T 55 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2012

VI МЕЖДУНАРОДНЫЙ СИМПОЗИУМ ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ПЛАЗМОХИМИИ

5 – 9 сентября 2011 г. на базе Ивановского государственного химико-технологического университета работал VI Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии. Симпозиум был включен в программу мероприятий, приуроченных к Международному году химии.

Очередная встреча плазмохимиков продолжила традиции, начало которым было положено выдающимся ученым, основателем плазмохимии как научной дисциплины Львом Соломоновичем Полаком. В СССР Всесоюзные Симпозиумы по плазмохимии проводились в Москве (1971 г.), Риге (1975 г.), Звенигороде (1979 г.), Днепропетровске (1984 г.). В 1991 Симпозиум изменил название на «Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии» и первый из этой серии состоялся в Риге. С 1995 г. все последующие Симпозиумы (2002, 2005, 2008 и 2011 гг.) проводились на базе ИГХТУ.

В рамках Симпозиума традиционно организуется Школа по плазмохимии, где молодые участники имеют возможность не только представить и обсудить результаты своих исследований с известными учеными, но и прослушать лекции по актуальным проблемам плазмохимии.

В числе организаторов Симпозиума Министерство образования и науки Российской Федерации, Российская академия наук, ряд Научных советов РАН, Объединенное физическое общество РФ, Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ивановский государственный химико-технологический университет, Институт химии растворов РАН. Финансовая поддержка для проведения Симпозиума оказана Российской академией наук и Российским фондом фундаментальных исследований.

Симпозиум всегда собирает большое количество участников из исследовательских и конструкторских организаций разных стран. В работе настоящего Симпозиума приняло участие около 190 специалистов из академических институтов и вузов Москвы, Санкт-Петербурга, Иванова, Новосибирска, Ярославля, Самары, Томска, Екатеринбурга, Троицка, Черноголовки и ряда других городов. На Симпозиуме были представлены работы ученых из России, Украины, Беларуси, Казахстана, Чехии, Германии, Франции. Было заслушано 12 пленарных, 54 устных, 55 стендовых докладов.

Тематика Симпозиума охватывала широкий спектр вопросов, связанных с получением, экспериментальным исследованием и моделированием химически активной низкотемпературной плазмы, ее применением для получения новых химических продуктов и модифицирования поверхности материалов и изделий.

По мере развития плазмохимии тематика секций Симпозиума претерпевала изменения, и в сферу рассматриваемых проблем включались новые направления. Такими бурно развивающимися направлениями сегодня являются нанотехнологии и плазменная медицина. Роль плазмы в решении этих новых задач трудно переоценить. Например, если ранее медицинские приложения плазмы сводились к различным способам стерилизации инструментов и материалов, то сейчас использование открывает новые подходы к лечению различных трудноизлечимых заболеваний. Нужно заметить, что Россия была пионером исследований в этой области.

К началу Симпозиума был опубликован сборник трудов (VI Международный Симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии (3-9 сентября 2011 г., Иваново, Россия): сборник трудов. Ивановский гос. химико-технологический университет. Иваново. 2011. 430 с. ISBN 978-5-9616-1418-6) в том числе, и в виде электронного издания. С октября 2010 г действует сайт Симпозиума (http://www.isuct.ru/istapc/), на котором доступна подробная информация об этом научном мероприятии и тексты представленных докладов. На сайте размещены также труды предыдущих Симпозиумов по плазмохимии, начиная с 1991 г. Следующий Симпозиум решено провести в 2015 г.

В настоящем выпуске журнала «Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология» опубликованы статьи по материалам ряда пленарных и секционных докладов, представленных на VI Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии, которые позволят читателю составить представление о некоторых проблемах плазмохимии, ее возможностях и перспективах.

> Председатель оргкомитета Симпозиума, д.ф.-м.н. Ю.А. Лебедев (Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН), Ученый секретарь оргкомитета, д.ф.-м.н. В.А. Титов (Ивановский государственный химико-технологический университет)

T 55 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2012

УДК 533.93 : 537.523.5 : 537.533.75

В.А. Жовтянский

НЕРАВНОВЕСНОСТЬ ПЛОТНОЙ ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ ПЛАЗМЫ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ПЕРЕНОСОМ РЕЗОНАНСНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

(Институт газа Национальной академии наук Украины, г. Киев) e-mail: zhovt@ukr.net

Оценивается роль резонансного излучения плазмообразующих атомов в проблеме отклонения состояния плазмы от равновесного на примере стеночностабилизированной электрической дуги между плавящимися медными электродами в атмосфере. В отличие от общеизвестного учета потерь излучения вне дуги в рассмотрение включен перенос излучения в плазме. Результаты численного моделирования демонстрируют эффекты неравновесия между основным, метастабильным и резонансным энергетическими уровнями атомов меди. Обсуждается роль переноса излучения с точки зрения энергетической эффективности различных устройств, в качестве рабочего тела в которых применяется плазма электрической дуги.

Ключевые слова: плазменно-химические технологии, электрическая дуга, плотная плазма, перенос излучения, частичное локальное термическое равновесие

ВВЕДЕНИЕ

В современной плазмохимии выделилось направление, которое основывается на применении квазиравновесной электродуговой плазмы для нагревания реагентов в процессах конверсии углеродсодержащего сырья, модификации поверхности конструкционных изделий, переработки промышленных, бытовых и медицинских отходов [1].

Электродуговые генераторы в этих технологиях являются чаще всего высокотемпературными источниками тепловой энергии, однако не вызывает сомнений перспектива использования получаемой в них плазмы в качестве реагента. Целенаправленное использование эффектов неравновесности плазмы позволит оптимизировать работу таких генераторов или же уменьшить энергетическую цену производства заряженных частиц в плазменных технологиях. Так или иначе, учет эффектов неравновесности, обусловленных переносом излучения, является необходимым для адекватного моделирования свойств плазмы в электрических дугах.

Обнаружение и обоснование неравновесных свойств электродуговой плазмы атмосферного давления в связи с переносом излучения, о которых пойдет речь в настоящей работе, имеет довольно непростую и длительную историю. Еще в 80-х годах автор со своими сотрудниками в Киевском университете, пользуясь тем обстоятельством, что плазма дуги в парах меди является удобным объектом для количественной спектроскопии [2, 3], обнаружили следующее. Если в электрической дуге, свободно горящей в атмосфере между медными электродами, аккуратно измерить концентрацию электронов и температуру частиц, то проверочный тест на соответствие давления атмосферному согласно закону Дальтона в стандартном допущении равновесия плазмы дает результат, превышающий ожидаемый в разы. Тогда же мы на основе методов абсорбционной спектрометрии, используя лазер на парах меди, показали, что на периферии дуги и в ближней области вне ее канала имеет место значительное возрастание заселенности метастабильных уровней атома меди, соответствующих нижнему уровню резонансных спектральных линий [4]. Это позволило предположить, что в такой плазме имеет место отклонение от локального термического равновесия (ЛТР) за счет поглощения на периферии канала дуги, где температура относительно мала, резонансного излучения из высокотемпературной осевой зоны. В результате наблюдается частичное ЛТР (ЧЛТР), характеризуемое перезаселенностью резонансного уровня атома меди [5]. Его спецификой является качественно иной характер по отношению к общеизвестной неравновесности в слаботочной газоразрядной плазме, где за счет ухода излучения резонансный уровень плазмообразующих атомов оказывается недозаселенным. Следует подчеркнуть, что получение этих результатов стало возможным благодаря применению разработанного нами скоростного томографического спектрометра с высоким спектральным разрешением [6], позволяющего постоянно контролировать радиальную структуру дуги. В те годы основная проблема при создании таких спектрометров состояла в обеспечении скоростной регистрации распределения излучения на выходе спектрального прибора, совмещенного с интерферометром Фабри-Перо. Тогда она решалась с помощью диссектора – быстродействующего аналога передающей телевизионной трубки. В настоящее время автор применяет для этих целей матричные детекторы изображения фирмы Натаmatsu (Япония). Последовательное развитие предложенного способа реализации томографических измерений позволяет распространить его и на абсорбционную спектрометрию, в том числе в быстропротекающих процессах [7].

Несколько ранее аналогичный по составу плазмы объект – стабилизированная стенкой дуга между испаряемыми электродами - исследовался двумя группами французских исследователей [8, 9]. Наблюдая внешне подобный эффект возрастания содержания паров металла на периферии дуги, они объяснили его разделением в процессе диффузии компонент плазмообразующей смеси (в англоязычной литературе - «demixing»). Оно может быть обусловлено градиентом парциального давления компонент, концентрирующим химические элементы с более высокими энергиями ионизации в высокотемпературных областях плазмы или следствием возникновения сил трения и температурной диффузии, концентрирующих более легкие химические элементы в высокотемпературных областях [10]. Разделение может существенно влиять на состав плазмы, изменяя концентрацию данного элемента в некоторых случаях более чем в три раза.

Дальнейший анализ литературы показал, что и ранее наблюдались отдельные эффекты отклонения от ЛТР вследствие переноса излучения [11, 12], однако они не получили систематического развития. Последнее объективно обусловлено тем, что свободно поддерживаемая между электродами в атмосфере дуга – крайне неудобный для моделирования объект, поскольку в простых моделях тепломассопереноса невозможно обеспечить отвод от нее «на бесконечность» тепловых или диффузионных потоков [13, 14]. Поэтому при моделировании приходится учитывать эффекты конвекции, специального обдува или так называемой стабилизирующей стенки – то есть не характерные для собственно дуги. Даже короткая дуга в эллиптической модели, которая хорошо ее описывает, не может в рамках равновесного допущения отвести тепло, выделяемое в ее канале при значительных разрядных токах [13]. Вплотную подошли к решению проблемы моделирования переноса излучения и его влияния на термодинамическое состояние плазмы в работах школы физики плазмы Л.М. Бибермана. В условиях весьма ограниченных возможностей вычислительной техники того периода представителями этой школы разработаны весьма эффективные методы приближенных вычислений процессов переноса излучения [15]. К сожалению, эти методы не обеспечивают достаточной точности в областях значительных градиентов параметров плазмы на ее границе, т.е. там, где следует ожидать максимального проявления исследуемых в этой работе эффектов. В настоящее время активные исследования в этом направлении развивают представители школы физики плазмы Санкт-Петербургского государственного университета [16]. В частности, ими развиты методы исследований применительно к двумерной геометрии излучающих объектов.

Значительный пласт исследований, связанных с переносом излучения в плазме представлен в работах 70-х гг. прошлого века в связи с проблемой теплообмена в каналах электрических дуг [17]. Однако в них не рассматривалось влияние излучения на кинетику переходов между энергетическими уровнями плазмообразующих атомов.

Тем не менее, возвращаясь к проблеме «demixing», – предположение о его важной роли не может быть отвергнуто априори. Поэтому далее мы с привлечением специалиста мирового уровня – австралийского ученого Э.Б. Мэрфи [10] провели детальное моделирование диффузионных процессов в плазме электрической дуги между медными электродами и показали, что этот эффект не является существенным [18, 19].

Предварительные оценки показывают, что эффект переноса излучения в дуге может иметь также важное практическое значение. Действительно, дуга позволяет пропускать значительные токи в атмосфере газа или парах металлов при относительно небольших напряжениях или, соответственно, потерях мощности. Дуги «обязаны» этим преимуществом оптимальному сочетанию свойств плазмы, образующей токопроводящий канал [3, 14]. Перезаселение резонансного уровня обусловливает, в конечном итоге, возрастание концентрации электронов на периферии канала. Вследствие этого канал дуги как бы дополнительно «просветляется» с точки зрения возможности пропускания электрического тока. Роль этого эффекта мы оценили ранее на основе простой модели дуги, в которой резонансный уровень во всей области ее существования заселен с температурой T_0 , свойственной осевой области, а заселенность всех вышележащих уровней соответствует местному значению температуры T(r). Исходя из этого, нами было показано, что уменьшение электрического сопротивления канала соответствует снижению почти на 25% мощности, выделяемой в канале дуги [20]. Учитывая, что единичные мощности плазменного оборудования, применяемого в технологических процессах, достигают $10^5 - 10^7$ Вт, это является существенным резервом повышения его эффективности и экономии энергоресурсов.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Моделируются физические процессы поддержания плазмы в атмосферных электрических дугах между медными испаряемыми электродами - как стабилизированных стенкой [8, 9], так и, частично, свободно горящих [1]. В последнем случае получаемые результаты являются более оценочными (особенно на периферии дуги), т. к. для решения тепловой задачи мы искусственно вводим некую охлаждающую квазистенку так, чтобы радиус разрядного канала дуги соответствовал наблюдаемому в эксперименте [14]. Известно, что свойства такой плазмы определяются ее легкоионизуемой компонентой – парами меди. Их содержание $x_{Cu} = N_{Cu}/(N_{Cu} + N_A)$, как правило, не выходит за пределы 0,01% - 1% (здесь N_{Cu} и N_A концентрации атомов меди и частиц воздуха, соответственно). Частицы воздуха представляют собой практически инертную компоненту в такой дуге.

Нарушение ЛТР вызывается совокупностью процессов переноса. При учете переноса излучения возникают серьезные трудности, связанные с тем, что длина свободного пробега фотона резко зависит от частоты. Поэтому наблюдается взаимное влияние далеко расположенных элементарных объемов плазмы, температуры которых могут существенно отличаться. В этих условиях диффузионное приближение и дифференциальные соотношения неприменимы [15]; учет переноса излучения требует интегрирования по всему объему, занимаемому плазмой. Поскольку температура дуги неоднородна, появляются качественно новые эффекты – излучение, пришедшее из горячих областей в более холодные, может не только локально компенсировать потери излучения, но и вызвать противоположный эффект – превышение концентрации возбужденных атомов над равновесными концентрациями.

Сложнее всего выполнить условия поддержания ЛТР для резонансных переходов плазмообразующих частиц [15]. Это обусловливает распространенность двухуровневой модели атома с двумя энергетическими состояниями – основным 1 и возбужденным 2. В ней для заселенности последнего $n_2(r)$ справедливо соотношение

$$n_{2}(r)(A_{21} + \omega_{21}) - \int_{V} n_{2}(r')A_{21}K(r'-r')dr' - n_{1}(r)\omega_{12} = 0,(1)$$

где n – концентрация атомов в состояниях 1 и 2, соответственно, ω – частота столкновительных процессов возбуждения и дезактивации атома между этими состояниями, A_{21} – вероятность радиационного перехода. Интегральный член учитывает радиационный перенос возбуждения, а ядро K(/r - r'|) представляет собой вероятность того, что фотон, испущенный из точки r' в пределах контура излучения линии, соответствующей спектральному переходу между состояниями 2 и 1, поглотится в объеме, заданном r [15]:

$$K(\rho) = -\frac{1}{4\pi\rho^2} \frac{d f(\rho)}{d\rho}, \ \rho \equiv |r - r'|.$$

Здесь $f(\rho)$ – вероятность прохождения фотонами расстояния ρ без поглощения и рассеяния:

$$f(\rho) = \left[\varepsilon_{v} \exp(-k_{v} \rho) dv \right],$$

где ε_v – нормированное на единицу распределение по частотам фотонов, определяемое контуром спектральной линии, k_v – спектральный коэффициент поглощения. В окончательном варианте ядро под знаком интеграла в (1) можно представить в таком виде

$$K(r',r) = \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{\infty} \frac{k_{\nu}(r')\varepsilon_{\nu}(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|^{2}} \exp[-\int_{\vec{r}}^{\vec{r}'} k_{\nu}(\vec{r}'')d\vec{l}]d\nu.$$
 (2)

В таблице представлен перечень спектральных линий атома меди, излучаемых с резонансных уровней $E_u = 3,79$ и 3,82 эВ, по отношению к которым изучается роль эффектов переноса излучения. Часть этих линий в качестве нижнего уровня спектрального перехода имеет основной (невозбужденный) уровень, часть - метастабильные уровни $E_l = 1,39$ и 1,64 эВ. В таблице представлены также статистические веса уровней g (индексы и и l обозначают верхний (upper) и нижний (lower) уровни перехода, соответственно), силы осциллятора f (которые пропорциональны вероятностям перехода) согласно [21], а также параметры штарковского уширения $\Delta \lambda_s^*$, соответствующие концентрации заряженных частиц $n_i =$ $n_e = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ [22]. Они необходимы для адекватного учета эффектов излучения спектральных линий и их поглощения [15]. Уширение спектральных линий 324,7 и 327,3 нм определяется эффектом Допплера. Учитывались также естественное и столкновительное расширение спектральных линий, а результирующее уширение представляется контуром Фойхта [23]. Более детально вопросы учета переноса излучения представлены в нашей недавней работе [24].

Таблица

Резонансные спектр	ральные линии	атома	меди	и их
спектроск	опические пара	аметрь	I	
Table. Resonance s	pectral lines of c	opper a	atom a	nd
their spe	ctroscopy paran	neters		

Линия.					*	0
НМ	Е _и , эВ	g_u	<i>Е</i> _{<i>u</i>} , эВ	g_l	$\Delta \lambda_{s}$, нм	f
324,7	3,82	4	0	2		0,430
510,5	3,82	4	1,39	6	0,021	0,0051
570,0	3,82	4	1,64	4	0,026	0,0011
327,3	3,79	2	0	2		0,220
578,2	3,79	2	1,64	4	0,027	0,0042
	17	2				

*при $n_e = 10^{17}$ см⁻³

Исходная система уравнений для трехуровневой модели атома в квазистатическом приближении с учетом расщепления резонансного и метастабильного уровней имеет следующий вид последовательно для резонансных – верхнего и нижнего – и для метастабильных (в том же порядке) уровней:

 $-n_{r}^{u} \bigoplus_{rg}^{u} + \omega_{rm}^{ul} + \omega_{rm}^{ul} \stackrel{1}{\rightarrow} n_{g} \omega_{gr}^{u} + n_{m}^{l} \omega_{mr}^{lu} + n_{m}^{u} \omega_{mr}^{uu} + R_{rg}^{u} + R_{rm}^{ul} + R_{rm}^{uu} = 0, (3a)$ $-n_{r}^{l} \bigoplus_{rg}^{l} + \omega_{rm}^{lu} + \omega_{rm}^{ll} \stackrel{1}{\rightarrow} n_{g} \omega_{gr}^{l} + n_{m}^{u} \omega_{mr}^{ul} + n_{m}^{l} \omega_{mr}^{ll} + R_{rg}^{l} + R_{rm}^{lu} = 0, (36)$ $n_{r}^{u} \omega_{rm}^{uu} + n_{r}^{l} \omega_{rm}^{lu} - n_{m}^{u} \bigoplus_{mr}^{uu} + \omega_{mr}^{ul} + \omega_{mg}^{l} \stackrel{1}{\rightarrow} n_{g} \omega_{gm}^{u} - R_{rm}^{uu} - R_{rm}^{lu} = 0, (4a)$ $n_{r}^{u} \omega_{rm}^{ul} + n_{r}^{l} \omega_{rm}^{ll} - n_{m}^{l} \bigoplus_{mr}^{lu} + \omega_{mr}^{l} + \omega_{mg}^{l} \stackrel{1}{\rightarrow} n_{g} \omega_{gm}^{l} - R_{rm}^{ul} = 0. \quad (46)$

Здесь введены отдельные обозначения слагаемых, связанных с излучением, имеющие, например, такой вид для спектральной линии, излучаемой с верхнего из резонансных уровней на основной:

$$R_{rg}^{u} = A_{rg}^{u} \left(n_{r}^{u} - I_{rg}^{u} \right), \tag{5}$$

где I_{rg}^{u} представляет интегральный член:

$$I_{rg}^{u} = \int_{V} n_{r}^{u}(r') K_{rg}^{u} \langle \!\!\!\langle \!\!\!\langle r, r' \rangle \!\!\!\!\rangle dr' \, \cdot \tag{6}$$

В этих уравнениях нижние индексы g, m, r – соответствуют основному (ground), метастабильному и резонансному уровням, а верхние u, l – верхнему и нижнему подуровням для метастабильных и резонансных уровней. В них учтено, что в соответствии с принципом детального равновесия скорости переходов в пределах равновесных между собой резонансных и метастабильных подуровней являются взаимно скомпенсированными:

$$n_u^0 \omega_{ul} = n_l^0 \omega_{lu} \,. \tag{7}$$

Здесь верхний индекс (0) соответствует состоянию равновесия; частота ω_{lu} актов возбуждения составляет

$$\omega_{lu} = n_e q_{lu} \left(kT/m_e \right)^{1/2} \exp(-\Delta E_{lu}/kT), \qquad (8)$$

где q_{lu} – эффективное сечение возбуждения, k – постоянная Больцмана, T – температура, m_e – масса электрона. Процесс возможен, если кинетическая энергия электрона превышает энергию возбуждения ΔE_{lu} . Из соотношения (7) находится выражение для частоты процессов дезактивации $\omega_{ul}(T)$ верхних уровней произвольных переходов $u \rightarrow l$

$$\omega_{ul} = (n_l^0 / n_u^0) \omega_{lu}, \qquad (9)$$

причем оно остается справедливым вне зависимости от условий равновесия; в последнем случае в этом уравнении фигурируют фактические (неравновесные) заселенности уровней.

В докладе автора, представленном на VI Международном симпозиуме по теоретической и прикладной плазмохимии [25], двухуровневая модель (1) была последовательно применена к столкновительно-излучательным переходам между основным, одним метастабильным и одним резонансным уровнями (т.е. был включен в рассмотрение третий уровень). Это, в конечном итоге, позволило проиллюстрировать эффект неравновесного заселения на примере переноса и потерь излучения для резонансных линий на основной и метастабильный уровни - 327,3 и 510,5 нм. Однако, строго говоря, при этом вне внимания остается влияние других линий, представленных в таблице, верхние и нижние уровни спектральных переходов которых близки к рассмотренным. Они также должны влиять на конечный результат. Это следует из того обстоятельства, что разность энергий между двумя метастабильными уровнями составляет всего 0,25 эВ, а между двумя резонансными – и вовсе 0,03 эВ. Следовательно, в плазме электрической дуги при фактических температурах выше 0,5 эВ присутствует достаточно электронов для обеспечения столкновительных процессов между этими уровнями, а значит имеет место активный энергообмен между ними и, соответственно, термическое равновесие.

Для устранения этого недостатка в настоящей работе объединяются близко лежащие между собой уровни; такому уровню приписываются следующие статистический вес и средняя энергия [15]:

$$g = \Sigma g_{j}, \ E = \Sigma g_{j} E_{j} / \Sigma g_{j}. \tag{10}$$

В такой постановке конечный результат будет отражать совместное влияние переноса всех резонансных спектральных линий. Следует, однако, иметь в виду, что это объединение и, соответственно, усреднение распространяется только на столкновительные процессы. Излучение линий, как и их перенос, рассматривается строго индивидуально для соответствующих пар энергетических уровней; здесь упрощение связано только с единственным значением заселенности верхнего излучающего уровня n_r под интегралом I в каждом из интегральных членов R в уравнениях (3) – (4).

Вводя заселенности объединенных уровней n_r и n_m , а также соответствующие им частоты столкновительных процессов возбуждения и дезактивации этих состояний, получим систему уравнений, приближенно описывающую кинетику процессов между всеми группами уровней:

$$-n_{r} \ \ \omega_{rg} + \omega_{rm} + n_{g} \omega_{gr} + n_{m} \omega_{mr} + \frac{g_{r}^{u}}{g_{r}} (R_{rg}^{u} + R_{rm}^{ul} + R_{rm}^{uu}) + \frac{g_{r}^{l}}{g_{r}} (R_{rg}^{l} + R_{rm}^{iu}) = 0 , \quad (11)$$

$$n_{r}\omega_{rm} - n_{m} \Phi_{mr} + \omega_{mg} + n_{g}\omega_{gm} - \frac{g_{m}^{u}}{g_{m}} (R_{rm}^{uu} + R_{rm}^{lu}) - \frac{g_{m}^{l}}{g_{m}} R_{rm}^{ul} = 0^{.(12)}$$

Здесь учтено, что излучательные процессы относятся не ко всей совокупности объединенных уровней, а только к их части: об этом – на примере группы резонансных уровней (уравнение (11)) – свидетельствуют отношения статистических весов отдельных подуровней g_r^u и g_r^l к суммарному статистическому весу объединенного уровня $g_r = g_r^u + g_r^l$.

Систему уравнений (11), (12) дополняет уравнение Дальтона для парциального давления паров меди:

$$kT[n_g + n_m + n_r + n_i(1 + x_{Cu})] = x_{Cu}p, \quad (13)$$

где p – давление в канале дуги. В такой форме оно имеет приближенный характер, т. к. не учитывает заселенность энергетических уровней выше резонансного. При записи парциального давления меди в правой части (13) учтено, что источником зарядов являются только атомы меди.

Концентрация заряженных частиц $n_i = n_e$ находится из уравнения Саха-Больцмана по отношению к заселенности резонансного уровня:

$$n_{e}^{2} = n_{r} \frac{2\Sigma_{i}}{g_{r}^{u} + g_{r}^{l}} \left(\frac{2\pi m_{e}kT}{h^{2}}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\varphi_{i} - E_{r}}{kT}\right), \quad (14)$$

где \sum_{i} – статистическая сумма иона, $E_r = (E_r^u g_r^u +$

 $+ E_r^l g_r^l)/(g_r^u + g_r^l)$ – потенциал возбуждения объединенного резонансного уровня, φ_i – потенциал ионизации атома меди, h – постоянная Планка. Таким образом, считается, что резонансный уровень находится в равновесии с вышележащими энергетическими уровнями и континуумом электронов.

Уравнение баланса энергии Эленбааса – Геллера позволяет определить распределение температуры в канале и вне дуги:

$$\frac{1}{r^{\nu}}\frac{d}{dr}\left(r^{\nu}\frac{dS}{dr}\right) + \sigma E^{2} = 0, \ S = \int_{0}^{T} \lambda(T)dT.$$
(15)

Здесь $\nu = 1$, 2 соответствует цилиндрической или сферической геометрии задачи, r – радиальная координата, S(T) – тепловой потенциал, E – электрическое поле, $\sigma(T)$ и $\lambda(T)$ – коэффициенты электро- и теплопроводности. Граничными условиями являются:

 $dS/dr (r=0) = 0; S(r = r_w) = S_w,$ (16) где S_w характеризует температуру T_w вышеупомянутой квазистенки.

Проблема этой стенки является достаточно фундаментальной в физике электрической дуги. Действительно, в простом случае разряда цилиндрической формы ($\nu = 1$) невозможно получить решение уравнения (15) в системе "плазма - окружающий газ" при следующей замене второго из граничных условий (16):

$$S\Big|_{r=\infty} = S_{\infty},$$

где S_{∞} характеризует температуру невозмущенного электрической дугой газа. Причина заключается в том, что отведение потока тепла из центральных зон электрической дуги на ее периферию не может быть обеспечено в условиях незначительного градиента температуры. Действительно, тепловой поток через произвольное концентрическое сечение за пределами дуги на расстоянии r от ее оси по определению составляет:

$$q = -2\pi v r^{\nu} \lambda \langle T / dr \rangle = -2\pi v r^{\nu} \langle S / dr \rangle.$$

Интегрируя выражение для потока в цилиндрической геометрии в области от радиуса дуги r_a , в пределах которого сосредоточено тепловыделение, до некоторого $R > r_a$, получим величину тепловой энергии, отводимой от дуги:

$$Q = 2\pi \left[S(r_a) - S(r) \right] / \ln(R/r_a).$$

Отсюда следует, что $Q \to 0$ при $R \to \infty$, то есть величина теплового потока, который может быть отведен теплопроводностью от открытой дуги цилиндрической формы, логарифмически спадает к нулю. Аналогичная особенность характеризует процессы диффузии частиц.

Эта проблема принципиально отсутствует в случае сферической геометрии (v = 2 в уравнении (15)): здесь градиенты на любом расстоянии от источника достаточные, чтобы обеспечить соответствующие транспортные процессы благодаря влиянию геометрического фактора. Однако, строго говоря, сферическая дуга не реализуется.

Вследствие этих обстоятельств открытая электрическая дуга может существовать обычно в виде достаточно короткой дуги, длина которой лишь в несколько раз превышает ее диаметр. Проблема отведения тепла разрешается при этом самосогласованно с учетом геометрического фактора: дуга принимает форму эллипсоида вращения, что приближает ее геометрию к сферической, облегчая тем самым теплоотвод [13, 14]. В этом аспекте цилиндрическая и сферическая модели могут рассматриваться как предельные случаи существования реальных электрических дуг.

Электро- и теплопроводность медно-азотной смеси аппроксимируются соотношениями, согласно [26]:

$$\sigma = \sigma_0 S^{n_\sigma}, \quad \lambda = \lambda_w \P/T_w \mathcal{I}$$

При $x_{Cu} = 1\%$ коэффициенты аппроксимации равны: $\sigma_0 = 5.9 \cdot 10^{-8}$ (Вт·м)^{*k*} (Ом·м), $n_{\sigma} = 17/7$, $n_{\lambda} = 5/2, \lambda_w = 0,066$ Вт/(м·К) при $T_w = 1000$ К.

Ранее решение задачи (15), (16) было получено нами в предположении ЛТР [20]; оно используется здесь в качестве начального приближения для решения уравнений (11) – (14).

МЕТОДИКА РАСЧЕТА

Решение аналогичной системы уравнений при постановке подобной задачи в критериальном варианте представлено нами в публикации [24]. Основную трудность представляет расчет интегральных членов (6). Для нахождения их численного значения удобно перейти к локальной сферической системе координат, связанной с точкой наблюдения r. Тогда для интеграла I в (6) получим следующее выражение

$$I = \frac{1}{4\pi} \int_{0}^{\infty} \iiint_{V} n_{r}(r') \frac{k_{\nu}(r')\varepsilon_{\nu}(r')}{\left|\vec{r} - \vec{r}'\right|^{2}} \exp[-\int_{\vec{r}}^{\vec{r}'} k_{\nu}(\vec{r}'')d\vec{l}] dV'd\nu =$$

= $\frac{1}{4\pi} \int_{0}^{\infty} \int_{0}^{2\pi\pi} \int_{0}^{R(\phi)} n_{r}(r') \frac{k_{\nu}(\rho)\varepsilon_{\nu}(\rho)}{\rho^{2}} \exp[-\int_{0}^{\rho} k_{\nu}(t)dt] \rho^{2} \sin(\theta) d\rho d\theta d\phi d\nu'(17)$

где $\rho = |r - r'|, 0 \le \rho < \infty$.

