE CATALYST K₂O·NFe₂O₃. IV. VAPORIZATION OF K₂O FROM ACTIVATED CATALYST

The results of vaporization study of the K_2O promoter as a component of iron oxide catalyst reduced by the thermal dissociation in vacuum up to catalytically active form $K_2O - mFe_3O_4$ (m = 0.67, 2, 4, 6 mol. fraction) are reported. It was shown that evaporation of the promoter occurs from the surface of activated catalyst in the form of atomic potassium. In the range of 800 - 1100 K the temperature dependences of potassium pressure and the enthalpies of vaporization of promoter for the samples of different composition were determined. The influence of synthesis conditions on the high-temperature behavior of the system, the active component Fe_3O_4 – promoter K_2O , was revealed.

Key words: mechanical activation, catalyst, promoter, vapor pressure, vaporization enthalpy, high temperature mass-spectrometry

E.I. SVIRIDOVA, M.Yu. PLETNEV, A.V. PONTRYAGINA EFFECT OF ETHERPHOSPHATES AND ETHERCARBOXYLATES ADSORPTION LAYERS ON STEEL ELECTROCHEMICAL CORROSION IN NEUTRAL MEDIA

The data on surfactants effect from series of ethercarboxylates and etherphosphates on low-carbon steel electrochemical corrosion in borate buffer neutral media by means of electrochemical and ellipsometric analysis methods are present. The results show that the additive of surfactants depresses corrosion of St3. The protection degree depends on its concentration and nature. Retardation of corrosion process is due to the inhibitor adsorption on the metal surface.

Key words: adsorption, surfactants, corrosion inhibitors, electrochemical corrosion, ellipsometry, etherphosphates

S.Z. KALAEVA, V.M. MAKAROV, N.S. YAMANINA, I.N. ZAKHAROVA, A.N. SOLOVYOVA, M.S. MALTSEVA, A.M. SHIPILIN, M.E. TERZI

EFFECT OF ELECTROLYTE TEMPERATURE ON RATIO OF LEPIDOCROCITE, GOETHITE, AND MAGNETITE AT ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF MAGNETITE

The given paper aims to study the temperature effect of the hydrogen chloride electrolyte on the percent ratio of forming lepidocrocite, goethite and magnetite and on achievement of maximal yield of last at the lowest temperature. Identification of the purity of the magnetite was carried out by Mossbauer and X-ray methods.

Key words: magnetite, Mossbauer and X-ray methods, electrochemical method, electrolyte

N.A. YASHTULOV, M.V. LEBEDEVA, V.O. ZENCHENKO, V.R. FLID FORMATION OF ELECTRODE MATERIALS WITH BIMETALLIC PLATINUM AND RUTHENIUM NANO-PARTICLES ON POLYMER MATRIXES

It was performed the formation of the electrode bimetallic nanocomposites on polymer matrixsubstrate. The sudy of the phase composition was carried out. The data of electronic microscopy and low-angle X-ray scattering were obtained.

Key words: bimetallic nano-particles, metal-polymer nanocomposites, low-angle X-ray scattering, electron microscopy

A.A. YUSOVA, I.V. GUSEV, I.M. LIPATOVA STUDY ON PHYSICAL-MECHANICAL AND DRUG DELIVERY PROPERTIES OF MIXED HYDROGELS BASED ON SODIUM ALGINATE AND HIGH METHOXYLATED PECTIN

The fluid and form-stable mixed hydrogels on the base of sodium alginate and high methoxylated pectin were obtained by the method of ionotropic jellification with calcium ions. The pronounced synergistic effect of the mixing in respect of structuring these systems was discovered. The influence of the composition of alginate-pectin hydrogels on their physical-mechanical properties and the rate of release of the incorporated drug by example dioxydine was studied.