Исходя из симметрии задачи, сделав замену $\omega = (\nu - \nu_0) / \Delta \nu(r)$ и расширив при этом пределы интегрирования по частоте, после замены переменных интегрирования получим

$$I = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{0}^{\pi\pi/2} \int_{0}^{R(\varphi)} \int_{0}^{R(\varphi)} n_r(\rho) k_v(\rho) \exp\left[-\int_{0}^{\rho} k_v(t) dt\right] \sin(\theta) d\rho d\theta d\phi d\omega$$
(18)

Сделав последовательно замены переменных $\rho = \rho'/\sin(\theta)$, $\rho' = \rho''/\sin(\theta)$, приведем выражение (18) к следующему виду

$$I = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty0}^{\infty} \int_{0}^{\pi\pi/2} \int_{0}^{r_0(\phi)} \int_{0}^{r_0(\rho)} k_v(\rho) \varepsilon_v(\rho) \frac{\exp[-\int_{0}^{r_0} k_v(t) dt / \sin^2(\theta)]}{\sin(\theta)} d\rho'' d\theta d\phi d\omega, (19)$$

где $r_0(\phi)$ находится из выражения $R^2 = r^2 + r_0^2(\phi)$ – $-2rr_0(\phi)\cos(\pi-\phi)$, R - радиус дуги. По сути, $r_0(\phi)$ есть проекция на полярную плоскость ($\theta = \pi/2$) радиуса вектора, который выходит из точки r и пробегает внутреннюю поверхность цилиндра. Учитывая интегральное представление функции Бесселя третьего рода мнимого аргумента (функции Макдональда)

$$\int_{0}^{\pi/2} \frac{\exp[-z/\sin^{2}(\theta)]}{\sin(\theta)} d\theta = \frac{1}{2} \exp\left(-\frac{z}{2}\right) K_{0}\left(\frac{z}{2}\right),$$

окончательно получим:

$$I = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{0}^{\pi_{0}(\phi)} n_{r}(\rho) k_{\nu}(\rho) \varepsilon_{\nu}(\rho) \exp\left(-\frac{Z}{2}\right) K_{0}\left(\frac{Z}{2}\right) d\rho'' d\phi d\omega, (20)$$

ГДе
$$Z = \int_{0}^{\rho'} k_{\nu}(t) dt \cdot (21)$$

(21)

где

+

Учитывая неограниченность функции Макдональда в окрестности нуля, используем ее асимптотическое представление

$$K_0(t) \approx -\ln\left(\frac{t}{2}\right) - \frac{\gamma}{2}, \quad (0,1) \ni t,$$

где γ – постоянная Эйлера, и запишем вспомогательное соотношение для внутреннего интеграла в (20)

$$J = \int_{0}^{r_0(\phi)} n_r(\rho) k_v(\rho) \varepsilon_v(\rho) \exp\left(-\frac{Z}{2}\right) \left(K_0\left(\frac{Z}{2}\right) + \frac{\gamma}{2} + \ln\left(-\frac{Z}{4}\right)\right) d\rho'' \cdot (22)$$

Интеграл (22) является ограниченным в окрестности нуля - предел подынтегрального выражения стремится к нулю при Z→0. Учитывая тот факт, что интегрирование контурного интеграла в (21) осуществляется вдоль луча, соединяющего точки r и r' и совпадающего с направлением интегрирования по р", перейдем в выражении (22) к интегрированию по переменной Z

$$J = \int_{0}^{Z_{R}} n_{r}(\rho) \varepsilon_{v}(\rho) \exp\left(-\frac{Z}{2}\right) \left(K_{0}\left(\frac{Z}{2}\right) + \frac{\gamma}{2} + \ln\left(-\frac{Z}{4}\right)\right) dZ, (23)$$

Figs: $Z_{R} = \int_{0}^{r_{0}(\phi)} k_{v}(t) dt$.

При достаточно мелкой разбивке по переменной интегрирования применение интегральной теоремы о среднем для функций, зависящих от р. r и r' не приведет к существенному искажению результатов:

$$J_{k} \approx \varepsilon_{v}(\rho_{k})n_{r}(\rho_{k})\int_{Z_{k-1}0}^{Z_{k}} \exp\left(-\frac{Z}{2}\right) \left(K_{0}\left(\frac{Z}{2}\right) + \frac{\gamma}{2} + \ln\left(-\frac{Z}{4}\right)\right) dZ, (24)$$

где через $\varepsilon_k(t)$ обозначены значения соответствующей величины в некоторой средней точке отрезка $[t_{k-1}, t_k]$. Интеграл в (24) выражается через трансцендентные функции

$$I_{1} = \int_{Z_{k-1}0}^{Z_{k}} \exp\left(-\frac{Z}{2}\right) \left(\frac{\gamma}{2} + \ln\left(-\frac{Z}{4}\right)\right) dZ =$$
$$= -2\exp\left(-\frac{Z_{k}}{2}\right) \left(\gamma - \exp\left(\frac{Z_{k}}{2}\right) Ei\left(-\frac{Z_{k}}{2}\right) + \ln\left(\frac{Z_{k}}{4}\right)\right) +$$
$$2\exp\left(-\frac{Z_{k-1}}{2}\right) \left(\gamma - \exp\left(\frac{Z_{k-1}}{2}\right) Ei\left(-\frac{Z_{k-1}}{2}\right) + \ln\left(\frac{Z_{k-1}}{4}\right)\right), (25)$$

где $Ei(z) = -\int_{-}^{\infty} \frac{\exp(-t)}{t} dt$ – интегральная экспонента.

Тогда внутренний интеграл в (20) запишется в следующем виде

$$I \approx \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty0}^{\infty\pi} \sum_{k} n_r(\rho_k) \varepsilon_v(\rho_k) \left(\int_{Z_{k-1}0}^{Z_k} \exp\left(-\frac{Z}{2}\right) \left(K_0\left(\frac{Z}{2}\right) + \frac{\gamma}{2} + \ln\left(-\frac{Z}{4}\right) \right) dZ - I_1 \right) d\varphi d\omega , (26)$$

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012 том 55 вып. 4

где I_1 определяется из выражения (25), k = 0, ..., N, $Z_N = Z_R$. Все слагаемые в выражении (25) ограничены в нуле, поэтому последний интегрируется с достаточно высокой точностью на "редких сетках". Как показал специальный численный эксперимент, для постоянной по радиусу температуры результат интегрирования по предложенной полуаналитической схеме совпадает с табулированными значениями интеграла от $K_0 \triangleleft 2$ до шестого знака после запятой. Интегрирование (25) по приведенному радиусу, полярному углу и приведенной частоте осуществлялось методом трапеций.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исходная система решается методом Ньютона. При этом интегральная часть находится методом последовательных приближений, где в подынтегральном выражении применяются полученные на предыдущем шаге радиальные профили искомых функций [19]. Результаты численного решения применительно к модели стабилизированной стенками радиуса $r_w = 3$ мм электрической дуги в парах меди в атмосфере азота при разрядном токе 30 А представлены на рисунке.

Полученные результаты наглядно иллюстрируют обсуждавшийся выше эффект возрастания на периферии дуги заселенности резонансного уровня атома меди вследствие переноса резонансного излучения. Результирующим эффектом этой неравновесности является "просветление" плазмы по отношению к сопротивлению протеканию разрядного тока в канале дуги.

Следует подчеркнуть, что представленные на рисунке результаты характеризуют обычный, «рядовой», режим экспериментальных исследований плазмы свободногорящей электрической дуги между медными электродами. При этом не проводилась оптимизация параметров дуги с точки зрения демонстрации максимального проявления обсуждаемого эффекта. Дело в том, что автор рассматривает полученный результат как промежуточный, однако строго иллюстрирующий факт влияния переноса излучения на состояние плазмы в такой дуге. Дальнейшая конкретизация полученных результатов предполагает проведение более строгого учета процессов в пристеночной области дуги для стеночностабилизированных дуг и учета двумерного характера задачи применительно к моделированию свободногорящих дуг. Такие исследования в настоящее время проводятся и предположительно будут направлены в печать на протяжении текущего года.

В заключение автор выражает признательность д.ф.-м.н. Д.И. Словецкому за предоставленные материалы и к. ф.-м. н. Ю.И. Лелюху за проведение численных расчетов.



Рис. Радиальное распределение температуры (а), концентрации электронов (б), заселенностей резонансного (в) и метастабильного (г) уровней атома меди в электрической дуге (равновесные значения – сплошная кривая, неравновесные –

пунктир); содержание меди $x_{Cu} = 1\%$; ток – 30 A Fig. Radial distribution of temperature (a), electrons density (6), populations of resonance (в) and metastable (г) levels of copper atom in electric arc (equilibrium values are solid curve, nonequilibrium values are dotted lines); copper contents $x_{Cu} = 1\%$; current – 30 A Выполнение этой работы поддержано НАН Украины (проект 44-11 НАНУ-РФФИ).

ЛИТЕРАТУРА

 Словецкий Д.И. Актуальные направления современного развития плазмохимии // Сб. тр. VI Межд. симпоз. по теор. и прикл. плазмохимии 5 – 9 сентября 2011. Иваново. ИГХТУ. 2011. С. 39;
 Slovetskiy D.I. Actual directions of modern development of

plasma chemistry. // Proceedings of VI Int. Symp. on Theor. and Appl. Plasma Chemistry (5 - 9 September. 2011. Ivanovo. ISUCT. 2011. P. 39 (in Russian).

- Бабич И., Веклич А., Жовтянский В., Чередарчук А. // Инженерно-физич. журнал. 1998. Т. 71. N 1. С. 131 – 138;
 Babich I., Veklich A., Zhovtyansky V., Cheredarchuk A. // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 1998. V. 71. N 1. P. 127-134.
- Жовтянский В.А. Физические свойства плотной низкотемпературной неоднородной плазмы. Дис.... д.ф.-м.н. Киев: Киевский нац. ун-т. 1999. 300 с.
 Zhovtyansky V.A. Physical properties of the dense low temperature nonuniform plasma. Dissertation for doctor degree on physical and mathematical sciences. Kyiv: Kyiv national university. 1999. 300 p. (in Russian).
- Бабич И.Л., Веклич А.Н., Жовтянский В.А. // Журн. прикл. спектр. 1989. Т. 51. № 4. С. 571 – 575;
 Babich I.L., Veklich A.N., Zhovtyansky V.A. // Journal of Applied Spectroscopy. 1989. V. 51. N 4. P. 1028 – 1031.
- Бабич И.Л., Веклич А.Н., Головкина В.А., Жовтянский В.А. // Журн. прикл. спектр. 1992. Т. 56. № 2. С. 323 326;
 Babich I.L., Veklich A.N., Golovkina V.A., Zhovtyansky

V.A. // Zhurn. Prikl. Spectr. 1992. V. 56. N 2. C. 323 – 326 (in Russian).

- Жовтянский В. А. // Инженерно-физич. журнал. 1992. Т. 62. №5. С. 758 – 764;
 Zhovtyansky V.A. // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. 1992. V. 62. N 5. P. 545-550.
- 7. Жовтянский В.А. Патент РФ № 2199724. 2003. Zhovtyansky V.A. RF Patent N 2199724. 2003 (in Russian).
- 8. **Rahal A.M., Rahhaoui B., Vacquie S.** // J. Phys. D: Appl. Phys. 1984. V. 17. N 9. P. 1807 1822.
- Ouajji H., Cheminat B., Andanson P. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1986. V. 19. N 10. P. 1903 – 1916.
- Murphy A.B. // Phys. Review E. 1993. V. 48. N 5. P. 3594 3603.
- Андропов В.Г., Асиновский Э.И., Батенин В.М., Лопацкий Г.С, Чиннов В.Ф. // Electricity from MHD. 1968.
 V. 1. Vienna: Intern. Atom. Energy Agency. P. 117 144;
 Andropov V.G., Asinovskiy E.I., Batenin V.M., Lopatskiy G.S., Chinnov V.F. // Electricity from MHD. 1968.
 V. 1. Vienna: Intern. Atom. Energy Agency. P. 117 144 (in Russian).
- Cram L.E. // J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. 1985.
 V. 34. N 4. P. 353 357.
- Жовтянский В.А., Патриюк В.Н. // Укр. физ. журн. 2000. Т. 45. № 9. С. 1059 – 1066; Zhovtyansky V.A., Patriyuk V.M. // Ukr. Phys. Zhurn. 2000. V. 45. N 9. P. 1059 – 1066 (in Ukrainian).
 14. Ист. С. В. С. (V. K. 1996) – 1066 (In Ukrainian).
- Жовтянский В.А. // Укр. физ. журн. 2008. Т. 53. № 5. С. 488 – 494;
 Zhovtyansky V.A. // Ukr. J. Phys. 2008. V. 53. N 5.
- Р. 490 496 (in Ukrainian).
 15. Биберман Л.М., Воробьев В.С., Якубов И.Т. Кинетика
- виоерман л.м., воровые в.с., якуоов и.г. кинстика неравновесной низкотемпературной плазмы. М.: Наука. 1982. 375 с.;

Biberman L.M., Vorob'ev V.S., Yakubov I.T. Kinetics of non-equilibrium low temperature plasma. M.: Nauka. 1982. 375 p. (in Russian).

- Golubovskii Yu.B., Gorchakov S., Timofeev A.N., Loffhagen D., Uhrlandt D. On the radiation trapping problem in a finite cylinder: Spatial distribution of resonance and metastable atoms // Proc. XXVIII Int. Conf. on Phenomena in Ionized Gases (July 15 – 20. 2007. Prague. Czech Republic). Prague. 2007. P. 143 – 146.
- Назаренко И.П., Паневин И.Г. Расчет стабилизированных каналовых дуг с учетом переноса излучения и неравновесности плазмы. Теория электрической дуги в условиях вынужденного теплообмена. Ред. Жуков М.Ф. Новосибирск. 1977. С. 61 – 87;

Nazarenko I.P., Panevin I.G. Calculation of steady-state channel arcs taking into account the transfer of radiation and non-equilibrium of plasma. Theory of electric arc in the conditions of the forced heat exchange. Ed. M.F. Zhukov. Novosibirsk. 1977. P. 61 - 87 (in Russian).

- Zhovtyansky V.A., Patriyuk V. M., Murphy A.B. Modelling of transport processes in electric arcs between vaporizing electrodes // Proc. 16th Int. Symp. on Plasma Chemistry (June 22-27. 2003. Taormina, Italy). Bari. 2003. P. Po3.45. 6 p.
- Zhovtyansky V.A., Murphy A.B., Patriyuk V. M., Lelyuh Yu. I. The diffusion processes and the role of demixing in arcs with copper electrodes // XVII Int. Conf. on Gas Discharges and their Applications (Cardiff. Wales). Cardiff. 2008. P. 569 – 572.
- Жовтянский В.А., Патриюк В.Н. Влияние неравновесных процессов в плазме на физические свойства электрической дуги // Сб. тр. IV Межд. симпоз. по теор. и прикл. плазмохимии. 13 18 мая 2005 г. Иваново. ИГХТУ. 2005. Т. 2. С. 564 567;

Zhovtyansky V.A., Patriyuk V.M. Influence of nonequilibrium processes in plasma on physical properties of electric arc. Proc. IV Int. Symp. on Theor. and Appl. Plasma Chemistry. 13 – 18 May. 2005. Ivanovo. Ivanovo. ISUCT. V.2. P. 564 – 567 (in Russian).

- Касабов Г.А., Елисеев В.В. Спектроскопические таблицы для низкотемпературной плазмы. М.: Атомиздат. 1973. 160 с.;
 Kasabov G.A., Eliseev V.V. Spectroscopy tables for low temperature plasma. М.: Atomizdat. 1973. 160 p. (in Russian).
- 22. Konjevic R., Konjevic N. // Fizika. 1986. V. 18. N 4. P. 327 335.
- Спектроскопия газоразрядной плазмы. / Под ред. С.Э. Фриш. М.: Наука. 1970. 364 с.; Spectroscopy of the gas discharge plasma. / Ed. S.E. Frish. M.: Nauka. 1970. 364 p. (in Russian).
- 24. Жовтянский В.А., Лелюх Ю.И., Ткаченко Я.В. // Укр. физ. журн. 2012. Т. 57. Вып. 3. С. 311 – 321;
 Zhovtyansky V.A., Lelyukh Yu. I., Tkachenko Ya.V. // Ukr. J. Phys. 2012. V. 57. N 3. P. 311 – 321 (in Ukrainian).
- 25. Жовтянский В.А. Неравновесные свойства электродуговой плазмы атмосферного давления. Сб. тр. VI Межд. симпоз. по теор. и прикл. Плазмохимии. 5 – 9 сентября 2011 г. Иваново. ИГХТУ. С. 26 – 29; Zhovtyansky V.A. Non-equilibrium properties of electric arc atmospheric pressure plasma. Proceedings of VI Int. Symp. on Theor. and Appl. Plasma Chemistry. 5 - 9 September. 2011. Ivanovo. ISUCT. P. 26 – 29 (in Russian).
- 26. Abdelhakim H., Dinguirard J.P., Vacquie S. // J. Phys. D. Appl. Phys. 1980. V. 13. P.1427 1438.

ВЛИЯНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ НА ПАРАМЕТРЫ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩЕЙ ПЛАЗМЫ

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

Приведены результаты исследований взаимодействия неравновесной плазмы с полимерами, включая механизмы генерации активных частиц в разряде постоянного тока в воздухе, кислороде и его смесях с азотом и аргоном, а также закономерности образования газообразных продуктов их реакций с полимерами. Рассматривается влияние газообразных продуктов на физические характеристики плазмы и скорости процессов с участием электронов.

Ключевые слова: эффект загрузки, плазмохимическое травление, гетерогенные реакции, плазма воздуха

ВВЕДЕНИЕ

Неравновесная кислородсодержащая плазма широко используется для травления и модифицирования свойств поверхности полимерных пленок и тканей из синтетических и натуральных волокон. Структурно-химические превращения в поверхностном слое полимера, вызванные действием плазмы, ведут к изменениям электрофизических, физико-механических, оптических и других свойств. Прикладные эффекты плазмохимической обработки (увеличение смачиваемости поверхности, улучшение адгезионных свойств, придание биосовместимости изделиям из синтетических полимеров, регулирование транспортных характеристик мембран и их селективности) являются следствием комплекса структурно-химических изменений, вызванных реакциями активных частиц с макромолекулами. Физико-химические и прикладные эффекты плазмохимической обработки полимеров подробно рассмотрены в ряде работ [1 - 6].

Уже 20 лет в промышленности успешно используются плазмохимические технологии. обеспечивая высокую экономичность и экологическую чистоту производственных процессов [1, 2]. Для прогнозирования результатов и выбора оптимальных условий модификации необходимо знать механизмы гетерогенных реакций и роль различных активных частиц в их инициировании, поэтому применение низкотемпературной плазмы в промышленных масштабах требует развития новых подходов к ее исследованию и описанию [1]. Гетерогенные плазмохимические реакции, ведущие к модифицированию поверхностных свойств полимерных материалов, сопровождаются выделением газообразных продуктов, а также изменением граничных условий, прежде всего, для самих гетерогенных превращений. Поток газообразных продуктов в типичных условиях плазмохимических реакторов соизмерим с потоком исходного плазмообразующего газа [1]. В результате свойства плазмы оказываются в сильной зависимости от стимулируемых ею химических превращений. Возникает обратная связь между химическим составом плазмы и ее физическими свойствами.

В данном обзоре рассматриваются результаты исследований взаимодействия кислородсодержащей плазмы с полимерами, включая механизмы генерации активных частиц, закономерности образования газообразных продуктов гетерогенных реакций и влияние продуктов на характеристики плазмы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Разряд постоянного тока в цилиндрическом стеклянном реакторе диаметром 3 см в диапазоне давлений 30-300 Па и токов разряда 20-110 мА зажигался в воздухе, кислороде и его смесях с азотом, аргоном. Линейную скорость потока газа изменяли в интервале 10-100 см/с. Доля поверхности реактора, покрытая полимерным материалом, достигала 50%. Методами, описанными в работах [7-9], определяли температуру поверхности и скорости убыли массы полимерных материалов, потоки положительных ионов на стенку реактора, напряженность электрического поля, температуру газа на оси реактора, интенсивности излучения линий и полос различных возбужденных компонентов плазмы, состав стабильных нейтральных компонентов в газовой фазе (N₂, O₂, NO, CO₂, CO, Н₂О, Н₂). Спектры излучения плазмы в диапазоне длин волн 250-850 нм регистрировались монохроматором МСД и AvaSpec 2048-2FT. На основе спектральных измерений находили вращательную температуру $N_2(C^3\Pi_u)$, $O_2(b^1\Sigma)$, $CO(B^1\Sigma)$, эффективную колебательную температуру $N_2(C^3\Pi_u)$,

 $NO(A^{3}\Sigma)$, концентрацию метастабильного кислорода $O_{2}(b^{1}\Sigma)$ и атомов кислорода $O({}^{3}P)$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обработка полимеров в плазме пониженного давления неизбежно сопровождается образованием газообразных продуктов. Их выделение изменяет состав и свойства плазмы, а как следствие, и скорости плазмохимических процессов. Такая «химическая обратная связь» делает реагирующую систему нелинейной, что может быть причиной ее сложного динамического поведения [10]. Учитывать влияние газообразных продуктов особенно важно при проектировании промышленных плазмохимических реакторов для обработки полимерных материалов и при выборе условий обработки. Плазма в таких реакторах практически полностью ограничена обрабатываемым материалом, и потоки продуктов в газовую фазу по величине сравнимы с потоком основного плазмообразующего газа [1].

Состав продуктов определяется видом исходного газа и составом высокомолекулярного соединения. Обработка полиолефинов в плазме инертных газов приводит к выделению водорода и в небольших количествах метана, выход которого увеличивается с ростом разветвленности полимерной цепи [11]. Основными продуктами деструкции полиэтилена (ПЭ), полипропилена (ПП), полиимида (ПИ) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ) в плазме воздуха, кислорода и его смесей с азотом или аргоном являются молекулы CO₂, CO, H₂O и H₂ [12]. При обработке полиимида в плазме кислорода выделяется также окись азота NO – продукт распада имидного цикла.

Для всех перечисленных полимеров характерны одинаковые зависимости скоростей выделения продуктов и расходования окислителя от параметров разряда. С ростом давления (при постоянном токе разряда и температуре образца) скорости потери массы, расходования кислорода и образования молекул CO₂ и H₂O увеличиваются, скорость выделения водорода изменяется мало, а скорость образования CO – падает (рис. 1). Увеличение тока разряда при постоянном давлении газа и температуре образца вызывает рост скоростей всех отмеченных процессов.

Расчеты выходов газообразных продуктов на одну реагирующую молекулу кислорода дают близкие значения выхода молекул CO₂ для всех перечисленных выше полимеров (табл. 1). Выходы H₂ и H₂O для полиолефинов выше, чем для полиимида и полиэтилентерефталата. Это обусловлено разным составом элементарных звеньев полимеров: соотношение концентраций атомов C и Н в элементарном звене ПИ составляет [C]:[H]= =1:0.45; ПЭТФ – 1:0.8; а для ПП и ПЭ [C]:[H]=1:2. Наблюдается корреляция между этими соотношениями и выходами молекул H₂ и H₂O: для ПП и ПЭ имеют место близкие выходы, для ПЭТФ они ниже примерно в 2 раза, а для ПИ – в 4–5 раз.



Рис. 1. Скорость расходования O₂ (1) и образования газообразных продуктов: CO₂ (2), H₂O (3), H₂ (4), CO (5), - при действии плазмы кислорода на полиэтилентерефталат. Ток разряда 80 мА, температура образца 357 К

Fig. 1. Rates of O_2 consumption (1) and formation of gaseous products CO_2 (2), H_2O (3), H_2 (4), and CO (5) at the treatment of PET film in an O_2 plasma (I= 80 mA, sample temperature is 357 K)

Скорость образования молекул СО существенно больше при действии кислородной плазмы на полиимид и полиэтилентерефталат, чем на полиэтилен или полипропилен. Это связано с тем, что полиэтилентерефталат и полиимид содержат кислород в виде С=О-групп в сложноэфирной группировке (ПЭТФ) или в имидных циклах (ПИ). Поскольку суммарный выход кислорода в составе молекул H₂O и CO₂ равен ~(0.81-0.97) для полиимида и ~(1.03-1.07) для полиэтилентерефталата [13], можно предположить, что большая часть молекул СО при обработке полиимида и полиэтилентерефталата связана с отрывом собственных карбонильных групп полимеров, а выделение H₂O и СО₂ обусловлено реакциями кислорода газовой фазы, которые ведут к образованию и последующему разрушению новых кислородсодержащих групп в макромолекулах. Сохранение суммарного выхода молекул CO₂ и H₂O при изменении параметров разряда позволяет также предполагать, что они образуются из общего промежуточного продукта (табл. 1).

На основе зависимостей выходов продуктов от параметров плазмы можно выделить, по крайней мере, два параллельных канала суммарного процесса деструкции. Один из каналов ведет к образованию молекул CO₂ и H₂O, а другой – CO и H₂.

Таблица 1

Выходы газообразных продуктов на одну прореагировавшую молекулу кислорода при действии кислородной плазмы и ее послесвечения на полимеры *Table 1.* Yields of gaseous products per one reacted

oxygen molecule at oxygen plasma and its afterglow

action onto porymers								
<i>P</i> ,		Пла	зма		Послесвечение			
Па	ПИ	ПЭТФ	ПЭ	ПП	ПИ	ПЭТФ	ПЭ	ПП
	CO_2							
50	0,75	0,88	0,42	0,72	0,64	0,81	0,62	0,66
100	0,81	0,88	0,58	0,66	0,69	0,83	0,66	0,77
150	0,84	0,87	0,68	0,69	0,73	0,85	0,64	0,63
200	0,87	0,87	0,69	0,69	0,77	0,85	0,60	0,62
250	-	-	0,72	0,70	-	-	0,56	0,67
				CO				
50	0,70	0,80	0,27	0,10	0,62	0,70	0,25	0,22
100	0,41	0,38	0,06	-	0,35	0,29	0,06	0,18
150	0,22	0,14	-	0,01	0,30	0,23	0,12	0,15
200	0,10	0,10	-	0,02	0,26	0,21	0,15	0,21
250	-	-	-	0,05	-	-	0,19	0,11
				H ₂ O				
50	0,11	0,26	0,71	0,62	0,11	0,28	0,55	0,65
100	0,11	0,29	0,70	0,68	0,20	0,34	0,54	0,82
150	0,14	0,35	0,62	0,62	0,20	0,38	0,56	0,69
200	0,20	0,40	0,54	0,65	0,13	0,43	0,59	0,70
250	-	-	0,50	0,61	-	-	0,56	0,82
H ₂								
50	0,07	0,16	0,43	0,55	-	0,04	-	-
100	0,06	0,13	0,33	0,31	-	0,04	-	-
150	0,06	0,10	0,29	0,28	-	0,06	-	-
200	0,06	0,08	0,23	0,26	-	0,08	-	-
250	-	-	0,16	0,21	-		-	-

Примечание: ПИ, ПЭТФ - i= 80 мА, $T_{\rm oбp}{=}357$ K; ПЭ, ПП - i= 50, $T_{\rm oбp}{=}332$ K

Note: PI, PETP – i= 80 mA, T_{samp} =357 K; PE, PP– i= 50 mA, T_{samp} =352 K

Сравнивая состав и скорости образования газообразных продуктов при обработке полимеров в положительном столбе и в послесвечении разряда с учетом сильно различающихся значений времени жизни активных частиц плазмы, можно оценить относительные вклады различных частиц в процесс окислительной деструкции. Расчеты показали, что в условиях экспериментов, выполненных авторами [14 – 16], можно пренебречь воздействием на образец квантов УФ излучения и заряженных частиц. При этом возможными реагирующими частицами являются лишь атомы кислорода в основном состоянии $O({}^{3}P)$ и электронметастабильные но-возбужденные молекулы $O_2(a^1\Delta_{a})$ и $O_2(b^1\Sigma_{a}^+)$, а также молекулы кислорода в основном электронно-колебательном состоянии. Скорости убыли массы пленок полиэтилена, полипропилена, полиэтилентерефталата, полиимида, а также ткани на основе полиэтилентерефталата в зоне послесвечения оказались прямо пропорциональны концентрации атомов $O({}^{3}P)$. На основе этих данных были найдены эффективные константы скорости взаимодействия атомарного кислорода с полимерами, результаты для полиэтилена, полиимида, полипропилена и полиэтилентерефталата приведены на рис. 2.



Рис. 2. Эффективная константа скорости взаимодействия атомов O(³P) с полимерами в послесвечении плазмы кислорода Fig. 2. The apparent rate constant of O(³P) atoms interaction with

PP (1) PE (2), and PET (3) in the oxygen plasma afterglow

Выходы молекул CO₂, H₂O и CO при обработке полимеров в зоне плазмы и в послесвечении совпадают в пределах погрешности (табл. 1), однако выход H₂ в послесвечении ниже. Значит, основные каналы окислительной деструкции полимеров в плазме и в послесвечении одни и те же, а разница в выходах водорода может быть связана с тем, что в его образование вносит вклад УФ излучение разряда и ионная бомбардировка поверхности.

Существенная для анализа механизмов реакций информация получена при исследовании кинетики образования газообразных продуктов в начальной нестационарной фазе воздействия плазмы на полимеры [17-20]. Качественный вид кинетических кривых, полученных при обработке пленок ПЭ, ПП и ПИ, а также пленок и ткани из ПЭТФ в плазме кислорода или воздуха, совпадает. Типичные данные представлены на рис. 3.

Процесс окислительной деструкции начинается с отрыва водорода от макромолекул, начальная скорость выделения которого превышает скорость расходования кислорода и скорости образования других газообразных продуктов. Это означает, что водород не является продуктом вторичных химических реакций макромолекул с активными частицами плазмы. Его выделение может быть результатом переноса энергии из плазмы на полимер, который обусловлен как поглощением коротковолнового УФ излучения плазмы, так и электрон-ионной рекомбинацией на поверхности полимера, а также гетерогенной рекомбинацией атомов и дезактивацией возбужденных частиц.



Рис. 3. Скорости образования газообразных продуктов и расходования кислорода при обработке пленки ПЭ в кислородной плазме. Ток разряда 80 мА, давление 100 Па

Fig. 3. Formation rates of the gaseous products H₂ (1), CO₂ (2),
H₂O (3), CO (4) and oxygen consumption (5) at the treatment of PE film in an O₂ plasma (i= 80 mA, p=100 Pa)

При обработке пленок полиэтилентерефталата и полиимида, которые имеют С=О группы, начальная скорость выделения молекул СО выше скорости расходования кислорода из газовой фазы. Это указывает на преимущественное разрушение собственных кислородсодержащих групп полимера, которые, по-видимому, наименее устойчивы к действию активных агентов плазмы. Такой вывод согласуется с данными авторов работы [21], которые нашли, что при обработке полиакриловой кислоты в плазме кислорода первоначально наблюдается разрушение карбоксильных групп.

Изменение скоростей расходования кислорода и выделения продуктов после выключения разряда показывает, что в первую очередь прекращается выделение водорода, парциальное давление которого уже через 0,5 с после прерывания разряда близко к фоновым значениям. Скорость расходования O_2 уменьшается значительно медленнее; характерное время этого процесса (3 – 5 с) существенно превышает время жизни всех активных частиц плазмы, включая время их уноса из реактора потоком газа. Это может быть связано с участием в процессе окисления молекул кислорода в основном состоянии, которые реагируют с макрорадикалами.

Инициирование гетерогенных реакций начинается с генерации активных частиц в объеме плазмы. Для анализа механизмов реакций, протекающих на контактирующей с плазмой поверхности, необходимо знать потоки частиц на поверхность. Экспериментальные методы, как правило, позволяют определять не потоки, а концентрации частиц в газовой фазе. Поэтому моделирование кинетики процессов активации газа является одним из инструментов исследования механизмов гетерогенных плазмохимических реакций.

Моделированию процессов в плазме низкого давления, создаваемой в разрядах постоянного тока, ВЧ- и СВЧ-разрядах в кислороде и в смесях N₂-O₂, посвящено большое количество работ. Среди них можно выделить работы [22 - 26], в которых моделировались процессы в плазме О2, и работы [27 – 31], где предложены модели процессов в плазме воздуха или смесей N₂-O₂. Детальное описание моделей плазмы кислорода и воздуха, основанных на совместном решении уравнения Больцмана для электронного газа, уравнений колебательной кинетики для основных электронных состояний молекул и уравнений химической кинетики для компонентов плазмы, а также результаты экспериментальной проверки моделей приведены в [12].

Результаты экспериментов и расчетов показывают, что основными активными компонентами плазмы пониженного давления в кислороде (в порядке убывания концентраций) являются атомы $O({}^{3}P)$, метастабильные молекулы $O_{2}(a^{1}\Delta_{g})$ и $O_{2}(b^{1}\Sigma_{g}^{+})$. Концентрации других компонентов, по крайней мере, на два порядка величины ниже.

Атомы кислорода образуются при диссоциации молекул O_2 электронным ударом, основной канал гибели атомов – рекомбинация на стенках реактора. Образование метастабильных молекул $O_2(a^1\Delta_g)$ обусловлено возбуждением под действием электронного удара и тушением состояния $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ атомарным кислородом, а их гибель происходит в объемном процессе

 $O(a^1\Delta_g) + O_2(X^3\Sigma_g, v=5,6) \rightarrow 2O_2(X^3\Sigma_g, v=5,6).$

Метастабильные молекулы $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ также образуются по двум каналам: через возбуждение электронным ударом из основного состояния молекулы O_2 и в результате тушения атомов $O(^1D)$ молекулами O_2 . Основные каналы гибели $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ – дезактивация при столкновениях с атомами $O(^3P)$ и гетерогенная дезактивация на стенке. Вакуумное УФ излучение в плазме O_2 представлено единственной линией 130,4 нм и обусловлено переходом с уровня 3s³S в основное состояние атома кислорода. Интенсивность излучения уменьшается с ростом давления в интервале 50 – 200 Па.

Рассчитанные плотности потоков активных частиц кислородсодержащей плазмы на стенку реактора приведены в табл. 2 зависимости потоков от параметров разряда представлены в [12].

В плазме воздуха и смеси $O_2:N_2$ образование атомов $O({}^3P)$ происходит не только в резуль-

тате диссоциации молекул O_2 электронным ударом, но и в реакциях с участием возбужденных состояний $N_2(A^3\Sigma^+_u)$ и $N_2(B^3\Pi_g)$. При давлении 30 – 300 Па гетерогенная рекомбинация атомов $O({}^3P)$ является основным каналом их гибели. Механизмы образования и гибели состояния $O_2(b^1\Sigma^+_g)$ те же, что и в плазме кислорода, гетерогенная составляющая в его дезактивации является существенной. Метастабильное состояние $O_2(a^1\Delta_g)$ практически полностью дезактивируется в объеме плазмы при столкновениях с молекулами NO. В отличие от кислородной плазмы, в плазме воздуха

резко уменьшается поток УФ излучения, связанного с возбужденными состояниями атомарного кислорода. Причина этого – уменьшение доли быстрых электронов в функции распределения электронов по энергиям, и, как следствие, – скоростей возбуждения излучающих состояний. Однако в плазме воздуха появляется длинноволновое УФ излучение (λ =215–350 нм), обусловленное преимущественно излучательной дезактивацией электронно-колебательных уровней молекулы NO($A^2\Sigma$).

Таблица 2

Плотности потоков активных частиц и энергии, переносимой ими на стенку реактора, в плазме воздуха, кислорода и его смесях с аргоном

Table 2.	Flux densities of active species and energies transferring by them onto reactor w	wall in air j	plasma,	oxygen
	plasma and its mixture with argon			

Активные	Плотность потока, см ⁻² с ⁻¹			Плотность потока энергии, Вт/м ²		
частицы	Воздух	Кислород	O ₂ :Ar	Воздух	Кислород	O ₂ :Ar
$O(^{3}P)$	$(2,3-18,3)\cdot 10^{16}$	$(4-50)\cdot 10^{16}$	$(5-86)\cdot 10^{15}$	92-732	160 - 2000	16 - 344
${ m O}_2(b^1\Sigma^+_{ m g})$	$(1,6-9,7) \cdot 10^{15}$	$(2-18,2) \cdot 10^{16}$	$(2,2-6,5)\cdot 10^{15}$	4,2-25,3	52 - 465	5,7 – 16,9
KBM O ₂ (<i>X</i> , <i>v</i> >0)	$(2,2-19)\cdot 10^{15}$	$(0,5-2,5)\cdot 10^{16}$	$(0,4-2,8)\cdot 10^{15}$	0,7-6,1	1,6-8	0,06–0,8
KBM N ₂ (<i>X</i> , <i>v</i> >0)	$(1,2-14,4)\cdot 10^{17}$	-	-	54 - 670	-	-
KBM NO(<i>X</i> , <i>v</i> >0)	$(2,0-18)\cdot 10^{14}$	-	-	0,5-4,1	-	-
Кванты	$(2,8-91)\cdot 10^{12}$	$(4-37) \cdot 10^{14}$	$(0, 1, 42), 10^{14}$	0.02 0.84	6 56	0 15 65
УФ-излучения	(λ=215-350 нм)	(λ=130,4 нм)	$(0,1-43)^{10}$	0,03 - 0,84	0 - 30	0,15-05
Положительные ионы	$(2,4-13)\cdot 10^{13}$	$(1,8-7,3)\cdot 10^{14}$		0,6-3,2	3,5 - 14,1	

Примечание: Расчеты выполнены для условий разряда постоянного тока: *p*=30–300 Па, *i*= 20–110 мА; радиус реактора 1,5 см; скорость потока газа 30 см/с.

Note: The calculations were performed for the dc discharge conditions: p = 50-300 Pa, i = 20-110 mA, flow rate of 30 sm/s and reactor radius of 1.5 cm.

Значительная доля энергии переносится на стенку реактора за счет дезактивации колебательно возбужденных молекул азота. Эффективная колебательная температура для $N_2(X)$ в плазме воздуха составляет 4000–6500 К, тогда как для молекул O_2 и NO соответствующие значения существенно ниже и мало отличаются от температуры газа из-за высоких скоростей V-T релаксации при столкновениях с атомарным кислородом. Плотности потоков других компонентов плазмы на стенку реактора, по крайней мере, на порядок величины меньше, чем плотности потоков частиц, указанных в табл. 2.

Результаты экспериментального исследования и моделирования плазмы в смеси кислород – аргон, представленные в [32 - 34], показывают следующее. Образование метастабильных атомов аргона не влияет на механизм диссоциации кислорода. Как и в плазме чистого О₂, диссоциация протекает через возбуждение электронным ударом состояний, сходящихся к 1-му и 2-му пределам диссоциации, с последующим их распадом на атомы. Атомы O(³P) гибнут, рекомбинируя на стенках реактора. Тушение метастабильных состояний аргона атомарным кислородом конвертирует их энергию в энергию УФ излучения (λ = =130.4 нм). Заселенности колебательных уровней молекул O₂(X) являются низкими из-за высокой частоты процессов V-T релаксации с участием атомов кислорода, поэтому влиянием колебательно возбужденных молекул на химические процессы можно пренебрегать, но процессы тушения существенны в тепловом балансе плазмы. В широком интервале составов смеси основными активными частицами остаются атомы O(³P) и метастабильные молекулы O₂($b^1\Sigma_g^+$). Плотность потока квантов УФ излучения изменяется с увеличением мольной доли аргона более чем на порядок величины.

Сопоставление скоростей расходования кислорода и выделения газообразных продуктов с потоками активных частиц на поверхность полимерных материалов показывает, что наблюдаемые скорости окислительной деструкции в положительном столбе разряда в кислороде, воздухе и смесях кислород – аргон могут быть обеспечены лишь потоками атомов $O(^{3}P)$ и метастабильных электронно-возбужденных молекул O_{2} . При этом вклад атомарного кислорода, по-видимому, явля-

ется доминирующим. Действительно, как уже отмечалось, в области потокового послесвечения плазмы скорость окислительной деструкции полимеров прямо пропорциональна концентрации атомарного кислорода, достигающего образца. Такая же зависимость наблюдается и при обработке полимеров в положительном столбе разряда в кислороде и в воздухе [12, 35]. Концентрация молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ из-за высокой вероятности гетерогенной дезактивации уменьшается с расстоянием от зоны плазмы так быстро, что их вклад в реакции с полимерами в области послесвечения разряда не может превышать 10 %. Сравнение скоростей окислительной деструкции полимеров в плазме разрядов в кислороде и воздухе, где потоки молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ различаются очень сильно (табл. 2), показывает, что эти активные частицы не играют решающей роли в инициировании реакций с полимерами и в зоне плазмы. Что касается молекул в состоянии $a^{1}\Delta_{g}$, то зависимости их потоков от параметров разряда не согласуются с соответствующими данными для скоростей расходования кислорода и образования продуктов. Однако молекулы синглетного кислорода могут играть роль сенсибилизаторов распада промежуточных кислородсодержащих групп.

Схема возможных процессов, приводящих к образованию газообразных продуктов при совместном действии атомов $O({}^{3}P)$, молекул кислорода в основном состоянии $(X^{3}\Sigma)$ и метастабильных молекул $O_{2}(b^{1}\Sigma_{g}^{+})$ и $(a^{1}\Delta_{g})$ на полиэтилен предложена в [36]. В качестве стадии инициирования рассматриваются реакции

$$M + O({}^{3}P) \rightarrow \cdot OH + R, \qquad (1)$$

$$M + \cdot OH \to H_2O + R, \qquad (2)$$

где М – макромолекула полимера, R – макрорадикал.

Макрорадикалы реагируют с молекулярным кислородом в основном состоянии, образуя перекисные радикалы и далее - гидроперекиси. Такие цепные процессы приводят к появлению в полимере блочных гидроперекисных групп, а в пределах одной макромолекулы облегчается образование ассоциатов этих групп через водородную связь. Самопроизвольный распад ассоциатов основной механизм образования воды в окислении углеводородов в конденсированной фазе при высокой концентрации гидроперекисей [37]. Этот процесс является эндотермическим, и его ускорение требует передачи макромолекулам дополнительной энергии. В работе [36] предполагается, что источником энергии являются процессы дезактивации молекул синглетного кислорода на поверхности полимера и распад гидроперекисных ассоциатов в алкоксильные радикалы, которые трансформируются в гидроксильные группы.

Известно, что при фотолизе полиэтилена под действием вакуумного УФ излучения (λ =147 нм) при комнатных температурах основным газообразным продуктом является водород, выделение которого сопровождается появлением двойных связей [38]. В то же время расчеты показывают, что в плазме кислорода плотность потока УФ квантов падает с ростом давления, тогда как скорость образования H₂ слабо растет. Максимальная величина интенсивности УФ излучения при давлении кислорода 50 Па и токе разряда 80 мА составляет ~3·10¹⁵ квант/(с·см²) [12]. Поскольку квантовый выход образования водорода ~0,25 [38], одно лишь УФ излучение плазмы не может обеспечить наблюдаемые скорости выделения Н₂. Следует учесть и то, что образующиеся в поверхностном слое полимера карбонильные соединения неизбежно поглощают часть излучения.

По-видимому, молекулы Н₂ в зоне плазмы образуются по двум каналам. Первый канал инициируется УФ излучением, и его вклад с ростом давления уменьшается. Вклад второго канала увеличивается с увеличением давления, и этот канал может быть связан с переносом энергии из плазмы на возбуждение триплетных и неравновесных колебательных состояний макромолекул. Структура потока энергии, идущего из плазмы на стенку, почти не зависит от давления: примерно 50% энергии приносится за счет теплопроводности газа, ~40% выделяется в результате гетерогенной рекомбинации атомов O(³P) и около 10% составляет гетерогенная дезактивация молекул $O_2(b^1 \Sigma_g^+)$ [12]. При рекомбинации атомов выделяется ~5 эВ на молекулу О2, что вполне достаточно для возбуждения триплетных состояний макромолекул, не говоря уже о колебательных уровнях. Поскольку поток атомов растет с увеличением давления, а атомы переносят только 40% энергии, это объясняет более низкие скорости образования продуктов в зоне послесвечения плазмы, иную зависимость выхода молекул Н2 от давления и более высокие квантовые выходы образования Н2 при низких давлениях в плазме, чем это наблюдается в экспериментах по фотолизу. Необходимо также принимать во внимание неаддитивность совместного действия УФ излучения и атомарного кислорода [39].

Опыт показывает, что скорости гетерогенных реакций в плазме пониженного давления зависят от суммарной площади обрабатываемого материала. Такой эффект, называемый «эффектом загрузки», давно известен применительно к плазмохимическим процессам в микроэлектронике. При объяснении этого эффекта обычно предполагается постоянная скорость генерации активных частиц и учитывается лишь распределение их потока на целевую гетерогенную реакцию, рекомбинацию на контактирующей с плазмой поверхности и объемную гибель.

Эффект загрузки при обработке полимеров в кислородсодержащей плазме исследован в работах [40 – 45]. Найдено, что при травлении полиимида и эпоксидной смолы в плазме высокочастотного разряда в смесях $O_2 - CF_4$ и $O_2 - SF_6$ увеличение площади обрабатываемого материала влияет не только на скорость гетерогенного процесса, но и на соотношение концентраций отдельных газообразных продуктов [40].

Увеличение площади полиимидной пленки, обрабатываемой в плазме кислорода, уменьшает скорость травления и сглаживает ее зависимости от тока разряда и давления. С ростом площади образца уменьшается скорость расходования O₂ и выделения кислородсодержащих молекул, но для водорода наблюдается противоположная зависимость [41].

В [42] показано, что наличие химически реагирующих поверхностей (полиэтилен, полиимид) в плазме кислорода изменяет как величину напряженности поля, так и вид ее зависимостей от тока разряда, давления и потока газа. В работах [43 – 45] исследовалось влияние степени загрузки плазмохимического реактора пленкой и тканью из полиэтилентерефталата на скорости убыли массы



Рис. 4. Концентрация атомов кислорода (1) и скорость травления ткани из полиэтилентерефталата (2) в зависимости от площади образца, обрабатываемого в плазме воздуха. Давление 100 Па, ток разряда 80 мА, температура образца 360 К Fig. 4. The concentration (1) of oxygen atoms and the etching rate (2) of PET fabric vs the surface area of the sample being treated in air plasma (i = 80 mA; p = 100 Pa; sample temperature





Рис 5. Эффективная колебательная температура $N_2(X^3\Sigma_{g-}, V)$ и вращательная температура $N_2(C^3\Pi_u)$ в плазме воздуха (1) при обработке пленки полипропилена (2,3) и полиэтилена (4), ткани из полиэтилентерефталата (5). Ток разряда 80 мА, давление 200 Па. Степень загрузки реактора 0(1), 5(2) и 40% (3-5) Fig. 5. Effective vibrational temperature of $N_2(X^3\Sigma_{g-}, v)$ and rotational temperature of $N_2(C^3\Pi_u)$ in air plasma (1) at the treatment of PP film (2,3), PE film (4) and PET fabric (5). Discharge current is 80 mA, pressure is 200 Pa. Reactor loading degree is 0(1), 5 (2) and 40% (3-5)



Рис 6. Зависимость приведенной напряженности электрического поля в плазме воздуха от степени загрузки реактора пленкой полиэтилена (1,2) и полипропилена (3). Ток разряда 80 мА, давление 100 (1,3), 200 Па (2)

Fig. 6. The reduced field strength in air plasma vs the reactor loading degree with the PE and PP films. Discharge current is 80 mA, pressures are 100 (1,3) and 200 (2) Pa

полимера, скорости выделения газообразных продуктов плазмоокислительной деструкции и концентрации некоторых активных частиц плазмы.

Эксперименты авторов настоящей работы показали, что с увеличением площади полимерного материала (ПЭТФ, ПЭ, ПП), обрабатываемого в плазме воздуха, уменьшается концентрация атомов кислорода, молекул NO и удельная (отнесенная к площади образца) скорость убыли массы полимера (рис. 4). Наблюдается также уменьшение температуры газа (рис. 5) и увеличение напряженности электрического поля, снижение эффективной колебательной температуры, характеризующей заселенности нижних колебательных уровней молекул $N_2(X)$ (рис. 5), при этом максимальные изменения напряженности приведенного электрического поля не превышают 10% (рис. 6).

Отмеченные факты наглядно отражают наличие обратных связей между гетерогенными реакциями, инициированными плазмой, и ее внутренними параметрами. Расчеты функции распределения электронов по энергиям показали, что появление в газовой фазе продуктов травления, в первую очередь молекул СО2, ведет к уменьшению доли электронов с высокими энергиями. В результате уменьшаются скорости высокопороговых процессов, включая образование атомов $O({}^{3}P)$ как через диссоциацию электронным ударом, так И процессах с участием электроннов возбужденных молекул N2. Уменьшение концентрации атомов $O({}^{3}P)$ в плазме воздуха влечет за собой снижение концентрации молекул NO, а также скорости V-T-релаксации колебательно возбужденных молекул азота. Одновременно процессы V-V-обмена в столкновениях N2-CO2 уменьшают заселенность колебательных уровней $N_2(X)$. Это приводит к изменению температуры газа, приведенной напряженности поля и вида электронной функции распределения. Как следствие, изменяются скорости процессов образования активных частиц и их потоки на обрабатываемую поверхность.

Методики расчетов и используемые для этого сечения элементарных процессов и константы физико-химических процессов приведены в работах [30 – 32, 46, 47].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Неравновесная плазма пониженного давления является уникальным инструментом модифицирования свойств полимерных материалов. Для решения задачи оптимизации конструкций промышленных реакторов и параметров технологических процессов необходимы модели, базирующиеся на решении кинетического уравнения Больцмана, уравнений колебательной и химической кинетики, позволяющие при минимальном наборе входных параметров, которые находятся из экспериментов, рассчитать потоки активных частиц на поверхность обрабатываемого материала с учетом обратных связей между физическими параметрами плазмы и химическими превращениями, которые инициируются плазмой на поверхности полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И.** Вакуумноплазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука. 2004. 496 с.; **Kutepov A.M., Zakharov A.G., Maximov A.I.** Vacuum– Plasma and Plasma–Solution Modification of Polymer Materials. M.: Nauka. 2004. 496 p. (in Russian).

- Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Тематический том XI – 5. / Под ред. Лебедева Ю.А., Платэ Н.А., Фортова В.Е. М.: Янус-К. 2006. С. 85; Encyclopedia of Low-Temperature Plasma. V. XI-5. / Ed. Lebedev Yu.A., Plate N.A., Fortov V.E. M.: Yanus-K. 2006. P. 85 (in Russian).
- Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том 4. / Под ред. Фортова В.Е. М.: Наука. 2000. С.386; Encyclopedia of Low-Temperature Plasma. / Ed. Fortov V.E. M.: Nauka. 2000. V. 4. P. 386 (in Russian).
- Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том 4. / Под ред. Фортова В.Е. М.: Наука. 2000. С. 393; Encyclopedia of Low-Temperature Plasma. / Ed. Fortov V.E. M.: Nauka, 2000. V. 4. P. 393 (in Russian).
- Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том 4. / Под ред. Фортова В.Е. М.: Наука. 2000. С. 399; Encyclopedia of Low-Temperature Plasma. Ed. Fortov V.E. M.: Nauka. 2000. V. 4. P. 399 (in Russian).
- Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том 3. / Под ред. Фортова В.Е. М.: Наука. 2000. С. 374-382. Encyclopedia of Low-Temperature Plasma. / Ed. Fortov V.E. M.: Nauka. 2000. V. 3. P. 374-382 (in Russian).
- 7. Рыбкин В.В., Титов В.А., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А., Серова Н.Ю. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 3. С. 246;

Rybkin V.V., Titov V.A., Kuvaldina E.V., Smirnov S.A., Serova N.Yu. // High Energy Chem. 1996. V. 30. N 3. P. 196.

- Рыбкин В.В., Титов В.А., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 2. С. 149; Rybkin V.V., Titov V.A., Kuvaldina E.V., Smirnov S.A. // High Energy Chem. 1997. V. 31. N 2. Р. 128
- Кувалдина Е.В., Шутов Д.А., Рыбкин В.В., Смирнов С.А. // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. № 3. С. 231; Kuvaldina E.V., Shutov D.A., Rybkin V.V., Smirnov S.A. // High Energy Chem. 2004. V. 38. N 3. P. 200.
- Кутепов А.М., Максимов А.И. // Теоретические основы химической технологии. 1998. Т. 32. № 4. С. 411;
 Киtероv А.М. Махітоv А.І. // Teor. Osn. Khim. Tekhnol. 1998. V. 32. N 4. P. 411 (in Russian).
- Гриневич В.И., Максимов А.И. Применение низкотемпературной плазмы в химии. / Под ред. Полака Л.С. М.: Наука. 1981. С. 135;
 Grinevich V.I., Maximov A.I. Application of Low-Temperature Plasma in Chemistry. / Ed. Polak L.S. M.: Nauka. 1981. P. 135 (in Russian).
- Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Тематический том VIII-I./ Под ред. Лебедева Ю.А., Платэ Н.А., Фортова В.Е. М.: Янус-К, 2005. С. 130; Encyclopedia of Low-Temperature Plasma. / Ed. Lebedev Yu.A., Plate N.A., Fortov V.E. M.: Yanus-K. 2005. V. VIII-I. P. 130. (in Russian).
- Титов В.А., Шикова Т.Г., Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В. // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 5. С. 391; Titov V.A., Shikova T.G., Kuvaldina E.V., Rybkin V.V. // High Energy Chem. 2002. V. 36. N 5. Р. 354.
- 14. Шикова Т.Г., Рыбкин В.В., Титов В.А., Дубровин В.Ю. // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 5. С. 391;
 Shikova T.G., Rybkin V.V., Titov V.A., Dubrovin V.Yu. // High Energy Chem. 1998. V. 32. N 5. P. 350.
- 15. Кувалдина Е.В., Любимов В.К., Рыбкин В.В. // Химия высоких энергий. 2000. Т. 34. № 6. С. 456; Kuvaldina E.V., Lyubimov V.K., Rybkin V.V. // High Energy Chem. 2000. V. 34. N 6. Р. 398.

- 16. Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В., Терехина Е.А., Титов В.А. // Химия высоких энергий. 1994. Т. 28. № 4. С. 359; Kuvaldina E.V., Rybkin V.V., Terekhina E.A., Titov V.A. // High Energy Chem. 1994. V. 28. N 4. P. 315.
- Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А., Титов
 В.А., Иванов А.Н. // Химия высоких энергий. 1999.
 Т. 33. № 6. С. 463;
 Rybkin V.V., Kuvaldina E.V., Smirnov S.A., Titov V.A.,
- **Ivanov A.N.** // High Energy Chem. 1999. V. 33. N 6. P. 409. 18. Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Иванов А.Н., Смирнов С.А., Титов В.А. // Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 1. С. 42;
 - Rybkin V.V., Kuvaldina E.V., Ivanov A.N., Smirnov S.A., Titov V.A. // High Energy Chem. 2001. V. 35. N 1. P. 39.
- Титов В.А., Шикова Т.Г., Рыбкин В.В., Иванов А.Н. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 2. С. 140;
 Titov V.A., Shikova T.G., Rybkin V.V., Ivanov A.N. // High Energy Chem. 2003. V. 37. N 2. P. 108.
- 20. Титов В.А., Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Иванов А.Н. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 3. С. 223; Titov V.A., Rybkin V.V., Kuvaldina E.V., Ivanov A.N. // High Energy Chem. 2003. V. 37. N. 3. P. 187.
- 21. Гриневич В.И., Максимов А.И. // Химия высоких энергий. 1983. Т. 17. № 6. С. 523.
 Grinevich V.I., Maximov А.I. // Khim. Vys. Energ. 1983.
 V. 17. N 6. P. 523 (in Russian).
- 22. Gousset G., Touzeau M., Vialle M., Ferreira C.M. // Plasma Chem.Plasma Proc. 1989. V. 9. N 2. P. 189.
- 23. Ferreira C.M., Gousset G. // J. Appl. Phys. 1991. V. 24. N 5. P. 775.
- 24. Gousset G., Ferreira C.M., Pinheiro M., Sa P.A., Touzeau M., Vialle M., Loureiro J. // J. Appl. Phys. 1991. V. 21. N 3. P. 290.
- 25. Рыбкин В.В., Бессараб А.Б., Максимов А.И. // Теплофизика высоких температур. 1996. Т. 34. № 2. С. 181; Rybkin V.V., Bessarab A.B., Maximov A.I. // Teplofiz. Vys. Temp. 1996. V. 34. N 2. P. 181 (in Russian).
- 26. Pinheiro M.J., Gousset G., Granier A., Ferreira M.C. // Plasma Source Sci. Technol. 1998. V. 4. N 7. P. 524.
- Gordiets B., Ferreira C.M., Guerra V.L., Loureiro A.H., Nahorny J., Pagnon D., Touzeau M., Vialle M. // IEEE Transactions on Plasma Science. 1995. V. 23. N 4. P. 750.
- Gordiets B., Ferreira C.M., Nahorny J., Pagnon D., Touzeau M., Vialle M. // J. Appl. Phys. 1996. V. 29. P. 1021.
- Guerra V.L., Loureiro A.H. // Plasma Source Sci. Technol. 1999. V. 8. N 1. P. 110.
- 30. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В., Титов В.А. // Теплофизика высоких температур. 2002. Т. 40. № 3. С. 357-364; Smirnov S.A., Rybkin V.V., Kholodkov I.V., Titov V.A. // Teplofiz. Vys. Temp. 2002. V. 40. N 3. P. 357 (in Russian).
- 31. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Холодков И.В. // Теплофизика высоких температур. 2002. Т.40. № 2. С.189-193; Smirnov S.A., Rybkin V.V., Kholodkov I.V. // Teplofiz. Vys. Temp. 2002. V. 40. N 2. P. 189 (in Russian).
- 32. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Иванов А.Н., Титов В.А. // Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45. № 3. С. 333;
 - Smirnov S.A., Rybkin V.V., Ivanov A.N., Titov V.A. // Teplofiz. Vys. Temp. 2007. V. 45. N 3. P. 333 (in Russian).
- 33. Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Иванов А.Н. // Теплофизика высоких температур. 2011. Т. 49. №5. С.782-798;

Smirnov S.A., Rybkin V.V., Ivanov, A.N. // High. Temp. 2011. V. 49. N 5. P. 755.

- 34. Иванов А.Н., Рыбкин В.В., Смирнов С.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 10. С. 128-129; Ivanov A.N., Rybkin, V.V., Smirnov, S.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2008. V. 51. N 10. P. 128 (in Russian).
- 35. Рыбкин В.В., Титов В.А., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 6. С. 449; Rybkin V.V., Titov V.A., Kuvaldina E.V., Smirnov S.A. // High Energy Chem. 1997. V. 31. N 6. Р. 407.
- 36. Дорофеев Ю.И. // Химия высоких энергий. 2004. Т. 38. № 4. С. 255; Dorofeev Yu.I. // High Energy Chem. 2004. V. 38. N 4.
- P. 221.
 37. Денисов Е.Т. Окисление и деструкция карбоцепных полимеров. М.: Химия. 1979. 286 с.;
 Denisov Е.Т. Oxidation and Destruction of Carbon-Chain Polymers. M.: Khimiya. 1979. 286 p. (in Russian).
- Дорофеев Ю.И., Скурат В.Е. // Итоги науки и техники. Сер. Радиационная химия. Фотохимия. М.: ВИНИТИ, 1983. Т. 3. 178 с.;
 Dorofeev Yu.I., Skurat, V.E. // Itogi Nauki Tekh. Ser. Ra-

diats. Khim. Fotokhim. M.: VINITI. 1983. V. 3. 178 p. (in Russian).

- 39. Пономарев А.Н., Максимов А.И., Василец В.Н., Менагаришвили В.М. // Химия высоких энергий. 1989. Т. 23. № 3. С. 286;
 - Ponomarev A.N., Maximov A.I., Vasilets V.N., Menagarishvili V.M. // Khim. Vys. Energ. 1989. V. 23. N 3. P. 286 (in Russian).
- 40. Turban G., Papeaux M. // J. Electrochem. Soc. 1983. V. 130. No. 11. P. 2231.
- 41. Максимов А.И., Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В. // Химия высоких энергий. 1995. Т. 29. № 1. С.60. Maximov A.I., Rybkin V.V., Kuvaldina E.V. // High Energy Chem. 1995. V. 29. N 1. P. 56.
- 42. Кутепов А.М., Максимов А.И., Никифоров А.Ю., Титов В.А. // Теоретические основы химической технологии. 2003. Т. 37. № 4. С. 365; Kutepov А.М., Maximov А.I., Nikiforov А.Yu., Titov V.A., // Teor. Osn. Khim. Tekhnol. 2003. V. 37. N 4. P. 365. (in Russian).
- 43. Кувалдина Е.В. // Электронная обработка материалов. 2008. V. 44. № 2. С.60-66; Kuvaldina E.V. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2008. V. 44. N 2. P. 60-66 (inRussian)
- 44. Kuvaldina E.V. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2010. V. 46. N 2. C.138-143.
- 45. Кувалдина Е.В. // Электронная обработка материалов. 2009. V. 45. № 1. С. 48-53; Kuvaldina E.V. // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. 2009. V. 45. N 1. P. 48-53 (in Russian).
- 46. Рыбкин В.В., Титов В.А., Холодков И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 3. С. 3-10; Rybkin V.V., Titov V.A., Kholodkov I.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2008. V. 51. N 3. P. 3-10 (in Russian).
- 47. Рыбкин В.В., Титов В.А., Холодков И.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 12. С. 3-10; Rybkin V.V., Titov V.A., Kholodkov I.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2009. V. 52. N 12. P. 3-10 (in Russian).