Key words: sodium alginate, high methoxylated pectin, ionotropic jellification by calcium ions, hydrogel physical-mechanical properties

A.I. MIKULINA, V.V. FROLOV, I.S. KOROTNEVA, B.S. TUROV, E.A. POLYAKOVA GRAFT-COPOLYMERIZATIONOF OF BUTYL ACRYLATE AND CASEIN IN PRESENCE OF INITIATORS OF DIFFERENT NATURE

Aqueous dispersions of graft-copolymers based on butyl acrylate and casein were synthesized with the radical emulsion polymerization. The water soluble and slightly soluble initiators were used for initiation. The kinetic dependences of synthesis were studied. The dosage of activating group providing maximal yield of grafted polymer was established. The composition of obtained copolymers was determined by the Kjeldahl method on the amount of mineralized nitrogen. Tests of synthesized aqueous dispersions of co-polymers as adhesives for the different surfaces gave the positive effect.

Key words: butylacrylate, casein, initiator, graft-copolymer, elasticity, adhesion

S.N. KUZMENKO, P.I. BASHTANNIK, N.Ya. KUZMENKO, A.M. IGONINA, Ya.I. EVTUSHENKO INFLUENCE OF NATURE OF TITANALCOXY-CONTAINING SIZE ON PROPERTIES OF BASALT-PLASTICS BASED ON POLYPROPYLENE

In given study the generalization of experimental results on development of composite materials based on polypropylene filled with basalt fibers was carried out. [Butoxy][acrylateacyloxy]titanium, tris[(butoxy)-(acrylateacyloxy)titanate]borones were used as the sizes.

Key words: basaltplastics, dressing, [butoxy][acrylateacyloxy]titanium, tris[(butoxy)-(acrylateacyloxy)titanate]boron, adhesion strength, tensile strength, extrusion molding

S.P. BOBKOV, I.V. POLISHCHUK

MODELING PROCESS OF BODY DEFORMATION APPLYING CELL AUTOMATA

The paper is devoted to study of deformation of solid bodies using discrete dynamical models. The behavior of elastic and viscoelastic bodies under mechanical loads is considered. The influence of dissipative component on mechanical behavior of solid body at impact was shown.

Key words: mathematical simulation, discrete models, cellular automata, body deformation

A.V. MITROFANOV, V.E. MIZONOV, K. TANNOUS MATHEMATICAL MODEL OF FLUIDIZED BED STATE EVOLUTION AT MOISTURE TRANSFER

A cell mathematical model of evolution of the moisture content and heat distribution in particles in a fluidized bed was proposed. The model includes two parellel chains of cells for particles and gas with the intermutual influence of transition probabilities in homologic cells. Besides that, the homologic cells can exchange with heat and moisture at each time transition. Some results of numerical modeling the process are presented.

Key words: fluidized bed, state vector, transition probabilities matrix, particle settling velocity, heat transfer, mass transfer, moisture content

R.A. KANTYUKOV, O.B. BUTUSOV, V.P. MESHALKIN, R.K. GIMRANOV, A.G. POPOV, I.V. RYZHENKOV COMPREHENSIVE FRACTAL-TEXTURE ANALYSIS OF GAS FLOW TURBULENT STRUCTURE IN CONVERGENT TUBES OF COMPLEX PIPELINE

The cluster analysis of two-dimensional model gas flow in two-dimensional convergent tube based on estimation of fractal dimension and texture indices was carried out. Using computer experiments it was shown that in the wavelet spectrum of model shock wave gas flow there are percolation clusters stretching from one to another wall of the tube. These clusters might be the source of vibration instability of pipeline. Model was used for gas flow calculation in ethylene production pipe.

Key words: unsteady model two-dimensional gas flow, pipeline, mathematical modeling, convergent tube

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, отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены 14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (не более 4, ширина - 8,4 см) и рисунки (ширина – 8 см), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. Поля: верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения несоответствия между электронным и распечатанным вариантом, статья рассматриваться не будет (в случае нечначительных разногласий верным будет считаться электронная версия материала). Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian). (см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

ОБЯЗАТЕЛЬНО указание DOI для источников литературы.

- <u>Для журнальной статьи</u> должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01.
 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 (*nepebodumcя*). 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.

<u>Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией</u> <u>не рассматриваются и не возвращаются</u>

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: CTJ.isuct.ru