Институт термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

В.Н. Василец*, А.Б. Шехтер**

МЕДИЦИНСКИЕ И БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ ПЛАЗМЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ ОКИСЛОВ АЗОТА

(*Филиал Института энергетических проблем химической физики РАН, ** Первый московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова) e-mail: vnvasilets@yandex.ru, lep.mma@yandex.ru

Оксид азота, образующийся в атмосферной плазме газового разряда, обладает антибактериальными и противовоспалительными свойствами, а также способностью стимулировать процессы регенерации поврежденных тканей. В работе рассмотрены плазменные источники оксида азота и медико-биологические аспекты их применения.

Ключевые слова: дуговой разряд, плазменная медицина, оксид азота, регенеративная медицина, стерилизация, NO терапия

ВВЕДЕНИЕ

Одним из основных продуктов, образующихся в атмосферной плазме и представляющих интерес для плазменной медицины и биологии, является оксид азота (NO). Это соединение известно, с одной стороны, своими антибактериальными свойствами, а с другой стороны представляет собой физиологически активную частицу (свободный радикал), широко известную в биологии и медицине своими сигнальными и регуляторными функциями, в том числе и при патологических процессах [1]. Молекулы оксида азота, генерируемые одним типом клеток, могут проникать через мембрану и регулировать функции других клеток. В 1998 году американские ученые Роберт Фарчгот (Robert F Furchgott), Луис Игнарро (Louis J Ignarro) и Ферид Мюрад (Ferid Murad) были удостоены Нобелевской премии в области физиологии и медицины за открытие роли NO, как сигнальной молекулы, регулирующей процессы в сердечно-сосудистой системе. Это событие дало толчок дальнейшим исследованиям роли эндогенного NO в различных биологических процессах. В настоящее время хорошо известно, что NO не только вызывает релаксацию гладко-мышечных клеток сосудов, но и регулирует такие процессы как синтез коллагена и пролиферация фибробластов; вызывает ингибирование агрегации тромбоцитов, адгезии лейкоцитов и свертывания крови; регулирует активность кислородсодержащих радикалов, участвует в ангиогенезе, клеточных процессах апоптоза и нейротрансмиссии [1,2]. Экзогенный газообразный NO, генерируемый в числе прочих активных частиц в воздушной плазме, может оказывать существенное влияние на биоактивность эндогенных молекул NO, выполняющих регуляторные функции внутри организма при воздействии плазменного газового потока на ткани [3,4].

Газообразный NO также широко известен как универсальный антибактериальный агент. Показано, что газообразный NO обладает стерилизационным действием по отношению к различным бактериям, включая грамм-отрицательные, граммположительные, анаэробные и спорообразующие бактерии, а также бактерии, устойчивые к действию антибиотиков и бактерии, образующие биопленки [5-10]. В дополнение к этому оксид азота обладает антигрибковым действием [10-12] и может быть использован для дезактивации простейших (Leshmania) [13-15]. Важно отметить, что окись азота является универсальным антипатогенным средством, не требующим предварительной диагностики инфекции, как в случае применения традиционных лекарственных средств.

СИНТЕЗ ОКИСЛОВ АЗОТА

Оксид азота для медицинских и биологических применений может быть синтезирован несколькими различными способами. Простейший способ – это химический синтез. В настоящее время наиболее распространенным методом химического синтеза является получение оксида азота в реакции окисления аммиака: $4NH_3 + 5O_2 =$ 4NO + 6H₂O с последующим хранением и применением газа в баллонах. Однако, транспортировка и длительное хранение NO в баллонах является проблемой. Молекулы оксида азота, обладая неспаренным электроном, легко рекомбинируют друг с другом в присутствии остаточного кислорода – $2NO + O_2 = 2NO_2 - c$ образованием двуокиси азота NO₂, которая уже является токсичным соединением.

Плазмохимический синтез в разрядах в атмосферном воздухе является альтернативным методом непрерывного получения окиси азота для медицинских целей в реальном времени в потоке плазмы. Согласно термодинамическим и кинетическим расчетам значительную концентрацию окиси азота можно получить только в высокотемпературной плазме, например, при использовании проточного дугового плазмотрона [16]. На этом принципе в МГТУ им. Н.Э. Баумана был сконструирован аппарат «Плазон» (рис. 1), предназначенный, в зависимости от конструкции выходного плазменного канала, для различных медицинских применений: начиная от плазменного скальпеля (деструктора) и устройства для коагуляции тканей (высокотемпературный режим) до терапевтического стимулятора/манипулятора (низкотемпературный режим), используемого для заживления ран и терапевтического лечения других заболеваний [3, 15, 16, 17]. В основу конструкции аппарата положен дуговой разряд постоянного тока, зажигаемый между охлаждаемым катодом и положительно заряженным анодом. Поток атмосферного воздуха с помощью микрокомпрессора подается в зону дугового разряда, ускоряется и выходит через отверстие в аноде. В зависимости от мощности разряда и скорости потока воздуха в плазме дугового разряда достигается температура газа 3000 – 3500 К (рис. 2), что достаточно для применения аппарата в качестве скальпеля (деструктора) или коагулятора тканей. Коагулятор и деструктор отличаются друг от друга диаметром выходного отверстия в аноде - 1,2 и 0,7 мм соответственно. Коагуляция производится при воздействии на раневую поверхность плазменного потока из выходного отверстия (диаметр 1,2 мм) манипулятора-коагулятора. Хирургом осуществляется подбор оптимальных параметров путем вариации расхода воздуха, дистанции между коагулятором и поверхностью раны, а также скорости перемещения плазменного потока по поверхности ткани. В процессе коагуляции происходит и стерилизация ткани как следствие высокой температуры плазменного потока. Деструкция нежизнеспособных тканей и патологических образований осуществляется путем воздействия на них светящейся области плазменного потока, выходящего из анода деструктора (диаметр 0.7 мм). Расход воздуха выбирается хирургом в зависимости от вида биологической структуры ткани. Деструктор может также ограниченно использоваться для рассечения биологических тканей с одновременным гемостазом.

Проведенные термодинамические расчеты показали, что при температуре газа 3000 – 3500 К в плазме влажного воздуха образуется заметное количество кислородсодержащих радикалов О и ОН, атомов H, а также азотсодержащих активных частиц, таких как NO и NO₂, в сравнимых концентрациях. При терапевтическом применении поток горячей плазмы быстро охлаждается в специаль-

ном устройстве со скоростью $10^7 - 10^8$ К/с чтобы значительно замедлить рекомбинацию молекул NO при контакте с кислородом. На выходе такого устройства в результате охлаждения образуется теплый воздух, содержащий относительно стабильные продукты NO, NO₂, H₂O₂, CO и другие соединения, образующиеся в разряде. Концентрация NO на выходе такого устройства, в зависимости от условий горения разряда и скорости охлаждения, может изменяться в пределах от 300 до 2500 ppm. Таких концентраций NO достаточно не только для антибактериального воздействия, но и для лечения незаживающих ран трофических и диабетических язв, рубцов и других заболеваний, при лечении которых традиционная медицина иногда оказывается бессильна [20-21]. Подобные плазменные аппараты, генерирующие NO в импульсном микроволновом разряде - Portrait Express (TM)[®] и Portrait (R) PSR[®], были разработаны в США компанией Rhytec Inc. и применяются в течение ряда лет для лечения кожных заболеваний, а также в пластической и косметической хирургии для восстановления поврежденных тканей [16-18].



Рис. 1. Плазмохимический аппарат «Плазон», предназначенный для работы в режиме плазменного скальпеля (деструктора) и устройства для коагуляции тканей (высокотемператур-

ный режим, сверху) и терапевтического стимулято-

ра/манипулятора (низкотемпературный режим, снизу) Fig. 1. Plasmochemical device "Plazon" for operating in a mode of plasma scalpel (destructor) and devices for the tissue coagulation (high temperature mode, on the top view) and therapeutic stimulator/manipulator (low temperature mode, on the bottom view)



Рис. 2. Зависимость температуры воздушно-плазменного потока от расстояния до выходного отверстия манипулятора в режимах коагулятора (1), деструктора (2), стимуляторакоагулятора (3), стимулятора (4)

Fig. 2. Temperature dependence of air-plasma flow on the distance to manipulator hole outlet in modes of coagulator (1), destructor (2), stimulator-coagulator (3) and stimulator (4)

БАКТЕРИЦИДНЫЕ СВОЙСТВА ВОЗДУШНО-ПЛАЗМЕННОГО ГАЗА

Бактерицидные свойства плазменного газа, содержащего NO, представляют большой интерес особенно в связи с появлением в основном в лечебных учреждениях все новых и новых видов бактерий, устойчивых к действию широкого класса антибиотиков. При этом, число больных инфицированных такими заболеваниями, согласно статистическим данным за последнее десятилетие возросло более, чем в два раза. В связи с такой ситуацией многие компании уходят с рынка антибиотиков, которые становятся все более дорогими и сильнодействующими. Не исключено, что в результате применения таких сильнодействующих антибиотиков могут появиться бактерии, устойчивые к действию любых существующих лекарств. Исследования антибактериального действия NO показали, что при концентрации его 1% в воздухе происходит уменьшение концентрации жизнеспособных антибиотик-устойчивых бактерий, таких как MRSA Pseudomonas Aeroginosa на 6 порядков величины после 15 мин обработки. Аналогичный результат был получен компанией "NitricBio" в отношении 45 других видов различных бактерий, микроорганизмов и вирусов [19].

Антибактериальные свойства воздушноплазменного потока, содержащего NO, в терапевтическом режиме аппарата «Плазон» были исследованы *in vitro* и *in vivo*. Концентрации газовых составляющих, измеренные газовым анализатором "KM 9006 Quintox", составляли: NO – 300 -500 ppm, NO₂ – 70 - 90 ppm, CO – 8 - 9 ppm в зависимости от параметров работы аппарата. Содержание O₂, N₂ и H₂O соответствовало нормальной концентрации этих газов в атмосфере. In vitro влияние NO-содержащего газового потока аппарата «Плазон» изучали на культуре клинических штаммов: Stafilococcus aureus, Proteus vulgaris Pseudomonas aeruginosa, Escherechia coli, Candida albicans. При воздействии в течение 1 мин получено разрежение посевов, в течение 1 мин 20 с значительное разрежение посевов, а начиная с 1 мин 30 с – роста бактерий и грибковых культур не наблюдалось. Это свидетельствует о выраженном бактерицидном действии газового NO. Таким образом, полученные данные согласуются с результатами, полученными компанией "NitricBio" по стерилизационной активности газового NO, полученного химическим путем.

В эксперименте *in vivo* были проведены две серии опытов на 90 крысах самцах. В первой серии опытов моделировали кожную рану площадью 300 мм², без соблюдения правил асептики. В края раны вставляли кольцо, закрытое целлофаном для предотвращения высыхания раны. Через 1, 2, 3 и 4-ро суток в опытной группе (25 крыс) раневую поверхность и края раны обрабатывали воздушно-плазменным потоком аппарата «Плазон» в течениеи 60 с (концентрация NO 300 ppm, температура 40°С). В контроле (25 крыс) рану обрабатывали тепловентилятором с той же температурой. Во второй серии опытов (40 крыс) в рану вводили культуру золотистого стафилококка (1 млрд. микробных тел) для моделирования инфицированной гнойной раны. Условия опыта в контроле были аналогичны первой группе. На 3-е, 7е, 14-е и 21-е сутки концентрацию бактерий в ране измеряли стандартным способом высевания в культуральной среде и подсчета количества колоний через сутки. В первой группе содержание бактерий после четырех сеансов воздушноплазменной обработки уменьшалось более чем в 10 раз и составляло 7% от начальной величины, тогда как в контрольной группе содержание бактерий за то же время уменьшилось только до 43% от начальной величины. При этом у 36% крыс развилось гнойное воспаление раны. Антибактериальный эффект воздушно-плазменного потока еще существенней проявлялся для заранее инфицированной гнойной раны (рис. 3) на 21-е сутки наблюдения. Уменьшение концентрации бактерий более чем на 4 порядка величины наблюдали при концентрации NO в воздушно-плазменном потоке 300 ррт и более чем 5 порядков величины наблюдали при концентрации NO 500 ppm. Для сравнения в контрольной группе уменьшение содержания бактерий в ране за счет чистой защитной реакции организма было на 2 порядка меньше, чем

при обработке воздушно-плазменным потоком при концентрации NO 500 ppm.



Рис. 3. Зависимость концентрации бактерий (N) в инфицированной гнойной ране от времени наблюдения в контроле (1) и при обработке воздушно-плазменным потоком. Концентрация NO – 300 ppm (2), 500 ppm (3)

Fig. 3. Dependence of bacteria concentration (N) in infected festering wound on the obseving time for reference (1) and at treatment with air-plasma flow. The NO concentration is 300 ppm (2), 500 ppm (3)

Таким образом, воздушно-плазменный поток, содержащий NO, может служить эффективным универсальным антипатогенным средством против большинства бактерий, вирусов и паразитов

ТЕРАПЕВТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЗДУШНО-ПЛАЗМЕННОГО ПОТОКА

В течение последних 14 лет в ряде лабораторий, кафедр и клиник Первого московского государственного медицинского университета им. И.М. Сеченова, в различных медицинских НИИ, в ряде больниц и госпиталей г. Москвы и других городов России, Украины, Белоруссии и Словакии были проведены широкие медико-биологические и клинические исследования механизмов воздействия воздушно-плазменных потоков, содержащих NO. Экспериментальные исследования [3, 4, 17, 21, 22] показали, что воздушно-плазменный поток оказывает антибактериальное действие, купирует воспаление, нормализует микроциркуляцию крови, активирует функции макрофагов и пролиферацию фибробластов, стимулирует процессы регенерации тканей и значительно ускоряет заживление асептических гнойных ран и длительно незаживающих ран, ожогов и радиационных повреждений.

Многочисленные клинические исследования показали возможность эффективного применении воздушно-плазменных потоков в режиме NO терапии для лечения гнойных и длительно незаживающих ран, трофических язв, синдрома диабетической стопы, ожогов, радиационных повреждений и рубцов, остеомиелита, повреждений роговицы, гнойно-воспалительных заболеваний мягких тканей, легких, придатков матки, стоматологической и отоларингологической патологии, улучшения результатов пластических операций и др. [16, 20, 21]. Особо следует отметить эффективность терапевтического воздействия холодного воздушно-плазменного потока в сочетании с коагуляционным воздействием аппарата «Плазон» в военно-полевой хирургии при лечении огнестрельных и минно-взрывных поражений.



Рис. 4. Эффект применения аппарата «Плазон» на 8-ой день в процессе лечения обширного ожога (обработку производили ежедневно при концентрации NO в потоке 500 ppm, и до-

зах 10 – 15 сек на см² пораженной поверхности) Fig. 4. Effect of "Plazon" device application over 8 days of treatment of extensive burn (treatment was carried out every day at NO concentration of 500 ppm in flow and at doses of 10-15 s per sm² of affected surface)

В качестве примера следует привести результаты применения воздушно-плазменной терапии при лечении обширного ожога (рис. 4). В таких случаях производят сетчатую трансплантацию кожи на пораженную поверхность. При этом необходимо обеспечить как приживление пересаженной кожи на начальной стадии, так и последующую регенерацию всего кожного покрова. Воздушно-плазменную обработку производили как до пересадки кожи для стерилизации и заживления ожогов, так и в дальнейшем после пересадки для стимулирования процессов регенерации тканей. Обработку производили ежедневно при концентрации NO в потоке 500 ppm, и дозах 10 -15 с на см² пораженной поверхности. На рис. 4 видно, что на восьмой день после пересадки и воздушно-плазменной терапии происходит заметный рост эпителия и эффективное заживление ожоговых ран.

Основным лечащим агентом воздушноплазменного потока является несомненно оксид азота. Однако, как было показано ранее, воздушно-плазменный поток содержит также и другие биологически активные молекулы, такие как H_2O_2 , O_2 , NO_2 и др. Медико-биологические эффекты NO, перечисленные ранее, могут быть значительно усилены вследствие синергетического воздействия NO/ H_2O_2 и NO/ O_2 . Такое синергетическое воздействие было описано ранее [22-27] и может проявляться при регулировании апоптоза клеток, антибактериальной активности макрофагов и при лечении первичной пневмонии.

Таким образом, экспериментальные и клинические испытания, проведенные в последние годы, подтверждают универсальные антибактериальные свойства и высокоэффективную биостимулирующую функцию воздушноплазменных потоков, содержащих NO, что позволяет говорить о возникновении принципиально нового направления плазменной медицины – плазменной NO терапии.

ЛИТЕРАТУРА

- Ignarro L.J. Nitric Oxide: Biology and Pathology. 2009. Academic Press. 2nd Edition.
- Moncada S., Palmer R.M., Higgs E.A. // Pharmacol. Rev. 1991. V. 43. P. 109–142.
- Шехтер А.Б., Кабисов Р.К., Пекшев А.В., Козлов Н.Р. //Бюллетень экспериментальной биологии и медицины. 1998. Т. 126. № 8. С. 210-215
 Shekhter A.B., Kabisov P.K., Pekshe A.V., Kozlov N.R. // Bulleten experimentalnoiy biologii i meditsiny. 1998. V. 126. N 8. P. 210-215 (in Russian).
- Shekhter A.B., Serezhenkov V.A., Rudenko T.Y., Pekshev A.V., Vanin A.F. // Bulleten experimental biology and medicine. 2005. V. 12. P. 210-219 (in Russian).
- Kerr A.R., Wei X.Q., Andrew P.W., Mitchell T.J. // Microbial Pathogenesis. 2004. V. 36. P. 303-310.
- Morita H., Yoshikawa H., Suzuki T., Hisamatsu S., Kato Y., Sakata R., Nagata Y., Yoshimura T. // Bioscience Biotechnology and Biochemistry. 2004. V. 68. P. 1027-1034
- 7. Satriano J. // Amino Acids. 2004. V.26 P. 321-329.

- Fox S., Wilkinson T.S., Wheatley P.S., Xiao B., Morris R.E., Sutherland A., Simpson A.J., Barlow P.G., Butler A.R., Megson I.L., Rossi A.G. //Acta Biomaterialia. 2010. V.6. P. 1515-1521.
- 9. Daeschlein G., Woedtke T., Kindel E. et al. // Plasma Processes and Polymers. 2010. V. 7. P. 224-230.
- Li B., Fu Y.P., Jiang D.H. et al. //Applied and Environmental Microbiology. 2010. V. 76. P. 2830-2836.
- Lushchak V.I. // Comparative Biochemistry and Physiology C-Toxicology & Pharmacology. 2011. V. 153. P. 175-190.
- Chowdhury K.D., Sen G., Biswas T. // Biochemica et Biophysica Acta - General Aspects. 2010. V. 1800. P. 964-976
- Nahrevanian H., Jalalian M., Farahmand M. et al. // Nitric Oxide Biology and Chemistry. 2010. V. 22 P. 89-S89.
- Lopez-Jaramillo P., Rincon M.Y., Garcia R.G. et al. // Leishmania (V.) panamensis. 2010. V. 83. P. 97-101.
- 15. Пекшев А.В., Козлов Н.П., Вагапов А.Б., Маликов В.Н. Материалы научно-практич. конф. «NO-терапия: теоретические аспекты, клинический опыт и проблемы применения экзогенного оксида азота в медицине». М.: Изд. дом «Русский врач». 2001. 192 с.; Рекshev А.V., Kozlov N.P., Vagapov A.B., Malikov V.N. Proceedings of scientific-practival conference NO therapy, clinical aspects and clinical experiment. М.: Russkiy vrach. 2001. 192 р. (in Russian).
- Fridman G., Friedman G., Gutsol A., Shekhter A.B. Vasilets V.N., Fridman A. // Plasma Processes and Polymers. 2008. V. 5. P. 503-533.
- 17. Vasilets V. N., Gutsol A., Shekhter A. B., Fridman A. // High Energy Chemistry. 2009. V. 43. P. 229-233.
- Bogle M. A., Arndt K. A., Dover J. S. //Arch. Dermatol. 2007. V. 143. P. 168-174.
- 19. http://www.nitricbio.com.
- Reshetov L.V., Kabisov R.K., Shekhter A.B., Pekshev A.V., Manelova M.V. //Annals of Plastic Reconstructive and Esthetic Surgery. 2000. V. 4. P. 24-38.
- 21. Lipatov K.V., Sopromadze M.A., Shekhter A.B., Emelyanov A.Y., Grachev S.V. // Surgery. 2001. V. 2. P. 41-43.
- Chae H. J, Kim H. R., Kwak Y. G., Ko J. K., Joo C. U., Chae S. W. // Immunopharmacol. Immunotoxicol. 2001. V. 23. P. 187–204.
- 23. Farias-Eisner R., Chaudhuri G., Aeberhard E., Fukuto J. M. // J. Biol. Chem. 1996. V. 271. P. 6144–6151.
- 24. Kotamraju S., Tampo Y., Keszler A., Chitambar C. R., Joseph J., Haas A L., Kalyanaraman B. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA 2003. V. 100. P. 10653–10658.
- 25. Yoshioka Y., Kitao T., Kishino T., Yamamuro A., Maeda S. // J. Immunol. 2006. V. 176. P. 4675–81.
- Pacelli R., Wink D. A., Cook J. A., Krishna M. C., De-Graff W., Friedman N., Tsokos M., Samuni A., Mitchell J. B. // J. Exp. Med. 1995. V. 182. P. 1469–1479.
- 27. Chotigeat U., Khorana M., Kanjanapattanakul W. // J. Med. Assoc. Thai. 2007. V. 90. P. 266–271.

A. Choukourov, I. Gordeev, D. Arzhakov, A. Serov, P. Solař, M. Drábik, O. Polonskyi, A. Artemenko, J. Kousal, O. Kylián, D. Slavínská, H. Biederman

NANOSTRUCTURED PLASMA POLYMERS AND THEIR NANOCOMPOSITES

(Charles University in Prague, Faculty of Mathematics and Physics, Department of Macromolecular Physics) e-mail: choukourov@kmf.troja.mff.cuni.cz

The methods of structuring of plasma polymers at nano-level are reviewed with special attention paid to deposition by magnetron sputtering, both in normal and in glancing angle configuration. Possible applications of such materials are discussed.

Key words: nano-particles, magnetron sputtering, plasma polymerization

А. Шукуров, И. Гордеев, Д. Аржаков, А. Серов, П. Солар, М. Драбик, О. Полонский, А. Артеменко, Д. Коусал, О. Килиан, Д. Славинска, Х. Бидерман

НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЛАЗМЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ И ИХ НАНОКОМПОЗИТЫ

Дается обзор методов структурирования плазменных полимеров на наноуровне. Особое внимание уделяется магнетронному распылению как при нормльномых, так и скользящих углах. Обсуждаются возможные применения таких материалов

Ключевые слова: наночастицы, магнетронное распыление, плазменная полимеризация

INTRODUCTION

Formation of quazi-polymeric thin films in electrical discharges in organic gases has been known for a long time, however a systematic research on such materials, also called plasma polymers, started in the 1960s [1]. Since then, a wide variety of plasma polymers have been synthesized and studied.

It is generally recognized that plasma polymerization processes are based on formation of free radicals from the molecules of organic precursors by electron impact and/or UV radiation followed by their random poly-recombination. The power delivered to the discharge, the pressure, the flow rate and the molar mass of precursor are the main external parameters that influence the properties of deposited films. If the pressure is sufficiently low (units to tens of Pa) then the probability of gas phase radical recombination is low and plasma polymer is preferentially synthesized heterogeneously on the surfaces adjacent to the discharge in the form of a thin film. At higher pressures, gas phase plasma polymerization becomes dominating and this may lead to the formation and deposition of powders. Such dusty plasmas emerged as a separate field of research in 1970s [2]. At that time, the main focus was set on the characterization of the parameters of plasma itself influenced by a cloud of the charged particulates whereas the resultant deposits stayed on periphery of scientific interest or, at least, they were not given as thorough consideration.

Nevertheless, in the field of surface modification micro- and nano-particles may play a crucial role as they may be used as building blocks for structuring of the surface. Micro- and nano-structured surfaces, especially those structured in a well-defined manner, exhibit unprecedented physical, chemical and biological properties. The ability of plasma polymerization methods to synthesize nano-particles with controlled size and chemical composition and to deliberately deposit them onto solid substrates is still a challenging task.

This work is not an exhaustive review of the plasma-based methods of fabrication of nanostructures. It rather represents an overall insight into the problematics and gives specific examples obtained by the group of plasma polymer physics at the Faculty of Mathematics and Physics, Charles University in Prague.

RESULTS AND DISCUSSION

As it was mentioned above, formation of particles during plasma polymerization at increased pressures has been studied in the field of dusty plasmas. Recently, a simple gas aggregation source (GAS) was used for fabrication of the nano-particles from hexane vapours with directional deposition of the beam of the nano-particles onto substrates. The deposition of a monolayer of nano-particles of a hydrocarbon plasma polymer (pp-C:H) has been shown [3]. Rf magnetron equipped with a graphite target was mounted inside the GAS to deliver power to the discharge operated in a mixture of Ar and hexane. Graphite was chosen as a material with a low sputtering yield to avoid the pollution of the gas phase with the products of the magnetron sputtering. The outlet of the GAS was equipped with a nozzle which separated the GAS from the main deposition chamber. The pressure inside the GAS was adjusted by changing the flow rate of the gas mixture and by changing the diameter of the orifice. Optimal experimental parameters were found which allowed effective formation of the pp-C:H nano-particles in the gas phase, their transport through the nozzle with the flowing gas and deposition in the main chamber.

Fig. 1 shows the AFM height image of the pp-C:H nano-particles deposited on the silicon substrate. Monodisperse spherical particles with diameter of 100 nm form a closely packed monolayer. At extended times of deposition, multi-layered thin films composed of such particles can be obtained. The XPS analysis revealed the availability of carbon and oxygen, the latter being present in amount of several percent. The FTIR analysis showed the abundance of the hydrocarbon species with slight contribution of hydroxyl- and carbonyl-based species. The XPS and FTIR results are typical for those obtained on conventional thin films of hydrocarbon plasma polymers. Furthermore, other trends characteristic for plasma polymer deposition, e. g. enhancement of unsaturation with increasing power of discharge, are fulfilled for the pp-C:H nano-particle deposition as well.

Such nano-particles are purposed to be used for fabrication of surfaces with controllable nanoroughness which are extremely important, for example, in biological appications for protein adsorption and cell adhesion tests.



Fig. 1. The AFM height image of the particles of hydrocarbon plasma polymer produced by the GAS (Ar/hexane 4:1, total pressure 160 Pa, total flow rate 11.5 sccm, discharge power 100 W) Рис. 1. АФМ вид высоты частиц плазменного углеводородного полимера (Аг/гексан 4:1, общее давление 160 Па, расход 11.5 см³/с, мощность разряда 100 Вт)

The magnetron in the experiments described above was used merely to initiate and maintain the plasma and special precautions were undertaken to avoid sputtering. However, it has been shown that magnetron sputtering can also be implemented for deposition of plasma polymers provided that the target is fabricated from a classical polymer [4]. In this case, positive ions of the working gas (usually argon) are accelerated by the negative self-bias of the magnetron and bombard the surface of the target. As a consequence, severe cleavage of the macromolecular chains occurs with emission of the low-molar mass fragments into the gas phase. These may serve as precursors for further plasma polymerization processes. The obvious drawback of this method is that the composition of the precursors' mixture can be very complex. It is strongly related to the processes happening on the surface of the target whereas in conventional plasma polymerization precursors are introduced to the discharge zone as vapours of a single type species. The advantage of magnetron sputtering is in its technological feasibility as there are numerous industrial technologies that successfully mastered this method for various applications. Furthermore, environmental issues are solved easier in this case where no hazardous liquid chemicals are involved.

The GAS similar to the described above was used for the fabrication of nano-particles of fluorocarbon plasma polymers with the only exception that the graphite target was replaced with the one made of poly(tetrafluoroethylene). The parameters of the experiments (discharge power, Ar pressure and flow rate) were optimized to obtain stable formation of the nano-particles. The deposits were observed both on the substrates placed in the main deposition chamber and within the chamber of the GAS. The SEM analysis shows that sub-micron size particles can be prepared (Fig. 2). It is worth noting that two types of the particles are formed: the largest population is represented by the spherical particles with smooth surface while the smaller amount of the "cauliflower"-type particles with developed topography can also be observed.

After optimization of the deposition parameters, the particles of much smaller size could be obtained. Their diameter averaged around 70 nm and only smooth nano-particles were observed.

Expectedly, the deposits were found to consist of carbon and fluorine, the ratio between both depending on the discharge power and Ar pressure. XPS also showed that bonding environment of carbon, i.e. the contribution of the -CF, -CF₂ and -CF₃ species, depended on the mentioned parameters as well. Under optimal conditions, the nano-particles of fluorocarbon plasma polymer with up to 90% retention of the $-CF_2$ groups were obtained. Thin films grown from these nano-particles exhibit superhydrophobic behavior with the water contact angle approaching 180°. Such surfaces are of importance in various applications where non-wetting, slippery behaviour is required.



Fig. 2. The SEM images of the particles of fluorocarbon plasma polymer produced by magnetron sputtering of PTFE (Ar pressure 100 Pa, discharge power 60 W)

Рис. 2. СЭМ фото частиц фторуглеродного плазменного полимера, полученного магнетронным распылением политетрафторэтилена (давление Ar 100 Па, мощность разряда 60 Вт)

Deposition of nano-particles is obviously not the only route to structuring of the surface. In the last decade, a so-called Glancing Angle Deposition (GLAD) was intensively investigated [5], however the scientific basis for this method had been described much earlier [6, 7]. In GLAD, substrates are placed at a large angle $(>75^{\circ})$ to a source of a depositing material. In such configuration, growth of nano-columns is possible provided that several conditions are fulfilled. First, the initial stages of the film formation should proceed by an island-growth mechanism which requires that depositing atoms interact stronger with each other than with the substrate and that surface diffusion is restricted. This is usually fulfilled by a proper choice of materials and by cooling the substrates. The second condition requires the use of collimated fluxes. In such case, a self-shadowing effect occurs when the substrate areas behind the growing nuclei are screened from the incoming flux by the nuclei themselves. Directional fluxes of species are achieved by performing the deposition under highand ultra-high vacuum to minimize their scattering on the atoms/molecules of residual gases. Long-throw arrangement of substrates with collimators is frequently used as well.

The requirement of ultra-high vacuum significantly narrows the field of the methods which can be used for production of the fluxes of materials to be deposited in GLAD. In fact, majority of the papers published deal with evaporative Physical Vapour Deposition of metals and a number of inorganic compounds. A limited number of authors studied the applicability of magnetron sputtering in GLAD configuration [8, 9]. The use of magnetrons is hindered by relatively high pressure (units of Pa) required for their normal operation which cannot satisfy the requirement of collisionless transport of emitted species.



Fig. 3. The SEM images of the Ti/pp-C:H nano-columns grown in GLAD configuration by magnetron sputtering (total pressure 0.15 Pa, DC 0.45 A, deposition angle 75°)
Рис. 3. СЭМ фото Тi/pp-C:Н наноколонн, выращенных при скользящей конфигурации магнетронным распылением (общее давление 0.15 Па, постоянный ток 0.45 A, угол осаждения 75°)

Our group has developed a planar magnetron with an enhanced magnetic field which could be operated at pressures as low as 0.06 Pa. Under such conditions, a zig-zag columnar structure of molybdenum was formed on glass by GLAD magnetron sputtering. The further research was focused on the implementation of reactive magnetron sputtering for fabrication of structured nano-composite thin films [10]. Sputtering of titanium was performed in mixtures of Ar and hexane with different concentration of hexane, other parameters (the total pressure, the magnetron current, the deposition angle, the substratetarget distance) being fixed. The resultant films were imaged in cross-section by the SEM and the results are shown in Fig. 3. In the entire range of hexane concentrations, porous columnar structure was obtained. At concentrations of hexane >5% the discharge collapsed because of the target poisoning effects.

Elemental composition assessed by XPS showed gradual increase of the carbon and decrease of the titanium content with increasing concentration of hexane. Oxygen also appeared in the spectra as a result of post-deposition oxidation reactions. Deconvolution of the high-resolution spectra revealed that oxygen is bound mainly to titanium in the form of TiO₂ and sub-stoichiometric oxides. Metallic titanium as well as titanium carbide was detected as well. It was argued that the film formation in the case of reactive magnetron sputtering is a complex interplay between the anisotropic growth of titanium columns (governed by the shadowing effects) and isotropic plasma polymerization processes governed by surface diffusion of hydrocarbon species. The incident flux of titanium atoms should significantly exceed the deposition rate of the plasma polymer to retain the columnar growth. Otherwise, continuous films will be formed.

The combination of titanium and hydrocarbon plasma polymers is an attractive growth support for osteoblast-like and endothelial cells. The biological response of cells may be further controlled by surface morphology and roughness of thus structured Ti/ hydrocarbon plasma polymer films.

Last but not least, formation of polymeric nano-structures can be achieved during the initial stages of plasma polymer growth, especially when higher molar mass precursors are used. Fig. 4 shows an AFM image of a dendrite structure formed during the first moments of deposition of poly(ethylene)-like (PE) plasma polymer over poly(ethylene oxide)-like (PEO) plasma polymer. The growth of the islands is governed by a Diffusion Limited Aggregation (DLA) mechanism in this case. The long PE oligomers per se have limited surface mobility, which is further hindered by the energetic and steric barriers occurring when diffusing the hydrophobic macromolecular chains over hydrophilic polymeric network. As a result, the dendrites are formed which expand laterally with the deposition time but maintain their average height at 5-6 nm. Such structure comprising of PEO and PE areas can be attractive for biomedical research where nanoscale separation of the protein-resistant and protein-adhesive domains is required.



Fig. 4. The AFM image of the dendrite structure observed during the initial stages of growth of PE-like plasma polymers (the substrate is PEO-like plasma polymer on Si)

Рис. 4. АСМ вид дендритной структуры, наблюдаемой на начальных стадиях роста полиэтилена как полимеров плазмы (подложка - оксид полиэтилена как полимер плазмы на Si)

CONCLUSIONS

The magnetron-based methods in combination with plasma polymerization processes are very perspective for fabrication of nano-structured surfaces. Deposition of nano-particles with controllable size distribution, chemical and physical properties by gas aggregation sources as well as sculpturing of the films under glancing angle configuration and by polymeric nanophase separation offer numerous possibilities in various technological and biological applications.

Acknowledgements. This work was supported by the grant agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic under contract KAN101120701 and by the Charles University in Prague through the grant SVV-2011-263305.

REFERENCES

- 1. **Biederman H., Osada Y.** Plasma Polymerization Processes. Elsevier. Amsterdam. 1992. P. 210.
- Kovacevic E., Berndt J., Stefanovic I., Becker H.-W., Godde C., Strunskus Th., Winter J., Boufendi L. // J. Appl. Phys. 2009. V. 105. P. 104910.
- Solař P., Polonskyi O., Choukourov A., Artemenko A., Hanuš J., Biederman H., Slavínská D. // Surf. Coat. Technol. 2011. V. 205. P. S42-S47.
- Biederman H., Stelmashuk V., Kholodkov I., Choukourov A., Slavínská D. // Surf. Coat. Technol. 2003. V. 174-175. P. 27.
- Buzea C., Robbie K. // J. Optoelectron. Adv. M. 2004. V. 6. P. 1263.
- Volmer M., Weber A. // Z. Phys. Chem. 1926. V. 119. P. 277.
- 7. Thornton J. A. // Ann. Rev. Mater. Sci. 1977. V. 7. P. 239.
- Sit J. C., Vick D., Robbie K., Brett M. J. // J. Mater. Res. 1999. V. 14. P. 1197.
- 9. Lintymer J., Martin N., Chappe J. M., Delobelle P., Takadoum. // J. Surf. Coat. Technol. 2005. V. 200. P. 269.
- Choukourov A., Solař P., Polonskyi O., Hanuš J., Drábik M., Kylián O., Pavlova E., Slavínská D., Biederman H. // Plasma Proc. Polym. 2010. V. 7. P. 25.

В.Е. Мессерле, А.Б. Устименко*

ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПЕРЕРАБОТКИ ТОПЛИВ

(Институт проблем горения, г. Алматы, Казахстан,

*Научно-исследовательский институт экспериментальной и теоретической физики КазНУ

им. Аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан)

e-mail: ust@physics.kz

Обсуждаются плазмохимические технологии пиролиза, крекинга, гидрогенизации, термохимической подготовки к сжиганию, газификации и комплексной переработки топлив. Использование этих технологий при производстве целевых продуктов (водород, технический углерод, непредельные углеводороды, синтез-газ, ценные компоненты минеральной массы угля) согласуется с современными эколого-экономическими требованиями базовых отраслей промышленности.

Ключевые слова: топливо, плазма, переработка, конверсия

Мировая энергетика в настоящее время и на обозримую перспективу (до 2100 г.) ориентирована на использование органического топлива, главным образом, низкосортных углей, доля которых в выработке электроэнергии составляет 40%, а тепловой – 24%. В связи с этим разработка технологий эффективного и экологически чистого использования топлива является приоритетной задачей современности. Рассматриваемые плазмохимические технологии переработки топлив отвечают этим требованиям. В последнее время актуальность плазмохимических технологий возрастает еще больше в связи с истощением запасов нефти и газа, снижением качества твердых топлив и темпов прироста мощностей АЭС.

В настоящей работе представлены результаты многолетних исследований плазмохимических технологий пиролиза, гидрогенизации, термохимической подготовки к сжиганию, газификации и комплексной переработки твердых топлив и крекинга углеводородных газов [1-3]. Применение этих технологий для получения целевых продуктов (водород, технический углерод, углеводородные газы, синтез-газ, ценные компоненты минеральной массы углей) соответствует современным эколого-экономическим требованиям, предъявляемым к базовым отраслям промышленности.

	Таблица 1
Состав воздушно-угольных смесе	й
Table 1. Composition of air-coal mixt	ures

Tuble 1. Composition of an cour mixtures						
Howen	a	Масса, кг				
помер смеси	u _{ox}	угля	воздуха			
1	0	1000	0			
2	0,17	1000	360			
3	0,30	1000	640			
4	0,50	1000	1067			
5	0,75	1000	1600			
6	1,00	1000	2133			

Плазмохимические технологии переработки твердых топлив отличаются, главным образом, различными концентрациями газа-окислителя (воздуха, водяного пара, диоксида углерода, кислорода) и характеризуются различными значениями коэффициента избытка окислителя α_{ох} (табл. 1).

В табл. 1 значение α_{ох}=0 соответствует пиролизу угля, а $\alpha_{ox}=1$ – полной газификации угля при использовании воздуха в качестве окислителя. Следует отметить, что теоретически необходимое количество воздуха для сжигания 1000 кг этого угля составляет 5250 кг, т.е. почти в 2,5 раза больше, чем для его полной газификации ($\alpha_{ox} = 1,0$).

На рис. 1 и 2 представлен характерный равновесный состав газовой и конденсированной фаз при плазмохимической переработке низкосортного каменного угля зольностью 40 % и теплотой сгорания 16632 кДж/кг при а_{ох}=0,5.



Рис. 1. Зависимость концентраций органических и минеральных компонентов в газовой фазе от температуры плазмохимической переработки твердого топлива

Fig. 1. Dependence of concentrations of organic and mineral components in gas phase on temperature of plasma chemical processing solid fuel



Рис. 2. Зависимость концентраций углерода и минеральных компонентов в конденсированной фазе от температуры плазмохимической переработки твердого топлива

Fig. 2. Dependence of concentrations of carbon and mineral components in condensed phase on temperature of plasma chemical processing solid fuel

Газовая фаза в основном представлена синтез-газом (СО+Н₂), инертным по отношению к побочным продуктам процесса газификации. Концентрации балластных примесей Н2О и СО2 снижаются до нуля при увеличении температуры до 1400 К. Азотсодержащие вещества представлены в основном молекулярным азотом. При температурах выше 1750 К концентрация Н₂ за счет его диссоциации падает, а в газовой фазе появляется атомарный водород (H), концентрация которого увеличивается с температурой и достигает при 4000 К 23,34 %. Минеральные компоненты в газовой фазе представлены в основном алюминием (Al) и кремнием (Si). Концентрация углерода в конденсированной фазе снижается за счет его газификации в интервале температур 800-1200 К. В интервале температур 1200-1600 К концентрация углерода практически не меняется в связи с отсутствием свободного кислорода в газовой фазе. В интервале температур 1600-1800 К концентрация углерода резко снижается за счет его участия в реакциях восстановления оксидов железа и кремния с образованием их карбидов (Fe₃C и SiC). С увеличением температуры (1800-2600 К) все минеральные компоненты выходят в газовую фазу в форме следующих газообразных веществ: Al, Si, SiS, Fe, Al₂O, SiC₂ и др.

Технология плазмохимического крекинга заключается в нагреве углеводородных газов в электродуговом совмещенном реакторе до температуры их пиролиза (1900-2300 K) с образованием в едином технологическом процессе высокодисперсного технического углерода и водорода. Из рис. 3 видно, что практически во всем диапазоне температур в газовой фазе преобладает водород с концентрацией, близкой к 20 масс. %. В интервале температур 2500-5000 К в газовой фазе присутствует ряд углеводородов (C_3H , C_2H_2 , C_4H_2 и др.), которые с повышением температуры диссоциируют на составляющие их элементы: водород и углерод. Конденсированный углерод (C(c)) полностью переходит в газовую фазу при температуре выше 3200 К.



Рис. 3. Температурная зависимость состава продуктов плазмохимического крекинга пропанобутановой смесиFig. 3. Temperature dependence of products composition of plasma chemical cracking of propane-butane mixture

Плазмохимическая гидрогенизация твердых топлив, представляющая собой пиролиз угля в водородной среде, позволяет получить из дешевых низкосортных углей путем их обработки водородной плазмой ацетилен и другие углеводороды (этилен C_2H_4 , пропилен C_3H_6 , этан C_2H_6 и др.) [4]. Плазмохимическая гидрогенизация угля является новым и малоизученным процессом прямого получения ацетилена и алкенов в газовой фазе в отличие от традиционных процессов гидрогенизации (ожижения) углей.

В результате экспериментов по гидрогенизации низкосортного угля в плазмохимическом реакторе (рис. 4) при его мощности 50 кВт, расходах угля 3 кг/ч и пропанобутановой смеси 150 л/ч получен газ следующего состава, масс. %: $C_2H_6=50, C_2H_2=30, C_2H_4=10.$

Плазменное воспламенение углей основано на плазмохимической подготовке топлив к сжиганию, результатом которой является образование из низкосортного угля высокореакционного двухкомпонентного топлива (горючий газ и коксовый остаток), состав которого представлен на рис. 1 и 2. Высокореакционное двухкомпонентное топливо образуется уже при T = 900-1200 К, что позволяет проводить данный процесс при сравнительно низких удельных энергозатратах (0,05-0,4 кВт ч/кг угля) и эффективно использовать на ТЭС для безмазутной растопки котлов и стабилизации горения пылеугольного факела [5, 6]. На рис. 5 показан процесс самовоспламенения высокореакционного двухкомпонентного топлива в открытом пространстве.



Рис. 4. Схема установки для плазмохимической переработки топлива: 1 – плазмохимический реактор; 2 – диафрагма и камера разделения газа и шлака; 3 – шлакосборник; 4 – камера окисления; 5 – диафрагма; 6 – водяной скруббер; 7 – подача твердого топлива; 8 – система водяного охлаждения; 9, 10 – система электроснабжения; 11, 12 – система подачи центрального электрода; 13 – парогенератор; 14 – предохранительный клапан; 15 – подъемник шлакосборника.

Fig. 4. The scheme of the unit for solid fuel plasma processing: 1 – plasma reactor; 2 – chamber of gas and slag separation; 3 – slag tank; 4 – camera of oxidation; 5 – diaphragm; 6 – water scrubber chamber; 7 – coal dust feeder; 8 – cooling system; 9, 10 – electric power supply system; 11, 12 – feed system of central electrode; 13 – steam generator; 14 – safety valve; 15 – lift for slag catcher



Рис. 5. Факел высокореакционного двухкомпонентного топлива (расход угля 1 т/ч)

Fig. 5. Torch of the high reactive two component fuel (consumption of coal is 1 ton per hour)

Плазменная газификация и комплексная переработка углей для получения синтез-газа и ценных компонентов из минеральной массы углей исследовались на универсальной экспериментальной установке (рис. 4). С экологической точки зрения эти технологии наиболее перспективны. Их сущность состоит в нагревании угольной пыли электродуговой плазмой, являющейся окислителем, до температуры полной газификации, при которой органическая масса угля превращается в экологически чистое топливо - синтез-газ, свободный от частиц золы, оксидов азота и серы. При комплексной переработке углей одновременно с газификацией органической массы в том же реакционном объеме происходит восстановление оксидов минеральной массы угля углеродом коксового остатка (рис. 2) и образование ценных компонентов, таких как технический кремний, ферросилиций, алюминий и карбосилиций, а также микроколичеств редких металлов: уран, молибден, ванадий и др.

На основе сведения материального и теплового балансов были найдены интегральные показатели процесса. В табл. 2 представлены характерные результаты плазменно-паровой газификации низкосортного бурого угля зольностью 28 % и теплотой сгорания 13180 кДж/кг. Выход синтезгаза составил 95,2%, степень газификации углерода 92,3 % и степень обессеривания угля – 95,2 %.

Таблица 2 Интегральные характеристики плазменной газификации низкосортного бурого угля

 Table 2. Integral parameters of plasma gasification of low grade brown coal

	$Q_{y\partial}$,	CO	H_2	V 0/	V 0/	
1, К	кВт•ч/кг	Объем	ные %	$\Lambda_C, \%$	Λ_S , %	
3100	5,36	45,8	49,4	92,3	95,2	

Степень восстановления проб твердого остатка из различных узлов установки для плазмохимической переработки топлива и специальной ванны расплава около графитовой диафрагмы 2 (рис. 4) представлена в табл. 3. Из таблицы видно, что восстановленный материал обнаружен в шлаке и представлен в виде ферросилиция, карбидов кремния и железа. Максимальная степень восстановления оксидов минеральной массы угля наблюдается в шлаке со стенок электродуговой камеры реактора в зоне максимальных температур и достигает 47 %.

Таблица 3 Степень восстановления (Ѳ) минеральной массы угля

Table 3. Reduction degree of coal mineral mass (Θ)

Tuble b. Reduction degree of cour mineral mass (6)					
Место отбора проб	<i>Т</i> , К	$\Theta,\%$			
Шлак из ванны расплава	2600-2800	8.5-44.0			
Шлак со стенки дуговой камеры	2600-2900	16.5-47.3			
Материал из шлакосборника	2000-2200	6.7-8.3			

Эксперименты по плазменному пиролизу (крекингу) пропанобутановой газовой смеси были проведены в плазмохимическом реакторе номинальной мощностью 100 кВт (рис. 4). В экспериментах расход пропанобутановой смеси составлял 300 л/мин, а электрическая мощность плазмохимического реактора 60 кВт [3]. Во время экспериментов водород и сажа разделялись в водоохлаждаемой камере разделения газовой и конденсированной фаз 2. Водород удалялся в камеру окисления 4, а технический углерод высаживался на стенках реактора, медных водоохлаждаемых спиральных коллекторах, расположенных под крышкой и на выходной диафрагме реактора, а также в сажесборнике 3. После завершения экспериментов был произведен отбор проб из вышеуказанных узлов реактора. Физико-химический анализ проб технического углерода проводился с помощью просвечивающего электронного микроскопа. Результаты анализа показали, что продукты плазменного пиролиза пропанобутановой смеси, сконденсированные на поверхности графитовых электродов плазменного реактора, представляют собой различные наноуглеродные структуры преимущественно в форме «колоссальных» нанотрубок (рис. 6), обладающих высокой электропроводностью и механической прочностью, в 30 раз превышающей прочность кевларовой ткани [3]. На негативе 9091 проба в основном состоит из крупных «мохнатых» углеродных нанотрубок диаметром около 100 нм и длиной, превышающей 5 мкм. На негативе 9094 видны колоссальные углеродные нанотрубки с включением внутри металлической фазы каплевидной формы. Их диаметр достигает 300 нм. Негатив 9104 представляет «коленчатую» углеродную нанотрубку с диаметром 200 нм и более с внутренней перегородкой. Колоссальные нанотрубки могут представлять собой структуры в форме «октопуса» (негатив 9110). Диаметр такого октопуса в месте своего разветвления составляет около 400 нм. Характерно, что толщина стенок колоссальных нанотрубок может варьироваться от 30 нм (негатив 9104) до 100 нм (негативы 9094 и 9110).



Рис. 6. Фотографии наноуглеродных структур, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа Fig. 6. Photos of carbon nanostructures obtained with TEM

Результаты экспериментов подтвердили возможность получения водорода и конденсированного углерода, содержащего наноструктуры в виде колоссальных углеродных нанотрубок. На основании полученных результатов разработано техническое решение по созданию пилотной установки мощностью 1 МВт и производительностью по исходному природному газу 330 нм³/ч для осуществления плазмохимического крекинга углеводородных газов. Ожидаемый выход целевых продуктов составит 74% технического углерода (171 кг/ч) и 25% водорода (58 кг/ч).

В табл. 4 обобщены результаты исследований плазмохимической переработки твердых и газообразных топлив. Массовые отношения твердое топливо / окислитель варьируются в интервале 1.3-2.75, отношение уголь / водород составило 10 кг/кг, а расход пропанобутановой смеси для переработки в плазмохимическом реакторе мощностью 60 кВт составляет 18 м³/ч. Среднемассовые температуры процессов варьировались от 800 до 3200 К. Поскольку плазмохимическая подготовка угля к сжиганию основана на частичной газификации (степень конверсии 15-30 %), то температуры (800-1200 К) и удельные энергозатраты на этот процесс (0,05–0,40 кВтч/кг) невысокие.

При комплексной переработке углей конверсия их минеральной массы требует высоких температур (2200–3100 К), что приводит к повышению удельных энергозатрат до 2-4 кВтч/кг. При этом достигается высокая степень конверсии угля (90-100 %).

Плазменно-паровая газификация обеспечивает перевод в газовую фазу в основном органической массы угля, что не требует столь высоких температур, как при комплексной переработке, позволяет осуществлять процесс при сравнительно низких удельных энергозатратах (0.5-1.5 кВтч/кг) и достигать высокой степени конверсии (90-100 %).

Плазмохимическая гидрогенизация угля требует высоких температур (2800–3200 К), что приводит к высоким удельным энергозатратам на этот процесс (6,5–8 кВтч/кг), для достижения высокой степени конверсии (70-100 %) при прямом (одностадийном) получении ацетилена и алкенов в газовой фазе.

Для обеспечения высокой степени конверсии (98-100 %) углеводородного газа в совмещенном плазмохимическом реакторе не требуются такие высокие температуры, что позволяет осуществлять процесс при относительно невысоких удельных энергозатратах (2,2-3,8 кВтч/кг).

Отметим, что для всех исследованных процессов плазмохимической переработки топлив

Таблица 4

Оптимальные диапазоны рекомендуемых технологических параметров для плазмохимической переработки топлив

Tuble 4. Optimal ranges of recommended technological parameters for plasma chemical processing fuels						
Топливо /				Концентраци	ия, мг/нм ³	
плазмо-	ТК	Удельные энергозатраты,	Степень конверсии			
образующий	1, К	кВт∙ч/кг топлива	топлива, %	NO _x	SO _x	
газ						
	1. Г	Ілазмохимическая подготовк	а угля к сжиганию (во	здух)		
1,5–2,5	800-1200	0,05–0,40	15-30	1–10	1–2	
	2. Комплексная переработка углей (пар)					
1,3–2,75	2200-3100	2–4	90-100	1–2	1	
		3. Плазменная газифи	кация углей (пар)			
2,0–2,5	1600-2000	0,5–1,5	90-100	10-20	1–10	
	4. Плазмохимическая гидрогенизация углей (водород)					
10	2800-3200	6,5–8	70–100	0	0	
5. Плазмохимический крекинг пропанобутановой смеси						
18 м ³ /ч	1500-2500	2,2–3,8	98–100	0	0	

Table 4. Optimal ranges of recommended technological parameters for plasma chemical processing fuels

(табл. 4) характерны крайне малые концентрации вредных выбросов оксидов азота и серы, не превышающие 20 мг/нм³, что на порядок ниже, чем при традиционном использовании топлив.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате плазмохимической подготовки угля к сжиганию из исходного низкосортного угля получают высокореакционное двухкомпонентное топливо, которое активно воспламеняется при его смешении с вторичным воздухом в топке котла и устойчиво горит без сжигания дополнительного высокореакционного топлива, мазута или газа, традиционно используемых для растопки котлов и подсветки пылеугольного факела на ТЭС.

При комплексной плазмохимической переработке твердого топлива его органическая масса превращается в синтез-газ, а минеральная – в набор ценных компонентов.

При плазменно-паровой и воздушной газификации углей получается высококачественный синтез-газ, который может быть использован для синтеза метанола, а также в качестве высокопотенциального газа-восстановителя вместо металлургического кокса.

Плазмохимическая гидрогенизация твердых топлив является интенсивной ресурсосберегающей технологией прямого получения ацетилена и других ценных углеводородных газов из твердых топлив.

При плазмохимическом крекинге из углеводородных газов можно получать водород и конденсированный углерод.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Gorokhovski M., Karpenko E.I., Lockwood F.C., Messerle V.E., Trusov B.G., Ustimenko A.B. // Journal of the Energy Institute. 2005. V. 78. N 4. P. 157-171.
- Karpenko E.I., Messerle V.E., Ustimenko A.B. Plasma Aided Combustion and Fuels Utilization // Proceedings of the tenth International Conference on Combustion and Energy Utilisation (10th ICCEU). Mugla University. Mugla. Turkey. 04-08 May. 2010. P. 2 - 9.
- Messerle V.E., Ustimenko A.B. // Contributed papers of VI International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology. Minsk. Belarus. September 28 – October 2. 2009. P. 378 – 381.

 Жуков М.Ф., Калиненко Р.А., Левицкий А.А., Полак Л.С. Плазмохимическая переработка угля. М.: Наука. 1990. 200 с.;
 Zhukov M.F., Kalinenko R.A., Levitskiy A.A., Polak L.S.

Plasma chemical processing of coal. M.: Nauka. 1990. 200 p. (in Russian).

- Karpenko E. I., Karpenko Yu. E., Messerle V. E., Ustimenko A. B. // Thermal Engineering. 2009. V. 56. N 6. P. 456-461.
- 6. Askarova A.S., Messerle V.E., Nagibin A.O., Ustimenko A.B. // Acta Technica. 2011. V. 56. P. 338-355.

М.С. Пискарев, М.Р. Батуашвили, М.Ю. Яблоков, А.С. Кечекьян, А.Б. Гильман, А.А. Кузнецов

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПЛЕНОК ПОЛИФТОРОЛЕФИНОВ В ТЛЕЮЩЕМ РАЗРЯДЕ ПОСТОЯННОГО ТОКА

(Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН) e-mail: plasma@ispm.ru

Исследовано воздействие тлеющего разряда постоянного тока на свойства поверхности пленок полифторолефинов (ПФО). Установлено, что обработка в разряде на катоде и аноде приводит к значительному и устойчивому во времени увеличению поверхностной энергии и улучшению адгезионных характеристик пленок полимеров. Показано, что эффективность обработки на аноде и катоде зависит от химической структуры ПФО. Изменение структуры и состава поверхности пленок изучено методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии и Фурье-ИК-спектроскопии. Найдено, что на поверхности полимеров в результате воздействия разряда образуются новые кислородсодержащие группы.

Ключевые слова: полифторолефины, модификация поверхности, тлеющий разряд постоянного тока, катод, анод, гидрофильность, краевой угол смачивания

ВВЕДЕНИЕ

Полифторолефины (ПФО) обладают комплексом ценных химических и физических свойств – не растворяются и не набухают во многих органических растворителях, стойки к окислителям, кислотам и щелочам, имеют хорошие диэлектрические характеристики в широком интервале температур и частот и низкие значения коэффициента трения. Однако в ряде случаев при практическом использовании необходимо улучшение контактных свойств поверхности, что является, несомненно, задачей большой практической важности.

Для улучшения контактных свойств поверхности ПФО используют химическое травление [1], а также воздействие газовых разрядов: коронного [2], диэлектрического барьерного разряда [3], ВЧ-разряда (13.56 МГц) [4], СВЧ-разряда (2.45 ГГц) [5], НЧ-разряда (50 Гц) [6]. Указанные выше методы позволяют улучшить контактные свойства поверхности ПФО, однако достигаемые значения краевого угла смачивания по воде (θ), например, для ПТФЭ достаточно высоки. Попытки увеличить мощность разряда приводят, как правило, к увеличению скорости травления ПТФЭ и не дают эффекта улучшения контактных свойств [1]. Для улучшения контактных свойств ПФО методами химии высоких энергий необходима такая оптимизация параметров обработки, при которой основным является процесс функционализации поверхности, а не ее травления. Преобладание того или иного процесса зависит не только от параметров разряда, таких как тип разряда, рабочий газ, мощность процесса, время обработки, но и от химической структуры полимера. Например, обработка ПТФЭ в послесвечении ВЧ-разряда кислорода не приводит к заметному уменьшению величины θ , более того при увеличении мощности значения θ возрастают до 160° [7], что связано, вероятно, с изменением шероховатости поверхности вследствие травления, тогда как химический состав ее практически не изменяется. В то же время обработка поливинилиденфторида (ПВДФ) в послесвечении плазмы кислорода [8], а также при бомбардировке ионами аргона [9] приводит к уменьшению значений θ с 90° до 71 и 31°, соответственно.

Целью данного исследования является изучение влияния обработки в разряде постоянного тока на поверхностные свойства и химическую структуру пленок ряда ПФО. Использование данного типа разряда позволяет разделить воздействие положительно и отрицательно заряженных компонентов разряда при размещении модифицируемых образцов на катоде и аноде.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования использовали промышленные пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ, 40 мкм), сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом (Ф 4МБ, 80 мкм), сополимера тетрафторэтилена с этиленом (Ф 40, 50 мкм), поливинилиденфторида (ПВДФ, 80 мкм) и сополимера винилиденфторида с гексафторпропиленом (Ф 62, 50 мкм) производства ОАО «Пластполимер», г. Санкт-Петербург. Методика модифицирования пленок в разряде постоянного тока подробно описана в [10]. Образцы помещали на аноде и катоде и обрабатывали в проточном режиме при давлении рабочего газа (воздух) ~13 Па и токе разряда 50 мА в течение 10 и 60 с.

Изменение свойств поверхности характеризовали значениями краевых углов смачивания (θ), которые определяли гониометрическим методом (точность $\pm 1^{\circ}$) по двум рабочим жидкостям – воде (бидистилляту) и глицерину. На основании полученных результатов согласно методике [11] рассчитывали полную поверхностную энергию (γ), ее полярный (γ^{p}) и дисперсионный (γ^{d}) компоненты. Свойства поверхности изучали непосредственно после обработки в плазме, в зависимости от времени хранения пленок на воздухе при комнатной температуре, а также при прогреве в термошкафу при температуре от 50 до 200°С и времени прогрева от 5 до 30 мин.

Адгезионные характеристики пленок изучали с помощью метода, разработанного авторами применительно к тонким пленкам, модифицированным в плазме, с использованием липкой адгезионной ленты Scotch® 810 [12]. Она включает нанесение на исследуемую поверхность методом термического напыления в вакууме слоя алюминия толщиной ~ 100 нм, получение адгезионного соединения пленки с лентой Scotch® 810 и провеление Т-теста на отслаивание для полготовленного образца. Испытания проводили на универсальной машине Autograph AGS 10 KNG фирмы Shimadzu со скоростью 100 мм/мин. В результате экспериментов получали кривую, отражающую изменение сопротивления отслаиванию (А) по ллине образца.

Химическую структуру поверхности пленок изучали методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и Фурье-ИК-спектроскопии.

Спектры РФЭС получали с помощью прибора LAS – 3000 фирмы "Riber", оснащенного полусферическим анализатором с задерживающим потенциалом OPX–150. Для возбуждения фотоэлектронов использовали рентгеновское излучение алюминиевого анода (AlK_{α}=1486.6 эВ) при напряжении на трубке 12 кВ и токе эмиссии 20 мА. Положение пиков калибровали по стандартному пику C_{1S} (284.6 эВ) [13, 14]. Атомные концентрации элементов рассчитывали по стандартным формулам с использованием площадей фотоэлектронных пиков и коэффициентов элементной чувствительности, взятых из [15].

Спектры отражения измеряли с помощью Фурье-ИК-спектрометра "Bruker Equinox 50S" с приставкой MIRacleTM Single Reflection Horizontal ATR с кристаллом ZnSe в области 400–4000 см⁻¹ (500-кратное накопление при шаге сканирования 2 см⁻¹). Отнесение полос поглощения проводили согласно [16, 17].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены зависимости величины θ от времени обработки (*t*) в разряде постоянного тока на аноде (*1*) и катоде (*2*) для пленок ПТФЭ (а) и ПВДФ (б).



Рис. 1. Зависимость θ по воде пленок ПТФЭ (а) и ПВДФ (б) от времени (t) обработки в разряде постоянного тока (ток разряда 50 мА) на аноде (1) и катоде (2) по сравнению с обработкой пленки ПТФЭ в тлеющем НЧ-разряде (50 Гц) (3) [18]

Fig. 1. Changes in the water contact angle (θ) as functions of the treatment time (t) for the films modified at the (1) anode and (2) cathode at *I*=50 mA in comparison with the (3) treatment by glow LF discharge (50 Hz) [18]

Качественно зависимости имеют схожий характер – основные изменения θ происходят в течение первых 20 с, затем кривая постепенно выходит на плато и при значении $t \ge 60$ с значения θ больше не изменяются. Для пленок ПТФЭ более низкие величины θ достигаются при обработке на аноде ($\theta = 33^{\circ}$), чем на катоде ($\theta = 49^{\circ}$), подобные результаты были получены и для других перфторированных полимеров, в частности для сополимера тетрафторэтилена с гексафторпропиленом

[19]. В случае ПВДФ, напротив, более низкие значения в достигаются при обработке на катоде $(\theta = 10^\circ)$, чем на аноде $(\theta = 23^\circ)$, аналогичные зависимости наблюдались для других ПФО, в состав которых кроме атомов фтора входят атомы водорода (Ф 40, Ф 62). Эти результаты позволяют предположить, что при обработке в разряде постоянного тока ПФО, содержащих атомы водорода, под действием бомбардировки положительными ионами реализуется дополнительный реакционный канал с отрывом атомов водорода. Аналогичные результаты были получены при изучении зависимости величины в от тока разряда (при времени обработки 60 с). Следует особо отметить, что при обработке пленок ПТФЭ в тлеющем НЧразряде (рис. 1а, кр. 3), когда на образец воздействовали как отрицательно, так и положительно заряженные компоненты плазмы, были получены значительно более высокие значения краевого угла смачивания ($\theta = 85^{\circ}$) [18]. Таким образом, видно, что разделение заряженных компонентов разряда позволяет достичь значительно более низких величин в в процессе модифицирования пленок ΠФО.

Таблица 1

Свойства поверхности пленок полифторолефинов (обработка в разряде постоянного тока в течение 60 с при токе 50 мА) *Table 1.* Surface characteristics of the poly(fluoroolefine) films treated by the dc discharge at

tl	the discharge current of 50 mA for 60 s							
Полимер	Οδραδοτκα	θ вода,	Поверхностная энергия, мДж/м ²					
полимер	oopuooniu	град.	γ	$\gamma^{\rm p}$	$\boldsymbol{\gamma}^d$			
	исходный	120	13.18	0.03	13.15			
ПТФЭ	на аноде	33	61.5	42.0	19.5			
	на катоде	49	50.7	29.3	21.4			
	исходный	108	18.1	0.6	17.5			
Ф 4МБ	на аноде	20	68.7	51.8	16.9			
	на катоде	49	50.0	33.3	16.7			
	исходный	80	17.7	8.8	8.9			
ΠВДФ	на аноде	23	67.2	48.7	18.5			
	на катоде	10	72.1	55.5	16.6			
	исходный	85	32.9	4.1	28.8			
Φ40	на аноде	15	70.6	53.0	17.6			
	на катоде	9	72.4	56.0	16.4			
	исходный	81	25.3	12.8	12.5			
Φ 62	на аноде	21	68.4	49.4	19.0			
	на катоде	15	70.4	52.7	17.7			

В табл. 1 суммированы данные о поверхностных свойствах исходных и модифицированных в разряде постоянного тока на аноде и катоде пленок ряда ПФО. Видно, что в результате воздействия разряда поверхность всех исследованных пленок приобретает свойство гидрофильности; существенно возрастает поверхностная энергия, причем основные изменения происходят за счет увеличения ее полярного компонента. По эффекту обработки исследованные полимеры можно разделить на 2 группы: перфторированные ПФО (ПТФЭ, Ф4МБ), для которых более эффективна обработка на аноде, и водородсодержащие ПФО (ПВДФ, Ф 40, Ф 62), для которых меньшие значения θ достигаются при обработке на катоде. Следует также отметить, что обработка в разряде постоянного тока позволяет получить значения краевых углов смачивания более низкие, а работы адгезии и поверхностной энергии более высокие, чем иные известные методы модификации ПФО.

Исследования адгезионных характеристик пленок ПФО показали, что обработка в разряде постоянного тока позволяет существенно увеличить сопротивление отслаиванию (А) модифицированных пленок по отношению к напыленному слою Al. Для исходной пленки ПТФЭ величина А составляет 78±18 Н/м, причем при отрыве слой Al полностью переходит на Scotch® 810. Модификация пленки как на аноде, так и на катоде позволяет существенно увеличить значения А; при отрыве ленты Scotch® 810 весь Al остается на поверхности обработанной в плазме пленки, а величина А составляет 189±13 Н/м [12]. Для исходной пленки Ф 40 величина A составляет 61±4 Н/м, модифицированная на катоде пленка характеризуется значением A равным 310±15 H/м, а на аноде – 181±10 Н/м [20].

Однако для практического применения модифицированных пленок важно не только получение низких значений в непосредственно после воздействия плазмы, но и их стабильность в течение длительного времени. На рис. 2 представлено изменение в зависимости от времени хранения (т) на воздухе (при комнатной температуре и давлении) для пленок ПТФЭ и ПВДФ. Как видно, при хранении пленок, обработанных как на аноде, так и на катоде, величина в возрастает, причем основные изменения происходят в течение первых 3 сут. При дальнейшем увеличении времени кривые выходят на плато и значения θ , достигнутые через 14 суток, не изменяются затем в течение нескольких месяцев. Для образцов пленок ПФО, модифицированных на аноде, независимо от химической структуры полимера, величина в увеличивается в меньшей степени. Даже в том случае, когда более низкие значения θ были получены при обработке на катоде, например для пленки ПВДФ, то спустя сутки хранения они превышали значение θ пленки, модифицированной на аноде [21].



Рис. 2. Зависимость θ по воде от времени хранения на воздухе (τ) для модифицированных в разряде постоянного тока пленок ПТФЭ (*1*) и ПВДФ (*2*), обработанных на аноде (*1a*, *2a*) и катоде (*1к*, *2к*).

Fig. 2. Changes in the water contact angle (θ) as functions of the time (τ) of storage under the room conditions for the films of (*I*) PTFE and (2) PVDF modified at the (*I*a, 2a) anode and (*I* κ , 2 κ) cathode

На рис. 3 представлена зависимость θ (по воде) от температуры прогрева (Т) для модифицированных в разряде пленок ПТФЭ (а) и Ф 40 (б). Видно, что с увеличением T значения θ в обоих случаях возрастают, т.е. смачиваемость пленок заметно ухудшается. При нагревании пленки ПТФЭ, модифицированной на аноде (рис. 3 а, кр. 1) до 80°С величина в практически не меняется, однако при увеличении температуры до 150°С наблюдается почти линейный рост краевого угла смачивания и далее кривая выходит на плато, при этом θ достигает значения 87°, оставаясь существенно ниже исходного (до модифицирования пленки) θ =120°. Для модифицированной на катоде пленки ПТФЭ (рис. 3 а, кр. 2) наблюдается заметно большее увеличение θ с ростом температуры, после прогрева при 200°С величина в достигает 110°. Нагревание пленки Ф 40, модифицированной на аноде (рис. 36, кр. 1) приводит к постепенному увеличению θ до 80°. В то же время, нагрев обработанной на катоде пленки, характеризующейся изначально заметно меньшим θ , вызывает значительное более быстрое его увеличение до 85° (почти до исходного значения без модифицирования).

В настоящее время выделяют ряд факторов, связанных с увеличением θ модифицированных в плазме полимеров при хранении и нагревании:

 термодинамическая релаксация – уход функциональных групп с высокой поверхностной энергией с поверхности в объем; - процессы, связанные с взаимодействием свободных радикалов и других активных частиц, образовавшихся в результате обработки в разряде, друг с другом и с окружающей средой;

- диффузия низкомолекулярных примесей и олигомеров из объема на поверхность.



Рис. 3. Зависимость θ по воде от температуры прогрева (T) для пленок ПТФЭ (a) и Ф 40 (б), модифицированных в разряде постоянного тока на аноде (1) и катоде (2) [22]. Fig. 3. Dependence of the water contact angle (θ) on the heating temperature (T) for the films of (a) PTFE and (b) F 40 modified in

a dc discharge at the (1) anode and (2) cathode [22]

По разным данным толщина обработанного в плазме слоя ПФО составляет от 10 нм до нескольких мкм [23]. Методом ИК-спектроэллипсометрии нами было найдено, что для образцов ПТФЭ (пластина, h=1 мм), обработанных в разряде постоянного тока на аноде, толщина модифицированного слоя составляет 732±37 нм, а толщина шероховатого слоя равна 353±16 нм [24]. В рамках представлений о том, что наблюдаемые при хранении пленок эффекты связаны с гибелью активных центров вследствие диффузии молекулярных фрагментов с поверхности вглубь мате-
риала, интересно оценить, каковы должны быть коэффициенты диффузии, обеспечивающие полученную экспериментально кинетику возрастания θ от времени хранения [10]. Проведенные расчеты показали, что в пределах толщины диффузионного слоя 10³ нм полученная экспериментально зависимость увеличения θ при хранении не может быть объяснена диффузией низкомолекулярных фрагментов. Изменение поверхностных свойств модифицированных пленок ПФО связано с процессами, происходящими с молекулами полимеров, и описывается коэффициентами диффузии, которые могут быть характерны только для переноса довольно крупных фрагментов, соизмеримых с размером макромолекулярного клубка [10].

В табл. 2. приведены данные РФЭС для пленок ПФО до и после обработки в разряде постоянного тока на аноде и на катоде. Установлено, что в результате воздействия разряда на пленки, модифицированные на аноде, существенно снижается атомное содержание фтора, повышается атомное содержание углерода и появляются новые кислородсодержащие группы. Для пленок, обработанных на катоде, наблюдаются аналогичные изменения, однако несколько меньшие по величине.

Таблица 2

Данные РФЭС для исходных и модифицированных в разряде постоянного тока (50 мА, 60 с) пленок полифторолефинов

Table 2. XPS data for the initial and dc discharge (50 mA, 60 s) modified poly (fluoroolefine) films

Полинор	Ofnoform	Атомное с	тношение
полимер	Обработка	F/C	O/C
	исходный	1.89	_
ПТФЭ	на аноде	1.15	0.32
	на катоде	1.79	0.36
	исходный	1.86	-
Ф 4МБ	на аноде	1	0.41
	на катоде	1.72	0.23
	исходный	0.98	0.02
ПВДФ	на аноде	0.91	0.09
	на катоде	0.89	0.11
	исходный	1	-
Φ40	на аноде	0.39	0.32
	на катоде	0.58	0.31
	исходный	1.31	0.09
Φ 62	на аноде	0.32	0.47
	на катоде	1.1	0.38

Согласно данным ИК-спектроскопии основным различием в спектрах исходных и модифицированных на аноде пленок ПТФЭ и Ф 40 является заметное увеличение интенсивности полос поглощения в области 1650–1900 см⁻¹, связанных с образованием кислородсодержащих групп, и в области 3500–3600 см⁻¹, указывающих на адсорбцию воды полимерной пленкой [16, 17]. Подробное исследование спектров в области 1600–1900 см⁻¹ показало, что хорошо различаются три полосы: при 1880, 1720 и 1650 см⁻¹. Первые две относятся, вероятно, к валентным колебаниям карбонильных C=O групп, в том числе и групп –C(O)– F– (1880 см⁻¹) [16, 18]. Кроме того, полосы при 1885 и 1775 см⁻¹ могут быть связаны с образованием перфторкетонных групп при реакциях фрагментации третичных перфторалкоксидных радикалов [25]. Полосу поглощения при 1650 см⁻¹ можно отнести к двойным связям C=C, возникающим как при отрыве атомов фтора в полимерной цепи, так и при отрыве атомов водорода [25].

На рис. 4 представлены результаты исследования методом РФЭС пленок ПТФЭ, модифицированных в разряде постоянного тока на аноде, а также после хранения и нагревания. Видно, что спектр исходной пленки (рис. 4 а) состоит из пика в области 292.2 эВ, отвечающего группам CF₂, и небольшого пика в области 281 эВ, связанного с некоторым количеством примесей и отмеченного в ряде работ, посвященных изучению ПТФЭ [26, 27]. После обработки пленки в разряде постоянного тока на аноде вид спектра C₁₈ (рис. 4 б) претерпевает существенные изменения. При его разложении выделено 5 пиков: (1) в области 284.6 эВ (C-C, C=C), (2) - 286.5 3B (C-O-C, C-O, C-N, C-CF), (3) – 289.5 3B (C–F, O–C=O, CF–CF₂), (4) – 292.4 \ni B [-(CF₂-CF₂)_n-], (5) - 293.6 \ni B (CF₂-O, CF₃). Атомное содержание углерода в поверхностном слое пленки возрастает от 32.5 у исходного образца до 51.5 ат. %, а содержание фтора уменьшается от 51.5 до 30.7 ат. %. Таким образом, поверхность пленки становится более гидрофильной как за счет образования полярных групп различного строения, так и за счет уменьшения количества фторсодержащих групп.

При хранении модифицированных пленок на воздухе в спектре C_{1S} (рис. 4 в) наблюдаются следующие изменения: увеличивается интенсивность пиков (4) и (5), связанных с фторсодержащими группами и уменьшается интенсивность пика (2), который является основным для кислородсодержащих и других полярных групп. Эти результаты согласуются с увеличением краевых углов смачивания при хранении пленок и объясняются «уходом» полярных групп с поверхности за счет термодинамической релаксации молекул полимера.

Вид спектра C_{1s} для пленок, прогретых после модифицирования (рис. 4 г), отличается от спектра, полученного непосредственно после обработки в плазме, несколько большими пиками (4)



Рис. 4. С₁₅ РФЭС спектры исходной (а); модифицированной на аноде (б); модифицированной на аноде и хранившейся в течение 14 сут (в) и модифицированной на аноде и прогретой при 200° (г) пленок ПТФЭ [22]

Fig. 4. The C_{1S} XPS spectra of (a) the initial PTFE film, (b) the film modified at the anode, (c) the film modified at the anode and stored for 14 days, and (d) modified at the anode and heated to 200° [22]

и (5), связанными с количеством фторсодержащих групп на поверхности, и большим пиком (I), связанным с углеродным скелетом (С–С, С=С). Последнее может служить указанием на увеличение числа сшивок по атомам углерода [10]. Следует отметить малое изменение пика (2), связанного с полярными группами. Возможно следующее объяснение этих фактов. Полярные фрагменты могут быть связаны как с «длинными» цепями полимера, так и с «короткими» цепями, образовавшимися в результате деструкции под воздействием плазмы. Релаксационное поведение этих фрагментов может, по-видимому, существенно различаться. Если для «коротких» цепей возможен уход с поверхности при комнатной температуре, то для «длинных» цепей релаксация возможна только в виде изменения конформации цепи, содержащей концевые полярные группы, которые оказываются внутри клубка и не могут диффундировать внутрь образца. Сохранение концентрации атомов кислорода в спектре РФЭС модифицированного полимера после нагревания на воздухе до 200° может быть также связано с взаимодействием кислорода. диффундировавшего в полимер, с радикалами, образовавшимися под воздействием плазмы [27]. При этом на поверхности наблюдается существенное увеличение контактных углов смачивания и уменьшение поверхностной энергии, заметно большее, чем при хранении при комнатной температуре, и поэтому, нагрев образцов нельзя рассматривать как процесс «ускоренного старения». Что касается анализируемого методом РФЭС поверхностного слоя (<10 нм), то в нем остается достаточное количество определяемых полярных групп, которые не оказывают влияния на контактные свойства самой поверхности.

выводы

1. Показано, что обработка пленок полифторолефинов в разряде постоянного тока на катоде и аноде приводит к существенному улучшению их контактных свойств, возрастанию полной поверхностной энергии и ее полярного компонента.

2. Найдено, что обработка на аноде является более эффективной для перфторированных полимеров, тогда как для ПФО, в состав которых входят атомы водорода, более эффективна обработка на катоде.

3. Методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии и Фурье-ИК-спектроскопии показано возникновение на поверхности модифицированных ПФО новых кислородсодержащих групп, с образованием которых связано, по-видимому, улучшение их контактных свойств.

4. С помощью разработанного авторами метода проведено экспериментальное определение адгезионных свойств модифицированных пленок и показано, что сопротивление отслаиванию существенно возрастает. Исследована стабильность контактных свойств поверхности модифицированных в разряде постоянного тока пленок ПФО в зависимости от времени хранения и нагревания.

Показано, что модифицирование пленок полифторолефинов в разряде постоянного тока является эффективным методом изменения контактных свойств полимеров и получения материалов с ценными прикладными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президиума РАН 7П «Разработка методов получения химических веществ и создание новых материалов», гранта Президента РФ для государственной поддержки ведущих научных школ Российской Федерации НШ-4371.2010.3 и Госконтракта № 02.740.11.0143.

ЛИТЕРАТУРА

- Kim S.R. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 77. N 9. P. 1913-1920.
- Поциус А. В. Клеи, адгезия, технология склеивания. СПб: Профессия. 2007. 373 с.; Pocius A.V. Adhesion and Adhesives Technology. Munich: Hanser Publ. 2002. 313 p.
- 3. Liu Ch., Cui N., Brown N.M.D., Meenan B.J. // Surface & Coating Technology. 2004. V. 185. P. 311-317.
- Park Y.W., Tasaka S., Inagaki N. // J. Appl. Polym. Sci. 2002. V. 83. P. 1258-1267.
- Badey J.P., Urbaczewski-Espuche E., Jugnet Y., Sage D., Duc T.M., Chabert B. // Polymer. 1994. V. 35. P. 2472-2481.
- Пискарев М.С., Гильман А.Б., Оболонкова Е.С., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2007. Т. 41. № 6. С. 520-523;
 Piskarev M.S., Gilman A.B., Obolonkova E.S., Kuznetsov A.A. // High Energy Chemistry. 2007. V. 41. N 6. P. 440-462.
- 7. Vandencasteele N., Fairbrother H., Reniers F. // Plasma Process. Polymer. 2005. V. 2. P. 493-500.
- 8. **Park Y.W., Inagaki N.** // Polymer. 2002. V. 44. N 5. P. 1569-1575.
- Han S., Choi W.-K., Yoon K.H., Koh S.-K. // J. Appl. Polym. Sci. 1999.V. 72. N 1. P. 41-47.
- Пискарев М.С. Модифицирование поверхности пленок полифторолефинов в тлеющем разряде постоянного тока. Дис.... к.х.н. Москва: Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН. 2010. 120 с.;

Piskarev M.S. Modification of the Film Surface of Poly(fluoroolefines) by the Direct-Current Glow Discharge. Dissertation for candidate degree on chemical sciences. M.: ISPM RAS. 2010. 120 p. (in Russian).

- 11. **Wu S.** Polymer Interfaces and Adhesion. N.Y.: Marcel Dekker. 1982. 630 p.
- Яблоков М.Ю., Кечекьян А.С., Баженов С.Л., Гильман А.Б., Пискарев М.С., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 6. С. 569-572;
 Yablokov М.Yu., Kechek'yan A.S., Bazhenov S.L., Gilman A.B., Piskarev M.S., Kuznetsov A.A. // High Energy Chemistry. 2009. V. 43. N 6. P. 440-462.
- 13. **Rabek J. F.** Experimental Methods in Polymer Chemistry. New York: Wiley. 1980. 348 p.

- 14. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database. http://srdata.nist.gov.
- Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / Под ред. Бригтса Д., Сиха М.П. М.: Мир. 1987. 420 с.; Practical surface analysis by auger and X-ray photoelectron spectroscopy. Ed.Briggs D., Seah M.P. Ed. New York: Wiley Inc. 1983. 391 p.
- 16. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия. 1976. 471 с.; Dechant J., Danz R., Kimmer W., Schmolke R. Ultrarotspektroskopische Untersuchungen an Polymeren. Berlin: Akademie Verlag. 1972. 450 p.
- Купцов А.Х., Жижин Г.Н. Фурье–КР и Фурье–ИК спектры полимеров. М.: Физматлит. 2001. 582 с.; Kuptsov A.N., Zhizhin G.N. Raman and Infrared Spectra of Polymers. Elsevier: Amsterdam. 1998. 561 p.
- Гольдштейн Д.В. Физико-химические аспекты плазмохимической модификации политетрафторэтилена в тлеющем НЧ-разряде. Дисс... к.ф-м.н. М.: Научно-иссл. физико-химич. ин-т им. Л.Я. Карпова. 1990. 117 с. Gol'dshtein D.V. Physical-Chemical Aspects of Plasmachemical Modification of PTFE by Glow LF Discharge. Dissertation for candidate degree on physicomatematical sciences. M.: Karpov Institute of Physical Chemistry. 1990. 117 p. (in Russian).
- Пискарев М.С., Гильман А.Б., Шмакова Н.А., Яблоков М.Ю., Смульская Э.М, Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 6. С. 550-554;
 Piskarev M.S., Gilman A.B., Shmakova N.A., Yablokov M.Yu., Smul'skaya E.M., Kuznetsov A.A. // High Energy Chemistry. 2008. V. 42. N 6. P. 498-502
- 20. Батуашвили М.Р., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Пискарев М.С., Кечекьян А.С., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 2. С. 181-185; Batuashvili M.R., Gilman A.B., Yablokov М.Yu., Piskarev M.S., Kechek'yan A.S., Kuznetsov A.A. // High Energy Chemistry. 2011. V. 45. N 6. Р. 152-156.
- Пискарев М.С., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2009. Т. 43. № 5. С. 473-477;
 Piskarev M.S., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Shmakova N.A., Kuznetsov А.А. // High Energy Chemistry. 2009. V. 43. N 5. P. 418-422.
- Пискарев М.С., Батуашвили М.Р., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 1. С. 70-75;
 Piskarev M.S., Batuashvili M.R., Gilman A.B., Yablokov М.Yu., Kuznetsov А.А. // High Energy Chemistry. 2012. V. 46. N 1. P. 65-70.
- Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Вводный том IV. Под ред. Фортова В.Е. М.: Наука. 2000. С. 393; Encyclopaedia of low temperature plasma. V. 4. Ed. Fortov V.E. M.: Nauka. 2000. p. 393 (in Russian).
- 24. Макеев М.О., Иванов Ю.А., Мешков С.А., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю. // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 6. С. 574-576;
 Макееч М.О., Ivanov Yu.A., Meshkov S.A., Gilman A.B., Yablokov М.Yu. // High Energy Chemistry. 2011. V. 45. N 6. P. 536-538.
- 25. **Фторполимеры**. Под ред. Кнунянца И.Л. М.: Мир. 1975. 420 с.;
- Fluoropolymers. Ed.Wall L. New York:Wiley. 1972. 406 p.
 26. Vandencasteele N., Reniers F. // J. Electron. Spectr. & Related Phenomena. 2010. V. 178-179. P. 394-408.
- 27. Sarra-Bournet C., Turgeon S., Mantovani D., Laroche G. // Plasma Proc. Polym. 2006. V. 3. N 6-7. P. 506-515.

Ю.С. Акишев, А.Б. Гильман, М.Е. Грушин, А.И. Драчев, В.Б. Каральник, А.В. Петряков, Н.И. Трушкин

ИЗМЕНЕНИЕ ВО ВРЕМЕНИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ В ПЛАЗМЕ

(ГНЦ РФ Троицкий институт инновационных и термоядерных исследований, Институт синтетических полимерных материалов им Н.С. Ениколопова РАН) e-mail: akishev@triniti.ru; plasma@ispm.ru

Исследован процесс индуцированного снижения гидрофильных свойств пленок полипропилена (ПП) и полиэтилентерефталата (ПЭТФ), модифицированных в плазме. Установлено, что обработка модифицированных образцов УФ-излучением и продуктами тлеющего разряда в среде водорода приводит к снижению гидрофильных свойств образца – к старению. Исследована кинетика старения образцов. Проанализированы процессы, протекающие на поверхности пленок ПП и ПЭТФ при индуцированном старении.

Ключевые слова: полипропилен, полиэтилентерефталат, неравновесная плазма, тлеющий разряд, ультрафиолетовое излучение, гидрофильность, старение

ВВЕДЕНИЕ

Контакты полимеров с внешней средой происходят через их поверхность. Часто использование полимеров с уникальными объемными свойствами ограничивается несовместимостью характеристик поверхности с требованиями практики. В таких случаях для придания поверхности нужных свойств проводят ее модифицирование.

Для модификации поверхности полимерных материалов (например, для придания адгезионных, гидрофильных, гидрофобных, олеофобных и других свойств) широко применяется воздействие газоразрядной низкотемпературной плазмы (НТП). В такой плазме вблизи обрабатываемой поверхности создаются разнообразные активные агенты (ионы, электроны, фотоны, радикалы, возбужденные атомы и молекулы и т.д.), реагирующие с молекулами полимера. Перечисленные агенты не проникают глубоко внутрь полимера и потому воздействуют лишь на небольшое число его поверхностных слоев.

К настоящему времени опубликовано большое число статей, посвященных исследованию возможностей обработки полимеров в плазме и процессов взаимодействия активной плазмы с поверхностями полимеров [1-6]. Установлено, что воздействие НТП является не только эффективным, но и экологически безопасным методом изменения их поверхностных свойств. Однако до сих пор одной из нерешенных является проблема «старения» поверхности, обработанной в плазме, т.е. потеря со временем приданного поверхности свойства гидрофильности.

В литературе термин «старение полимеров» используется для обозначения процессов де-

градации объемных и поверхностных свойств под влиянием внешних факторов, таких как свет, температура, влажность, воздействие кислорода и озона, механические напряжения и другие [7]. Так, сшивка полимерных цепей приводит к большей жесткости и хрупкости полимеров, разрыв полимерных цепей ослабляет механическую прочность и т.д.

«Старение» тонкого модифицированного слоя поверхности происходит существенно быстрее объемного старения полимеров. Возможная причина состоит в том, что созданные в плазме функциональные группы зачастую являются хромофорами, способствующими фотодеградации. Существует большое число публикаций, посвященных исследованию процессов, ответственных за тот или иной механизм старения в конкретном полимере [7-9]. Констатируется, что на «старение» модифицированного слоя влияют объемная структура полимера и морфология его поверхности, параметры обработки в плазме (энерговклад, температура, природа и давление плазмообразующего газа), а также условия хранения обработанных пленок, включая наличие или отсутствие УФ-излучения [10]. Предлагается учитывать вклад диффузии низкомолекулярных примесей из объема полимера на поверхность [11, 12]. Отмечается возможная роль переориентации привитых полярных групп на поверхности внутрь полимера [13], а также положительная роль процессов сшивки полимерных цепей, которые снижают подвижность полярных групп и цепей полимера и тем самым приводят к стабилизации поверхностного слоя. Например, в [13, 14] было показано, что обработка полимеров в плазме инертных газов приводит к образованию большого числа сшивок в поверхностном слое, что существенно увеличивает время старения модифицированной поверхности.

Таким образом, несмотря на большие успехи в понимании медленного старения объема полимеров, механизмы быстрого старения тонкого слоя модифицированной поверхности сформулированы лишь на качественном уровне. Механизм этого явления во многих деталях остается недостаточно изученным. Отсутствуют также математические модели, обладающие предсказательными возможностями. Для создания таких моделей необходима экспериментальная информация по селективному воздействию внешних активных агентов на поверхность полимеров, модифицированных в плазме.

В данной работе изучено изменение во времени (старение) гидрофильных свойств поверхности пленок ПП и ПЭТФ, модифицированных в плазме, под воздействием УФ-облучения в воздухе и вакууме, а также под действием атомов водорода при пониженном давлении. При выборе условий эксперимента учитывали, что интенсивная и долговременная обработка пленок в неравновесной плазме или УФ-излучением может приводить не только к модификации поверхностного слоя полимера, но и к его абляции [15, 16] и изменению структуры полимера в объеме [17, 18]. Чтобы избежать абляции и объемной модификации пленок и не создавать дополнительных сложностей при интерпретации результатов, авторы работали с малыми дозами воздействия плазмы и УФ-излучения, которые были в ~100 раз меньше, чем в экспериментах [16-18].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использовали образцы пленок ПП (Celgard 240, 30 мкм) и ПЭТФ (Mylar[®], 15 мкм) шириной 2 см и длиной 20 см. Модифицирование полимеров проводили обдувкой неравновесной плазмой тлеющего разряда в воздухе при атмосферном давлении, использованный источник плазмы подробно описан в [6]. Время обработки было постоянным и составляло 1 с, при такой экспозиции удельная энергия, приходящаяся на единицу площади обрабатываемой поверхности, не превышала 5 Дж/см², что недостаточно для ее травления. Однако и при указанном уровне удельной энергии активные частицы плазмы приводят не только к гидрофилизации, но и к разрыву связей в молекулах полимера, т.е. разрыхляют верхние слои обработанной поверхности и снижают ее адгезионные свойства, поскольку образующиеся низкомолекулярные продукты (обрывки полимерных цепей) слабо связаны с полимером [18]. Низкомолекулярные фрагменты легко удаляются скотчем или смываются этиловым спиртом. Так, в [19] показано, что обработка в плазме приводила к снижению контактного угла смачивания от $\theta=92^{\circ}$ до $\theta=46^{\circ}$ для пленки ПП и от 72 до 35° для пленки ПЭТФ, соответственно. Смыв низкомолекулярных продуктов этиловым спиртом в ультразвуковой ванне в течение 3-5 мин с последующей сушкой пленок в воздухе увеличивал значения θ до 67° для ПП и 54° для ПЭТФ. Сохранение гидрофильности пленки после удаления верхнего разрыхленного слоя свидетельствует о том, что активные частицы плазмы взаимодействуют не только с самым верхним слоем полимера, но также проникают (диффундируют) внутрь полимера.

Эксперименты проводили с модифицированными пленками, промытыми и не промытыми в спирте. В каждом случае пленки разделяли на три группы. Контрольную группу №1 хранили при комнатной температуре и нормальном давлении на воздухе; группу №2 подвергали дозированному УФ-облучению в атмосферном воздухе и в вакууме; группу №3 обрабатывали в тлеющем разряде водорода при пониженном давлении.

В качестве источника УФ-излучения использовали ртутную лампу TUV-6 (Philips) мощностью 6 Вт и мощностью излучения 1.5 Вт на длине волны λ=253.7 нм (энергия кванта hv≅4.8 эВ). В естественных условиях интенсивность солнечного излучения в спектральном диапазоне $\lambda < 300$ нм весьма низка, но не равна нулю. Выбор излучения с длиной волны λ=253.7 нм продиктован доступностью источников такого излучения и возможностью быстрого получения фотостимулированных эффектов на исследуемых образцах полимеров. Облучаемые пленки располагали на расстоянии 2 см от лампы, рассчитанная плотность потока УФ-фотонов на ее поверхности составляла $\Phi \cong 10^{16}$ фотон/см²с, что соответствует потоку световой энергии с плотностью ≅10 мВт/см².

Эксперименты показали. что пленка ПЭТФ практически полностью поглощает УФизлучение, тогда как пленка ПП практически полностью его пропускает. Поглощение ПЭТФ в области λ=250-310 нм обусловлено наличием в химической структуре полимера кислородсодержащих групп [20, 21]. Спектр поглощения химически чистого ПП, состоящего только из атомов С и Н, расположен в области $16 < \lambda < 310$ нм [22]. Практически полное пропускание излучения с λ=253.7 нм свидетельствует, что концентрация примесных кислородсодержащих групп в исходном полимере очень низкая.

Использовали два режима УФ-облучения пленок: по 1.5 час с перерывом в 1-2 сут между сеансами и единовременно в течение от 1.5 до 7.5 час. Облучали либо сторону пленки, обработанную в плазме, либо противоположную сторону, процесс проводили в атмосферном воздухе и в вакууме, т.е. при наличии и в отсутствие кислорода. Специальными измерениями температуры было показано, что облучение пленок используемой лампой не приводит к заметному их нагреву, что исключало влияние термических эффектов на процессы старения под воздействием УФизлучения.

В качестве источника атомов водорода использовали стационарный тлеющий разряд низкого давления (Р = 270 Па), создаваемый в камере объемом 2.6 л в протоке водорода, объемная скорость которого составляла 0.1 л.атм/с. Перед началом каждого эксперимента камеру вакуумировали до давления ≈ 1.0 Па и затем в течение 10 мин промывали водородом при рабочем давлении. Тлеющий разряд создает большое количество атомов водорода, наличие которых зарегистрировано в спектре видимого излучения разряда (рис. 1). Интенсивность излучения Н₂ в ультрафиолетовой области $170 < \lambda < 350$ нм крайне низка, но достаточно высока в области вакуумного ультрафиолета $\lambda < 170$ нм (например, интенсивная атомная линия серии Лаймана $\lambda = 121.5$ нм) [22], который хорошо поглощается практически всеми полимерами.



Рис. 1. Спектр видимого излучения атомарного водорода в тлеющем разряде в молекулярном водороде (давление водорода Р=270 Па, ток разряда 10 мА, напряжение 5.4 кВ)
Fig. 1. Visible-light spectrum of atomic hydrogen in a glow discharge in molecular hydrogen (hydrogen pressure P=270 Pa, discharge current -10 mA, voltage -5.4 kV)

Внутри разрядной камеры модифицированные пленки закрепляли на двух широких пластинах, изготовленных из оргстекла, непрозрачного для вакуумного ультрафиолетового (ВУФ) и УФ-излучения (рис. 2). Пластины располагали параллельно друг другу по обе стороны водородной плазмы на расстоянии 10 мм. Обрабатываемые пленки помещали на обе стороны каждой пластины, при этом на пленку, обращенную к плазме, воздействовало ВУФ-излучение и активные частицы, тогда как на пленку, закрепленную на противоположной стороне, воздействовали только атомы водорода, переносимые за счет диффузии.



Рис. 2. Схема установки для индуцированного старения поверхности пленок ПП и ПЭТФ за счет воздействия атомов водорода и ВУФ-излучения: подложки из оргстекла (1), исследуемые полимерные пленки (2), корпус газоразрядной камеры (3), электроды (4)

Fig. 2. Plasma system set-up for induced aging of PP and PET films surfaces by hydrogen atoms and VUV radiation. Plexiglas substrates (1), polymer films under study (2), discharge chamber body (3), the electrodes (4)

Изменение свойств модифицированных пленок ПП и ПЭТФ, индуцированное УФ-фотонами и атомами водорода, определяли гониометрическим методом с помощью измерения краевого угла смачивания пленок водой (бидистиллят). Химический состав поверхностного слоя пленок исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) с использованием аналитического комплекса LAS 3000, производство ISA RIBER Франция. Для анализа состава функциональных групп поверхностного слоя пленок использовали метод ИК-спектроскопии многократного (6 отражений, 500 аккумуляций) нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Регистрация спектров МНПВО проводилась на ИК-спектрометре Bruker Equinox 55 с использованием приставки горизонтального типа A537 Bruker Optics, оснащенной трапециевидной призмой из ZnSe.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 3 приведены данные ИК-спектроскопии, а в табл. 1 – РФЭС для исходных и модифицированных в плазме пленок ПП и ПЭТФ.



Рис. 3. ИК-МНПВО-спектры пленок ПП (а) и ПЭТФ (б): исходной (1), модифицированной в плазме (2) и разностный до и после модифицирования (3).

Fig. 3. PP (a) and PET (b) films ATR spectra of the original film (1), plasma treated film (2) and difference spectrum of the treated and untreated films (3)

Таблица 1 Характеристики поверхности исходных и обработанных в плазме пленок ПП и ПЭТФ

Table 1. Surface characteristics of origin and treated by plasma PP and PET films

Образец		θ.	Атом	010	
		град.	концентрации, %		0/0
	I	_	C	0	
	исходный	92	97.3	2.7	0.03
ПП	обработан в	46	83.2	16.8	0.20
	плазме		00.2	1010	0.20
	исходный	72	68.1	31.9	0.47
ПЭТФ	обработан в	35	56.6	13.1	0 77
	плазме	55	50.0	43.4	0.77

Результаты, представленные на рис. 4, показывают, что увеличение контактного угла со временем происходит с разной скоростью. В течение первых 5–10 сут наблюдается быстрое увеличение θ , причем в пределах точности измерений O/C ухудшение смачивания поверхности не сопровождается уменьшением количества кислорода в приповерхностном слое. На отсутствие прямой корреляции между величиной θ и отношением O/C в приповерхностном слое обработанного полимера указывалось [23, 24]. Другими словами, смачиваемость поверхности определяется не только содержанием связанного кислорода, но и наличием других структур, например, винильных групп.



Рис. 4. Зависимость контактного угла смачивания θ (1) и отношения O/C (2) для модифицированных в плазме пленок ПП (а) и ПЭТФ (б) от времени хранения на воздухе при комнатных условиях. (3) и (4) - θ и O/C для исходной пленки

Fig. 4. The contact wetting angle θ (1) and the ratio O/C (2) for the plasma treated PP (a) and PET (b) films as a function of storage time in ambient air. (3) and (4) are θ and O/C for original film

Было установлено, что УФ-облучение на воздухе не оказывает влияния на свойства поверхности исходной пленки ПП, в то же время оно весьма эффективно ухудшает гидрофильность пленки, модифицированной в плазме.

Контактные углы на рис. 5 измеряли до и сразу после облучения в дни, помеченные квадратами. Представленные результаты показывают, что УФ-облучение пленки ПП на воздухе способно полностью восстановить ее исходные гидрофобные свойства за несколько часов. Поскольку пленка прозрачна для УФ-излучения, то эффект не зависит от направления облучения – «ускоренное старение» происходит как при облучении модифицированной стороны пленки, так и противоположной стороны. Кроме того, увеличение θ не зависит от способа облучения (непрерывное или периодическое небольшими дозами), важна только общая длительность облучения, т.е. полная доза поглощенной световой энергии.



Рис. 5. Увеличение θ пленки ПП, модифицированной в плазме, в зависимости от времени хранения в воздухе: (1) – без УФ-облучения; (2) –индуцируемое последовательными дозами УФ-излучения; одна доза соответствует 1.5 час облучению пленки; дозы повторялись через сутки; (3) - θ для исходной пленки

Fig. 5. An increase of θ of the plasma treated PP film as a function of storage time in air: (1) – no UV irradiation, (2) – induced by successive doses of UV radiation; one dose corresponds to 1.5 hours exposure of the film; the doses were repeated over a day; (3) is θ for the original film

В отличие от ПП пленки ПЭТФ полностью поглощают УФ-излучение с длиной волны λ =253.7 нм. Поскольку эффективная толщина слоя поглощения УФ в ПЭТФ составляет несколько десятков нанометров [21, 22], что намного меньше толщины использованной пленки, то облучение оказывает влияние только на одну сторону пленки, обращенную к источнику УФ-излучения.

При хранении на воздухе в комнатных условиях модифицированная пленка ПЭТФ сохраняет гидрофильные свойства в течение длительного времени (≥ 150 сут). УФ-облучение длительностью менее 1.5 час не оказывает заметного влияния на гидрофильные свойства пленки, затем наблюдается уменьшение гидрофильности, однако угол θ остается меньшим, чем исходный (72°). После 3 час наблюдается улучшение гидрофильное ности, а конечное состояние поверхности после >

6 час облучения характеризуется θ =10°, который меньше, чем непосредственно после модифицирования пленки.



Рис. 6. Зависимость контактного угла смачивания пленки ПЭТФ от времени УФ-облучения на воздухе: (1) – гидрофилизация исходной пленки под воздействием УФ-облучения; (2) – индуцированное УФ-облучением уменьшение гидрофильности модифицированной в плазме пленки, сменяющееся увеличением; (3) – гидрофилизация УФ-облучением обработанной в плазме пленки, промытой перед облучением в

спирте; (4) – Ө для исходной пленки.

Fig. 6. The contact wetting angle of PET film as a function of the UV irradiation time in air: (1) - hydrophilization of the origin film by UV irradiation; (2) – induced by UV irradiation degradation of hydrophilicity of plasma treated film followed by an increase of hydrophilization; (3) – the plasma treated film hydrophilization by UV irradiation. The film was washed in ethanol prior to UV irradiation; (4) is θ for the original film

Эксперименты показали, что длительное УФ-облучение способно гидрофилизировать исходную пленку ПЭТФ. Следует отметить, что величины θ в результате воздействия УФ-излучения практически не зависят от первоначального состояния облучаемой пленки (обработана пленка в плазме или не обработана, промыта спиртом или нет). Промывка в спирте пленок ПЭТФ, подвергнутых УФ-облучению в воздухе, не оказывала влияния на величину θ при времени обработки ≤ 3 час., но приводила к заметному увеличению θ от ~ 10-15° до в ~35-37° при облучении в течение 6 час. Отмеченный факт свидетельствует о том, что с ростом дозы УФ-облучения увеличивается деструкция полимерных цепей и образуются низкомолекулярные фрагменты, которые легко удаляются с поверхности при промывке в спирте.

Результаты экспериментов с модифицированными пленками ПЭТФ по старению под воздействием малых доз УФ-облучения приведены на рис. 7 (пленки после обработки в плазме не промывали в спирте). Модифицированные пленки облучали дозами по 1.5 час с перерывом в 1-2 сут. Контактный угол измеряли в контрольные дни до и сразу после облучения пленки. Периодическое облучение, также как и непрерывное, сначала вызывает уменьшение гидрофильности, но затем приводит к ее увеличению. Следует отметить, что изменение θ за счет старения при хранении пленки (рис. 7, кр. 1) за время облучения практически несущественно. Очевидно, что резкое изменение θ (рис. 7, кр. 2) происходит именно вследствие кратковременного УФ-облучения пленки в контрольные дни.



Рис. 7. Зависимость контактного угла θ смачивания пленки ПЭТФ от времени хранения на воздухе (1) и при периодическом УФ-облучении (2), (3) - θ для исходной пленки Fig. 7. The contact wetting angle of PET film as a function of storage time in air (1) and under periodic UV irradiation (2); (3) is θ for the original film

Эксперимент показал, что величина θ при фотоиндуцированном «старении» практически не зависит от способа облучения модифицированной пленки (непрерывное облучение в течение одного эксперимента или облучение малыми дозами в течение нескольких суток). Значение имеет только общая длительность облучения, т.е. полная доза энергии, поглощенной поверхностью, так что одинаковым дозам соответствует одинаковая величина краевого угла смачивания.

Величина θ зависит от количества кислорода, связанного в приповерхностных слоях полимерной пленки, но не определяется только им. Связанный кислород может находиться в составе различных функциональных групп. Приведенные ниже результаты РФЭС (рис. 8) дают возможность ответить на вопрос, в каких функциональных группах содержится связанный кислород в пленке ПЭТФ, облученной УФ-излучением.



Рис. 8. Данные РФЭС для исходной (а) и облученной УФизлучением на воздухе в течение 2 (б) и 6 час (в) пленки ПЭТФ

Fig. 8. The results of XPS analysis of the original (a) PET film and irradiated one by UV light in air for 2 hours (6) and 6 hours (B)

Обработка исходной пленки ПЭТФ УФизлучением в воздухе приводит к росту концентрации кислорода в приповерхностном слое. Однако вклад различных каналов связывания кислорода зависит от дозы облучения. При невысоких дозах (2 час) количество связанного кислорода в пленке увеличивается за счет образования функциональных групп, содержащих С=О (альдегиды и кетоны) и С-О-С связи (эфиры), в то время как концентрация кислорода в функциональных группах, содержащих С-О связь (спирты), практически не изменяется. Иная ситуация наблюдается при высоких дозах УФ-облучения (6 час) – в этом случае происходит увеличение количества кислорода в функциональных группах, содержащих С-О связь, а концентрация кислорода в функциональных группах, содержащих С=О и С-О-С связи, уменьшается. Количественные результаты приведены в табл. 2.

Таблица 2

Изменение характеристик пленки ПЭТФ под воздействием УФ-облучения (λ =253.7 нм) на воздухе *Table 2*. Changing the characteristics of the PET film at UV radiation (λ =253.7 nm) in air

Образец	θ, град.	Атомные к ции	онцентра- , %	O/C
		С	0	
Исходный	75	68.3	31.7	0.46
Облучен 2 час	46	51.1	48.9	0.96
Облучен 6 час	13	48.8	51.2	1.05



Рис. 9. ИК-МНПВО-спектр исходной (1), после УФоблучения (2) в атмосфере воздуха в течение 6 час и разностный спектр (3) обработанной и исходной пленки ПЭТФ Fig. 9. ATR spectra of the original PET film (1), after its processing by UV irradiation (2) in air for 6 hours and difference spectrum of the treated and untreated films (3)

ИК спектр МНПВО облученной пленки ПЭТФ (рис. 9) показывает, что ее модифицированный поверхностный слой обогащен кислородсодержащими функциональными группами, содержащими С–О и С=О связи (гидроксильные группы ~С–О–Н, гидропероксидные группы ~С– О–О–Н, кетоны ~(CH₃)С=О, альдегиды ~НС=О, карбоксильные группы ~(OH)С=О), а также группами, содержащими двойные углеродные связи С=С (винильные –СH=CH₂, трансвиниленовые – CH=CH– и винилиденовые >C=CH₂).

В серии экспериментов исходная пленка ПЭТФ была подвергнута УФ-облучению в камере низкого давления (остаточное давление воздуха $P \le 1.0$ Па, т.е. при низкой концентрации кислорода $\le 6 \cdot 10^{14}$ см⁻³, что в 10⁴ раз меньше концентрации кислорода в воздухе). Время облучения составляло 2, 4 и 6 час, в процессе облучения проводилось непрерывное вакуумирование камеры. Затем пленки вынимали и исследовали методом РФЭС, а также проводили измерения контактного угла смачивания с обеих сторон. Величину θ измеряли сразу после облучения и через 2 сут после обработки. После измерения пленку в течение 5 мин промывали в этаноле, просушивали на воздухе и затем вновь измеряли θ . Во всех случаях значения θ оставались неизменными и характерными для исходной пленки $\theta \sim 72^\circ$. Полученные результаты приведены в табл. 3. Таким образом, несмотря на полное поглощение УФ-излучения исходной пленкой ПЭТФ, ее гидрофилизации в отсутствие кислорода не происходит.

Таблица 3

Изменение характеристик пленки ПЭТФ под воздействием УФ-излучения (λ =253.7 нм) в вакууме *Table 3*. Changing the characteristics of the PET film at UV radiation (λ =253.7 nm) in vacuum

Образец	θ, град	Атом концент	иные рации, %	O/C	
I ·	, <u>1</u>	С	0		
Исходный	72	68.3	31.7	0.46	
Облучен 2 час	72	69.6	30.4	0.44	
Облучен 6 час	72	69.5	30.5	0.44	

В другой серии экспериментов исследовали изменение гидрофильности пленок ПП и ПЭТФ, модифицированных в плазме, в вакууме под воздействием УФ-облучения и без него. Полученные результаты по изменению θ со временем представлены на рис. 10.

УФ-облучение в вакууме приводит к быстрому уменьшению гидрофильных свойств, причем для пленок, обработанных в плазме и затем промытых в этаноле, процесс происходит значительно быстрее, чем для не промытых. В случае пленки ПЭТФ обнаружено, что в вакууме происходит самопроизвольное постепенное увеличение контактного угла смачивания до значения, соответствующего промытой пленке. Этот эффект может быть связан с удалением в вакууме слабо связанных с поверхностью продуктов деструкции полимерных цепей. В целом, ухудшение гидрофильных свойств пленок ПП и ПЭТФ под действием УФ-облучения происходит быстрее в вакууме, чем в воздухе. Сравнение характеристик поверхности пленки ПЭТФ, модифицированной в плазме, под воздействием УФ-облучении в вакууме и воздухе приведено в табл. 4.

Эксперименты с разрядом в водороде проводили при давлении 270 Па, токе 10 мА и напряжении U=5.4 кВ. Было установлено, что исходные пленки ПП и ПЭТФ не изменяли свои контактные свойства при обработке в тлеющем разряде водорода, плазма которого характеризуется высокой концентрацией атомов водорода и ВУФ-излучением (интенсивная атомная линия серии Лаймана λ =121.5 нм). Контактные углы смачивания этих пленок не отличались от исходных при длительности обработки до 5 мин. Таким образом, атомы Н и ВУФ-фотоны в отсутствие кислорода не придают поверхности пленок ПП и ПЭТФ гидрофильные свойства.



Рис. 10. Изменение контактного угла смачивания (θ) обработанных в плазме пленок ПП (а) и ПЭТФ (б) от времени в вакууме: *1* – без последующего УФ-облучения, *2* – с последующим УФ-облучением, *3* – промывка спиртом без последующего УФ-облучением, *4* – промывка спиртом с последующим УФ-облучением, *5* – θ для исходной пленки
Fig. 10. The PP (a) and PET (b) contact angle change with respect to time in vacuum: 1 - without following UV irradiation; 2 – with following UV irradiation; 4 – washout in ethanol without following UV irradiation; 5 is θ for the original film

Иная ситуация наблюдается для пленок, предварительно модифицированных в плазме воздуха при атмосферном давлении. На рис. 11а представлено изменение θ модифицированной поверхности пленки ПП в зависимости от времени ее нахождения в среде тлеющего разряда водорода. Пленка располагалась на фронтальной стороне подложки (рис. 2) и потому контактировала с водородной плазмой и облучалась ВУФ-излучением. Видно (кр. 1), что поверхность пленки ПП чрезвычайно быстро (всего за 10 с) теряет гидрофильные свойства.

Таблица 4.

Изменение характеристик модифицированного в плазме поверхностного слоя пленки ПЭТФ под воздействием УФ-излучения в вакууме и воздухе *Table 4.* Changing the characteristics of the plasma modified surface layer of the PET film at UV radiation in vacuum and in air

		Атомные		
Образец	θ, град	ци	O/C	
		С	0	
Исходный	72	68.1	31.9	0.47
Обработан в				
плазме на воз-	35	56.6	43.4	0.77
духе				
3 час облуче-	70	66.2	33.8	0.51
ния в вакууме	70	00.2	55.8	0.51
3 час облуче-	58	53 5	16.5	0.87
ния на воздухе	50	55.5	40.5	0.87
6 час облуче-	70	67.3	32.7	0.40
ния в вакууме	70	07.5	52.7	0.49
6 час облуче-	15	10.3	50.7	1.03
ния на воздухе	15	49.5	50.7	1.05

Уменьшение гидрофильности пленки ПП, расположенной на тыльной стороне непрозрачной подложки (рис. 2), происходит только под воздействием атомов водорода. В этом случае требуется большее время для восстановления исходных гидрофобных свойств – 40 с вместо 10 с (рис. 11 а, кр. 2). Отметим, что в среде молекулярного водорода гидрофильность пленки не изменялась.

Гидрофильность пленки ПЭТФ также очень быстро уменьшается под воздействием активных частиц водородной плазмы низкого давления, экспериментальные результаты представлены на рис. 11б. Время, в течение которого происходит увеличение θ до значения, характерного для исходной пленки, составляет 20 с и, в отличие от пленки ПП, практически не зависит от расположения и ориентации пленки на подложке (рис. 2). Возможно, что этот эффект связан с определяющим влиянием атомов водорода по сравнению с другими активными агентами водородной плазмы, такими как заряженные частицы и ВУФ-излучение.

Аналогичные результаты получены при «старении» модифицированных пленок ПП и ПЭТФ, индуцированном активными частицами плазмы метана. Атомы водорода и радикалы CH, CH₂ и CH₃, образующиеся в плазме метана, за десятки секунд приводят к существенному увеличению краевых углов смачивания указанных полимеров.



Рис. 11. «Старение» пленок ПП (а) и ПЭТФ (б) в зависимости от времени пребывания (t) в тлеющем разряде водорода при расположении образцов на фронтальной (1) и тыльной (2) стороне подложки (см. рис. 2), (3) – θ для исходной пленки Fig. 11. The "aging" of PP (a) and PET (b) films as a function of residence time (t) in hydrogen glow discharge. The films are located on the frontal (1) side and on the back (2) side of the substrate (see Fig. 2). (3) is θ for the original film

С учетом большого количества двойных С=С связей, обнаруженных в ИК-МНПВО-спектре обработанных в плазме пленок (рис. 3), мы полагаем, что первая быстрая стадия ухудшения гидрофильности при хранении (рис. 4) связана с изменением структур, содержащих двойные связи, например, с образованием в модифицированном слое поперечных сшивок между полимерными цепями. Вторая стадия существенно более длительная (вплоть до нескольких месяцев) и медленное ухудшение смачивания обусловлено, вероятно, постепенным уменьшением количества связанного кислорода в приповерхностном слое. Возможно, что именно сшивка полимерных цепей, происшедшая на первой стадии, обусловливает большую стабильность функциональных групп, содержащих кислород.

Чрезвычайно быстрая деградация гидрофильности под воздействием атомов водорода обусловлена, вероятно, быстрыми процессами взаимодействия водорода по двойным С=С углеродным связям с уменьшением ненасыщенности, а также за счет отщепления атомов кислорода от кислородсодержащих функциональных групп с образованием воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установлено, что деградация гидрофильности пленок ПП и ПЭТФ, модифицированных в плазме, активируется под действием ультрафиолетового облучения с длиной волны λ =253.7 нм, причем поведение контактного угла смачивания зависит от природы пленки и от среды (вакуум или атмосферный воздух), в которой происходит УФ-облучение. Еще более сильное влияние на изменение гидрофильных свойств пленок ПП и ПЭТФ оказывает их обработка в среде, содержащей атомы водорода. В этом случае время процесса деградации гидрофильности сокращается до 10-40 с.

Полученные результаты показывают, что при моделировании изменения гидрофильности полимерных пленок, модифицированных в плазме, следует учитывать не только деградацию в приповерхностном слое кислородсодержащих групп, но также и групп с двойными углеродными связями.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 08-02-00601-а).

ЛИТЕРАТУРА

- Гильман А.Б., Драчев А. И., Кузнецов А.А., Лопухова Г.В., Потапов В.К. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 2. С. 141-145;
 Gilman A.B., Drachev A.I., Kuznetsov A.A., Lopukhova G.V., Potapov V.K. // High Energy Chemistry. 1997. V. 31. N 2. P. 121-125.
- Akishev Yu.S., Leys C., Temmerman E., Trushkin N.I., Versshuren J. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. P. 505-509.
- Пономарев А.Н., Василец В. В., Тальрозе Р.В. // Химическая физика. 2002. Т. 21. № 4. С. 96-102;
 Ponomarev A.N., Vasilets V.N., Talrose R.V. // Khimicheskaya fizika. 2002. V. 21. N 4. Р. 96-102 (in Russian).
- Plasma Technology for Hyperfunctional Surface. Food, Biomedical and Textile Applications. Ed. Rausher H., Perucca M., Buyle G., Weinheim: WILEY-VCH, Verlag, GmbH&Co. KGaA. 2010. 400 p.
- 5. **Dorai R. and Kushner M.** // J. Phys. D: Appl. Phys. 2003. V. 36. P. 666.
- Akishev Yu., Grushin M., Dyatko N., Kochetov I., Napartovich A., Trushkin N., Tran Minh Duc, Descours S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 235203.
- Заиков Г.Е. // Успехи химии. 1991. Т. 60. С. 2220-2249; Zaikov G.E. // Russ Chem Rev. 1991. V. 60. Р. 1145-1162.

- Rabek J.F. Polymer photodegradation mechanisms and experimental methods. London. Chapman &Hall. 1995. P. 596.
- 9. **Hollander A., Thorne J.** Plasma polymer films. Ed. Hynek Biederman. London. Imperial college press. 2004. P. 392.
- 10. Siow K. S., Britcher L., Kumar S., Griesser H. J. // Plasma Processes and Polymers. 2006. V. 3. P. 392–418.
- 11. Василец В.Н., Пономарев А.Н. Кинетика и механизм химического взаимодействия НТП с полимерами. Материалы 9 Школы по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ. Иваново: Ивановский государственный химико-технологический ун-т. 1999. С. 18-32; Vasilets V.N., Ponomarev A.N. Kinetics and mechanism of chemical interaction of LTP with polymers. Proceeding of plasma chemistry school for young scientists of Russia and CIS Countries. Ivanovo: Ivanovo State Chemical-Technological Univ. 1999. Р. 18-32 (in Russian).
- Пискарев М.С. Модифицирование поверхности пленок полифторолефинов в тлеющем разряде постоянного тока. Дис.... к.х.н. М. ИСПМ РАН. 2010; Piskarev M.S. Modification of polufluoroolefines film surface in DC glow discharge. Candidate dissertation for chemical science. M. ISPM RAS. 2010 (in Russian).
- 13. Clark D. T. and Dilks A. // Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition. 1978. V. 16. N 5. P. 911-936.

- 14. Shahidzadeh-Ahmadi N., Arefi-Khonsari F. and Amouroux J. // J. Mater. Chem. 1995. V. 5. N 2. P. 229-236.
- Hong J., Truica-Marasescu F., Martinu I., Wertheimer M.R. // Plasmas and Polymers. 2002. V. 7. N 3. P. 245-260.
- 16. Wilken R., Hollander A., Behnisch J. // Plasmas and Polymers. 2002. V. 7. N 1. P. 19-39.
- Гильман А.Б., Ришина Л.А. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 5. С. 336-341;
 Gilman A.B., Rishina L.A. // High Energy Chemistry. 2003. V. 37. N 5. P. 291-296.
- Wilken. R., Hollander.A., Behnish J. // Plasmas and Polymers. 1998. V. 3. N 3. P. 165-175.
- Akishev Yu.S., Napartovich A.P., Trushkin N.I., Grushin M.E. // Plasmas and Polymers. 2002. V. 7. N 3. P. 261-289.
- Niyuzi F. and Savenkova I.V. Photodegradation and Light Stabilization of Heterochain Polymers. Ed. Zaikov G.E. Boston: VSP. Leiden. 2006. P. 191.
- Handbook of photochemistry and photophysics of polymer materials. Ed. Norman S. Allen. Hoboken: Wiley&Sons, Inc. 2010. 689 p.
- 22. Wertheimer M.R., Fozza A.C., Hollander A. // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. 1999. B 151. P. 65-75.
- 23. Paynter R. W. // Surf. Interface Anal. 2000. V. 29. P. 56-64.
- 24. Occihiello E., Morra M., Morini G., Garbassi F. // J. Appl. Polym. Sci. 1991. V. 42. P. 551-559.

УДК 621.382:537.535

А.Е. Петров, Т.Г. Шикова, В.А. Титов, А.Д. Федорова

МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК В ПОСЛЕСВЕЧЕНИИ РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ В ПОТОКЕ ВОЗДУХА

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

Экспериментально получены физические характеристики разряда постоянного тока в потоке воздуха при атмосферном давлении. Показано, что обработка полимерных пленок в потоковом послесвечении разряда приводит к окислению поверхности и улучшению ее смачиваемости.

Ключевые слова: тлеющий разряд атмосферного давления, модификация полимеров, полиэтилен, полипропилен, политетрафторэтилен, полиэтилентерефталат

ВВЕДЕНИЕ

Электрические разряды, возбуждаемые при атмосферном давлении, представляют большой интерес как источники активных частиц для плазмохимических приложений. Различные типы таких разрядов могут использоваться для инициирования окислительно-восстановительных реакций в растворах электролитов [1, 2], разрушения вредных и токсичных примесей в воздухе и в воде [3-5], синтеза наноструктур и осаждения покрытий [6-9], стерилизации и модифицирования поверхности материалов и изделий [3, 10-13]. В обзорах [14, 15] показаны перспективы биомедицинских применений разрядов атмосферного давления в разных газах.

Как правило, разряды при атмосферном давлении имеют малые размеры (диаметр зоны плазмы от нескольких микрометров до 1 мм), характеризуются большой удельной мощностью, рассеиваемой в плазме, и, как следствие, рядом особенностей устойчивого поддержания разряда и протекания в нем плазмохимических процессов. Это послужило основанием для выделения их в особый класс микроразрядов (чаще используется термин «микроплазма») [6, 7, 9]. Как и для других плазмохимических систем, химическая активность микроразрядов тесно связана с их физическими характеристиками, включая распределения компонентов плазмы по поступательным и внутренним степеням свободы. Свойства микроразрядов атмосферного давления и возможности их применения изучены сегодня недостаточно.

Цель данной работы – исследование физических характеристик микроразряда постоянного тока, возбуждаемого в потоке воздуха при атмосферном давлении, а также возможностей применения такого разряда для локальной обработки поверхности полимерных пленок.

МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Внешний вид разряда и конфигурация электродов для его возбуждения показаны на рис. 1. Разряд постоянного тока создавали между анодом (полой иглой из нержавеющей стали с диаметром отверстия 470 мкм) и катодом, в качестве которого использовали треугольную пластину из нержавеющей стали толщиной 1 мм. Через полый анод с помощью насоса в зону плазмы подавали атмосферный воздух со скоростью потока 116 ± 11 м/с. При обработке полимеров разряд замыкался на острие треугольной пластиныкатода, как показано на рис. 1, а при измерении распределения потенциала и плотности тока в катодной области – на плоскость катода.

Схема питания разряда включала в себя повышающий трансформатор, двухполупериодный выпрямитель и балластное сопротивление, которое можно было ступенчато изменять от 30 кОм до 1,3 МОм. Для сглаживания пульсаций напряжения использовали батарею конденсаторов емкостью 6 мкФ.

Ток разряда (*i*) в разных экспериментах составлял от 2 до 40 мА, расстояние между электродами (*h*) изменяли от 0,05 до 1,5 мм с помощью микрометрического винта с калиброванной шкалой вертикальных перемещений. По результатам измерений напряжения горения разряда (*U*) в зависимости от межэлектродного расстояния определяли напряженность поля в плазме и катодное падение потенциала. Типичная зависимость U = f(h) показана на рис. 2 для разряда в потоке воздуха.

Для регистрации спектров излучения плазмы использовали спектрометры AvaSpec-2048 (решетка 600 штрихов/мм, диапазон регистрируемых длин волн λ =200 – 850 нм) и AvaSpec-3648 (1200 штрихов/мм, λ =200 – 480 нм).

Диаметры катодной области и положительного столба разряда определяли по фотографиям, сделанным цифровой камерой через микроскоп.



Рис. 1. Конфигурация электродов для возбуждения разряда и внешний вид разряда. На фотографии: К – катод, А – анод Fig. 1. Configuration of electrodes for discharge excitation and





Рис. 2. Зависимость напряжения горения разряда от межэлектродного расстояния при токе разряда 15 мA (1) и 30 мA (2) Fig. 2. Discharge voltage versus electrode spacing at the discharge current of 15 mA (1) and 30 mA (2)

В экспериментах использовали промышленные пленки полимеров: полиэтилена высокого давления (ПЭ) толщиной 100 мкм (ГОСТ 10354-82); изотактического полипропилена (ПП) толщиной 20 мкм (ТУ РБ 00204079.164-97), полиэтилентерефталата (ПЭТФ) толщиной 5 мкм (ГОСТ 24234-80) и политетрафторэтилена (ПТФЭ) толщиной 100 мкм. Образцы полимеров с размерами $2,5\times5$ см² размещали перпендикулярно потоку газа ниже разряда на удалении от него 5 – 15 мм (рис. 1). Температуру газа в потоке за разрядом и температуру поверхности полимеров измеряли термопарой медь – константан, помещенной в тонкостенный стеклянный капилляр, внешний диаметр которого не превышал 1 мм.

Углы смачивания поверхности дистиллированной водой определяли по фотографиям ка-

пель (рис. 3). Средний объем капли составлял ~2 мкл. Значения углов смачивания поверхности исходных (необработанных) полимерных пленок составляли 80±5° для ПЭ, 82±4° для ПП, 75±5° для ПЭТФ и 104±5° для ПТФЭ.



Рис. 3. Капли воды на поверхности пленки ПЭ при различных расстояниях (r) от центра обработанной области Fig. 3. Water drops on the surface of PE film at the different distance (r) from a center of the treated region

Состав поверхностного слоя ПЭ и ПП исследовали методом Фурье-ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). Спектры получали на спектрофотометре «Avatar 360 FT-IR ESP» (фирма Nikolet) с разрешением 2 см⁻¹. В качестве элемента МНПВО использовали призму из кристаллического селенида цинка. Угол падения луча на границу раздела сред составлял 45°, число отражений – 25. Применялся режим накопления сигнала по результатам 128 сканирований. Отнесение полос в спектрах проводили с использованием данных [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики разряда. Эксперименты показали, что разряд обладает падающей вольтамперной характеристикой. Плотность тока в катодной области и катодное падение потенциала не изменяются с током, что характерно для тлеющего разряда нормального типа. Величина катодного падения потенциала составляет ~300 В, плотность тока в катодной области – 11±2 А/см². Рассеиваемая в разряде мощность (произведение тока на напряжение горения разряда) составляет 3 – 10 Вт (при токе i=5-35 мА и межэлектродном расстоянии *h*=0,1-0,5 мм), но из-за малого объема зоны разряда плотность мошности достаточно велика: ~100 – 150 кВт/см³. В потоке ниже зоны разряда отчетливо наблюдается свечение газа, протяженность которого достигает 5 мм.

В спектре излучения разряда присутствуют полосы второй положительной системы азота (переход $C^{3}\Pi_{u}, v' \rightarrow B^{3}\Pi_{g}, v'')$, γ -системы молекул NO ($A^{2}\Sigma, v' \rightarrow X^{2}\Pi, v''$), полосы излучения ионов N₂⁺ и линии излучения атомов кислорода (777 и 845 нм). По соотношению интенсивностей полос 2⁺-системы N₂ была найдена эффективная колебательная температура состояния $C^{3}\Pi_{u}$ (T_{vib}), а по распределению интенсивности в полосе

N₂ ($C^{3}\Pi_{u}$, $v'=0 \rightarrow B^{3}\Pi_{g}$, v''=2) – вращательная температура (T_{rot}), соответствующие результаты приведены на рис. 4. Отметим, что наличие потока газа через зону плазмы почти не сказывается на величине колебательной температуры, но заметно снижает вращательную температуру (рис. 4). Например, при токе разряда 15 мА без потока газа через разрядный промежуток величина T_{rot} составляет 2000±150 K, а при наличии потока со скоростью 116 м/с T_{rot} =1500±50 K.

Температура газа быстро снижается при выходе из зоны плазмы. Измерения с использованием остеклованной термопары показали, что на расстоянии 5 мм ниже разряда температура газа не превышает 35°С, что позволяет производить обработку в потоковом послесвечении разряда таких нетермостойких материалов как полимеры.



Рис. 4. Зависимость колебательной (1, 3) и вращательной (2, 4) температуры N₂(C³Пu) от тока разряда: 1, 2 – без потока газа; 3, 4 – при скорости потока 116 м/с

Fig. 4. Vibrational (1, 3) and rotational (2, 4) temperatures of $N_2(C^3\Pi u)$ versus discharge current: 1, 2 – no gas flow; 3, 4 – at the gas flow rate of 116 m/s

Напряженность электрического поля, поддерживающего плазму, уменьшается с ростом тока разряда. Наличие потока газа приводит к увеличению напряженности поля: при i=15 мА в плазме без потока $E=1300\pm70$ В/см, тогда как с потоком $E=2330\pm90$ В/см. Такое различие может быть обусловлено тем, что время контакта газа с плазмой в потоке мало (~4,3 мкс при межэлектродном расстоянии 0,5 мм) и соизмеримо с характерным временем рекомбинации заряженных частиц.

В предположении, что вращательная температура для состояния $N_2(C^3\Pi_u)$ равна поступательной температуре, из уравнения состояния идеального газа была найдена суммарная концентрация частиц *N* и рассчитана приведенная напряженность поля в плазме (*E*/*N*). Результаты представлены на рис. 5. Для рассмотренных выше условий величина $E/N = (3,4\pm0,4)\cdot10^{-16}$ В·см² без потока и $(4,8\pm0,3)\cdot10^{-16}$ В·см² при наличии потока воздуха через зону плазмы.



Рис. 5. Приведенная напряженность поля в плазме в зависимости от тока разряда при скорости потока воздуха 116 м/с Fig. 5. Reduced electric field strength in plasma versus discharge current at the air flow rate of 116 m/s

Расчеты на основе численного решения кинетического уравнения Больцмана и уравнения электропроводности плазмы с использованием полученных значений E/N и плотности тока в положительном столбе позволили оценить концентрацию электронов и их среднюю энергию. Процедура расчета и использованные сечения процессов электронных соударений приведены в работе [17]. Расчеты показали, что концентрация электронов составляет ~3·10¹³ см⁻³, их средняя энергия 1,18 эВ (при *i*=15 мА).

Результаты обработки полимеров. Обработка полимерных образцов в потоке газа ниже разряда (в потоковом послесвечении) приводит к быстрому уменьшению краевых углов смачивания (рис. 6), что, вероятнее всего, обусловлено образованием полярных кислородсодержащих групп и увеличением полярной составляющей поверхностной энергии. При фиксированном времени обработки ее результаты зависят от расстояния между образцом и зоной разряда, где происходит генерация активных частиц. Если расстояние превышает 15 мм, существенного изменения смачиваемости поверхности не наблюдается. Этот факт позволяет сделать грубую оценку времени жизни активных частиц, инициирующих процессы модифицирования полимеров в послесвечении, по

времени их переноса потоком до образца: $\tau = L/v$, где L=15 мм, v=116 м/с – скорость потока газа. Оценка дает значение $\tau = 1,3 \cdot 10^{-4}$ с.



Рис. 6. Зависимость угла смачивания пленок ПТФЭ (1), ПП (2), ПЭ (3) и ПЭТФ (4) водой от времени обработки Fig. 6. Dependence of water contact angle of the surfaces of PTFE (1), PP (2), PE (3) and PET (4) on treatment time

Измерения краевых углов в различных точках поверхности модифицированных образцов (табл. 1), а также диаметров растекания больших капель воды показали, что характерный размер модифицируемой области не превышает 10 мм.

Таблица 1

Углы смачивания (θ) поверхности пленок полимеров водой при различных расстояниях (r) от центра обработанной области

Table 1. V	Vater con	tact angle	es (θ) of po	lymer surf	aces at
different	distances	(r) from	the center	of treated	region

Полимер	<i>r</i> , мм	θ, град
	0	40±3
ПЭ	5	50±3
	9	77±3
	11	87±2
	0	18±2
	5	61±2
	8	65±3
	13	67±2
	18	75±2

Примечание: расстояние от плазмы до образца 5 мм, ток разряда 15 мА, время обработки 5 с

Note: distance between plasma and polymer sample is 5 mm, discharge current is 15 mA, and treatment time is 5 s

Температура полимеров при обработке в послесвечении разряда увеличивается, достигая стационарных значений за 20 – 60 с. Так, при токе разряда 15 мА температура пленки ПЭ достигала 50°С, ПТФЭ – 45°С, а при токе 50 мА стационарное значение температуры ПТФЭ составляло 80°С при температуре газа, не превышающей 35°С. Ра-

зогрев полимеров, вероятно, обусловлен выделением тепла в результате гетерогенных реакций активных частиц с высокомолекулярным соединением. Действительно, тепловые эффекты, сопровождающие воздействие на полимеры как положительного столба, так и послесвечения разряда пониженного давления в кислороде или воздухе, отмечались в работах [1, 18, 19].



Рис. 7. ИК спектры МНПВО пленок ПЭ (*a*) и ПП (*б*) до обработки (*1*) и после обработки (*2*) в послесвечении разряда атмосферного давления в воздухе. Расстояние от образца до разряда 5 мм, *i*=15 мА, время обработки 60 с

Fig. 7. ATR-FTIR spectra of PE (*a*) and PP (*b*) films before (*1*) and after (2) treatment in afterglow of atmospheric pressure air discharge. Distance between plasma and polymer sample is 5 mm, i=15 mA, treatment time 5 s

ИК спектры МНПВО пленок ПЭ и ПП (рис. 7) указывают на окисление поверхности: в результате обработки увеличивается оптическая плотность полос, которые соответствуют валентным колебаниям связей О–Н (3000–3400 см⁻¹) и С=О (1550–1790 см⁻¹). Наибольшие изменения наблюдаются на волновых числах 1723 см⁻¹ (колебания С=О в кетонах и альдегидах) и 1634 см⁻¹ (С=О в ненасыщенных оксикетонах или карбоксильных группах). Образование кислородсодержащих групп на поверхности полиэтилена и полипропилена подтверждается также результатами анализа методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [20] и не противоречит данным работ [3, 10-13].

Поскольку в спектрах исходных образцов полиэтилена и полипропилена присутствовали слабые полосы, отвечающие кислородсодержащим группам, для оценки результатов окисления использовали приведенные оптические плотности, то есть отношения оптических плотностей анализируемых полос к значениям для полос 2848 см⁻¹ (ПЭ) и 2838 см⁻¹ (ПП), которые отвечают валентным колебаниям CH₂-групп в исследованных полимерах. В табл. 2 представлено относительное увеличение приведенных оптических плотностей полос кислородсодержащих групп после плазмохимической обработки (приведенные оптические плотности полос в спектрах необработанных полимеров приняты за единицу). Эти данные вместе с интегральным поглощением в областях колебаний связей О-Н и С=О показывают, что при одинаковых условиях обработки эффективность окисления поверхности пленок ПЭ выше, чем ПП.

Таблица 2

Относительные оптические плотности полос кислородсодержащих групп в спектрах ИК МНПВО пленок ПЭ и ПП после обработки в послесвечении разряда атмосферного давления в потоке воздуха

Table 2. Relative optical densities of bands in ATR-IRspectra of PE and PP films after the treatment in flowing afterglow of atmospheric pressure air discharge

	Относительное увеличе-		Интегра	альное по-	
Ofmanau	ние приведе	нной оптиче-	глощение,		
Ооразец	ской плотности		отн. ед.		
	1723 см ⁻¹	1634 см ⁻¹	S _{C=O}	S _{O-H}	
ПЭ	2,91	3,63	2,77	2,29	
ПП	2,09	2,08	1,31	1,52	

Примечание: условия обработки те же, что на рис. 6 Note: treatment conditions are the same as in Fig. 6

Таким образом, микроразряд атмосферного давления в потоке воздуха может служить эффективным источником активных частиц для обработки поверхности полимеров. При этом в послесвечении разряда возможна локальная обработка участков поверхности с характерными размерами несколько миллиметров. Улучшение смачиваемости полимерных пленок происходит за достаточно короткое время, соизмеримое с тем, которое требуется для достижения подобных результатов в плазме пониженного давления.

ЛИТЕРАТУРА

 Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумплазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. М.: Наука. 2004. 496 с.; Kutepov A.M., Zakharov A.G., Maximov A.I. Vacuumplasma and plasma-solution modification of polymer materials. M.: Nauka. 2004. 496 p. (in Russian).

- Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В. // Успехи химии. 2007. Т. 76, № 3. С. 260 – 278;
 Zakharov A.G., Maksimov A.I., Titova Yu.V. // Russ Chem Rev. 2007. V. 76. N 3. P. 235–251.
- Акишев Ю.С. В кн.: Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Т. VIII-I. Химия низкотемпературной плазмы / Отв. редакторы Ю.А. Лебедев, Н.А. Платэ, В.Е. Фортов. М.: Янус-К, 2005. С. 463 501.
 Akishev Yu.S. In book: Encyclopedia of low-temperature plasma. V. VIII-I. Chemistry of low-temperature plasma. Ed.Yu A. Lebedev, N. A. Plate, V.E. Fortov. M.: Yanus-K.
- 2005. P. 463 501 (in Russian).
 4. Akishev Yu.S., Deryugin A.A., Kochetov I.V., Napartovich A.P., Trushkin N.I. // J. Phys. D: Appl. Phys. 1993. V. 26. P. 1630–1637.
- Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 3 – 17;
 Воbkova E.S., Grinevich V.I., Isakina A.A., Rybkin V.V.

Bobkova E.S., Grinevich V.I., Isakina A.A., Rybkin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 54. N 6. P. 3 - 17 (in Russian).

- Chiang W., Richmonds C., Sankaran R. // Plasma Sources Sci. Technol. 2010. V. 19. N 3. doi: 10.1088/0963-0252/19/3/034011
- 7. Yokoyama T., Hamada S., Ibuka S., Yasuoka K., Ishii S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2005. V. 38. N 11. P. 1684–1689
- Ding Yi., He D., Shirai H. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2009. V. 42. N 12. doi: 10.1088/0022-3727/42/12/125503
- Belmonte T., Arnoult G., Henrion G., Grievs T. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. N 36. doi: 10.1088/022-3727/44/36/363001.
- Akishev Yu., Grushin M., Diatko N., Kochetov I., Napartovich A., Trushkin N., Tran Minh Duc, Descours S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. N 23. doi: 10.1088/0022-3727/41/23/235203.
- Jacobs T., Carbone E., Morent R., De Geyter N., Reniers F., Leys C. // Surface and interface analysis. 2010. V. 42. P. 1316-1320. doi: 10.1002/sia.3319.

- 12. Gonzalez E., Barankin M.D., Guschl P.C., Hicks R.F. // Langmuir. 2008. V. 24. N 3. P. 12636 – 12643.
- Gonzalez E., Hicks R.F. // Langmuir. 2009. V. 26. N 5. P. 3710 – 3719.
- Fridman G., Friedman G., Gutsol A., Shekhter A.B., Vasilets V.N., Fridman A. // Plasma Process. Polym. 2008. V. 5. N 6. P. 503-533.
- Vasilets V.N., Gutsol A., Shekhter A.B., Fridman. A. // High Energy Chemistry. 2009. V. 43. N 3. P. 229-233.
- Рыбкин В.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Аржаков Д.А. // Теплофизика высоких температур. 2010. Т. 48. № 4. С. 498 – 503;
 Rybkin V.V., Smirnov S.A., Titov V.A., Arzhakov D.A. //
- High Temperature. 2010. V. 48. N 4. P. 476 481.
 17. Збинден Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. М.: Мир. 1966. 355 с.;
 Zbinden R. Infrared Spectroscopy of High Polymers. New York and London: Acaremic Press. 1964. 355 p.
- Рыбкин В.В., Менагаришвили С.Д., Максимов А.И., Менагаришвили В.М. // Теплофизика высоких температур. 1994. Т. 32. № 6. С. 955-957; Rybkin V.V., Menagarishvili S.D., Maximov A.I., V.A., Menagarishvili V.M. // High Temperature. 1994. V. 32. N 6. P. 933 – 935.
- Шикова Т.Г., Титов В.А., Смирнов С.А., Рыбкин В.В. // З-й Международный симпозиум по теоретической и прикладной плазмохимии: Сборник материалов. Иваново. Ивановской гос. хим.-технол. ун-т. 2002. Т. 1. С. 75 – 78; Shikova T.G., Titov V.A., Smirnov S.A., Rybkin V.V. // Proceedings of 3 Int. Symp. on Theoret. and Appl. Plasma Chemistry. Ivanovo. ISUCT. 2002. V. 1. P. 75-78 (in Russian).
- Titov V.A., Petrov A.E., Shikova T.G., Fedorova A.D., Artemenko A., Choukourov A. // The Fourth Central European Symposium on Plasma Chemistry. August 21 – 25. 2011. Zlatibor. Serbia. Book of Abstracts. Belgrade: Faculty of Physics. 2011. P. 139 – 140.

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

УДК 504.064.4; 658.567

А.Л. Моссэ, Г.Э. Савченко*, В.В. Савчин, А.В. Ложечник

МОБИЛЬНАЯ ПЛАЗМЕННАЯ УСТАНОВКА ДЛЯ УНИЧТОЖЕНИЯ ТОКСИЧНЫХ ОТХОДОВ

(Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Беларуси, ООО"Плазмактор", * ООО «ТехЭкоПлазма)

e-mail: mosse@mail.qip.ru, geos2@rambler.ru

Разработана и создана опытная мобильная плазменная установка для переработки токсичных отходов различного происхождения. Тестированы технологии переработки и уничтожения модельных смесей реакционных масс и осадков сточных вод.

Ключевые слова: мобильная установка, токсичные отходы, тестирование технологий

Введение. Загрязнение окружающей среды отходами производства – одна из наиболее острых проблем промышленно развитых стран

мира. Многие из накопленных отходов обладают свойствами токсичности, мутагенности, канцерогенности, пожароопасности и могут сказаться как на здоровье населения в регионах их складирования, так и привести к возникновению глобальных чрезвычайных ситуаций экологического характера с непредсказуемыми последствиями.

Разработка новых методов переработки и уничтожения отходов различного происхождения является в настоящее время одной из актуальнейших научно-технических задач, требующей незамедлительного решения, практическое значение которой неоспоримо.

Использование для уничтожения токсичных отходов низкотемпературной плазмы позволяет увеличить минимальную температуру термокаталитического пиролиза в реакционной зоне основного аппарата до 1900-2500 К и выше, исключив тем самым протекание в газовой фазе реакций с образованием высокотоксичных галогенсодержащих соединений: фосгена, диоксинов, полигалогенированных бифенилов и фуранов.

Целесообразность и эффективность создания плазменных мобильных установок обоснованы тем, что процессы накопления отходов и их переработки являются, преимущественно, периодическими. Особенно это характерно для малых и средних предприятий, для которых создание собственных устройств для переработки отходов экономически нецелесообразно. Возможно три варианта решения данной проблемы:

а) сбор и транспортировка отходов в стационарные пункты централизованной переработки;

б) создание мини-установок на конкретном предприятии;

в) изготовление мобильных установок и использование их на условиях аренды.

Целью настоящей работы является обобщение информации о некоторых результатах по разработке и созданию мобильных плазменных установок для переработки и уничтожения токсичных жидких или газообразных отходов различного происхождения. Возможна также переработка дисперсных отходов, но пока эта работа находится на стадии подготовки.

Варианты исполнения. Идея разработки и создания мобильных не плазменных комплексов известна достаточно давно. Так, например, немецкой фирмой GmbH «Schulzverfaren techniks» разработана мобильная система переработки отходов, таких как осадки сточных вод. Также, МосНПО «РАДОН» (Россия) создана мобильная не плазменная установка для переработки жидких РАО. Приступить к работам по созданию плазменных мобильных установок удалось только в начале 2000-ых годов.

Мобильная плазменная установка. Фирмой E.S.T. Ltd, при участии Plasmactor Co. Ltd, изготовлена и введена в эксплуатацию опытнопромышленная плазменная установка по утилизации токсичных химических отходов. Монтаж установки выполнен в 20-и футовом транспортируемом автомобильном контейнере. Установка предназначена для переработки широкого спектра органических и неорганических отходов, легко адаптируется к переработке различных видов сырья. Основными преимуществами данной системы являются ее мобильность, простота и безопасность при сборке и эксплуатации, незначительные эксплуатационные расходы. С целью достижения максимальной эффективности переработки отходов, система управления позволяет регулировать рабочие параметры установки, такие как расход перерабатываемого сырья, степень перемешивания материала с плазменным потоком, время нахождения компонентов отходов в плазменном реакторе, достаточное для деструкции токсичных веществ. Технологическая установка, структурная схема которой приведена на рис.1, включает в себя: устройство для подачи химических отходов, плазменный реактор с электродуговым плазмотроном постоянного тока типа ПДС-3, систему закалки, основную абсорбционную систему, экологическую абсорбционную систему.



Рис. 1. Принципиальная схема мобильной опытно-промышленной плазменной установки по утилизации токсичных химических отходов, созданной на фирме E.S.T. Ecological Systems Ltd

Fig. 1. Principal scheme of mobile pilot plasma set-up on utilization of toxic chemical wastes created by E.S.T. Ecological Systems Ltd firm

Процесс переработки отходов является непрерывным. При подведенной электрической мощности 50 кВт, количество подаваемого по схеме противотока сырья регулируется от 20 до 40 л/час. Исходное сырье – отходы химических производств, может быть газообразным, жидким или в виде суспензии. Плазмообразующий газ – воздух. Среднемассовая температура на выходе из сопла плазмотрона 4000 – 5000 К, температура в плазменном реакторе 1500-1700°С, закалка в системе охлаждения обеспечивает снижение температуры до 300-400°С. В основной абсорбционной системе происходит абсорбция галогенов, содержащихся в отходах, – хлора и брома, с последующим охлаждением смеси отходящих газов до температуры 80°С. Экологическая адсорбционная система предназначена для финишной очистки и охлаждения отходящих газов до температуры 50°С. Более полная информация о конструктивных решениях и параметрах работы установки (вариант 1) представлены в [1].

Второй вариант установки выполнен в виде отдельного плазменного модуля, который подключается в систему очистки отходящих газов, существующую на конкретном предприятии. Этот вариант установки представлен на рис. 2.



Рис. 2. Плазменный модуль установки для переработки галогеносодержащих отходов компании E.S.T.ltd (вариант 2) Fig. 2. Plasma module of set-up for treatment of halogencontaning wastes of E.S.T.ltd company (version 2)

В промышленном масштабе на предприятиях химической промышленности уже в течение нескольких лет эти установки используются для реализации процессов переработки хлористого метилена (CH₂Cl₂), метилхлорида (CH₃Cl), BU heavies (отходы химического производства) и Rimon heavies (отходы химического производства). Последние два специфических вида отходов представляют собой соединения, состоящие из молекул, содержащих: углерод, водород, фтор, хлор, азот и кислород. Анализ газовой фазы на выходе из системы газоочистки установки, выполненный независимой компанией, показал практически полное отсутствие токсичных соединений.

Общий атомарный состав BU heavies: C=90 %, Cl=0,1 %, F=0,12 %, H=9,4 %, O=0,1 %, N=0,1 %. Растворителем является ксилен.

Общий атомарный состав Rimon heavies: C=59 %, Cl=5,2%, F=18,6%, H=1,2%, O=8,9%, N=4,1%. Растворителем является толуол.

Некоторые результаты работы представлены в табл. 1.

Таблица 1

Результаты обработки различных химических				
отходов				

<i>Tuble 1.</i> If cathlent results of various chemical waster	Table 1.	Treatment	results	of	various	chemical	wastes
--	----------	-----------	---------	----	---------	----------	--------

Параметры	BU heavies (slurry)	Rimon heaves (slurry)	Метилен- хлорид CH ₂ Cl ₂ (L)	Метил- хлорид CH ₃ Cl (g)
Мощность (кВт)	22,5	22,5	29	29
Удельные энергоза- траты (кВт/кг)	1,2	1,2	0,8	0,6
Температура плазмы (°С)	~3100	~3100	~3100	~3100
Расход возду- ха на плазмо- трон (м ³ /ч)	12,6	12,6	12,6	12,6
Степень пре- вращения (%)	99	99,5	99,2	99,9

Анализ газовой фазы на выходе из установки выполнялся внешней компанией «Ecological laboratories A.P.Ltd».

Для реализации программы «Создание предприятия по изготовлению плазмотермических комплексов (стационарных и мобильных), предназначенных для уничтожения опасных токсичных отходов», компанией «ТехЭкоПлазма» (Москва, РФ) проведена работа по проектированию и изготовлению опытного образца мобильной плазменной установки для переработки токсичных отходов - МПУ-01/50.

Установка предназначена для переработки газообразных и дисперсных отходов, а также отходов образующихся в виде диспергированных растворов, и предназначена для реализации процессов переработки (сжигания, пиролиза) органических жидких отходов различного происхождения (токсичные галогеносодержащие отходы, пестициды с истекшим сроком годности, стойкие органические загрязнители (СОЗ), реакционные массы, образующиеся при уничтожении конверсионных отходов и др.). Технология переработки отходов с использованием мобильной установки заключается в их термической деструкции низкотемпературной плазмой (нейтральной, окислительной, восстановительной) при значениях среднемассовых температур в зоне пиролиза -1500÷1700 К, последующей закалкой продуктов пиролиза воздухом или водой, охлаждением, очисткой и последующей утилизацией продуктов очистки отходящих газов.

В отличие от известных, разработанных и эксплуатируемых за рубежом аналогичных устройств [1, 2], выбранное техническое решение, одновременно с мобильностью, предполагает ее модульное исполнение, как по всей технологической схеме, так и по отдельным элементам. Это позволяет на одной фундаментальной базе, в качестве которой используется 20-футовый транспортный контейнер, компоновать различные варианты технологической схемы для переработки широкого спектра органических и неорганических отходов.

Основными преимуществами созданного устройства являются ее мобильность, простота и безопасность при монтаже и эксплуатации, возможность использования непосредственно в месте сбора и накопления отходов. В предложенных и реализованных вариантах (1 и 2) комплектации состав оборудования установки оптимизирован по производительности и габаритам, что необходимо для мобильных установок с ограниченной базовой системой. С целью достижения максимальной эффективности переработки отходов, система управления позволяет регулировать рабочие параметры установки, такие как расход перерабатываемого сырья, степень смешивания материала с плазменным потоком, время нахождения компонентов отходов в плазменном реакторе, достаточное для деструкции токсичных веществ, расход воздуха на закалку, количество продуктов процесса в закалочных устройствах, а также работу системы газоочистки (расход воздуха и поглощающего раствора в скруббере, орошающего раствора в ионно-обменном фильтре и т.д.).

Разработана конструкторская документация, изготовлены узлы и детали, выполнен монтаж и тестирование работы установки с использованием в качестве отходов модельных смесей токсичных отходов и сточных вод промышленного производства [3, 4].

В основу разработки конструкторской документации на установку положены требования, обеспечивающие необходимые технические характеристики установки: среднемассовая температура плазменной струи на выходе из сопла плазмотрона 4000-5000°С; температура в зоне сжигания (или пиролиза) отходов в интервале 1500-1700°С (зависит от состава отходов); время удержания продуктов пиролиза в реакторной зоне более 2 с, степень разложения токсичных отходов на установке – 99.98 %.

В состав установки входят: плазмотрон, противоточный плазмохимический реактор, источник электропитания и поджига плазмотронов, системы газо- и водоснабжения, система газоочистки, система управления технологическим процессом (пульт управления и диагностики, устройство регулировки потоков газа, датчики расхода, датчики давления, датчики температуры, сильноточные приводы и др.). Принципиальная технологическая схема установки показана на рис. 3.



Рис. 3. Принципиальная схема мобильной плазменной установки для уничтожения отходов: 1 – компрессор воздушный, 2 – плазменный реактор, 3 – закалочный модуль, 4 – плазмотрон, 5 – источник электропитания, 6 – центробежно-

барботажный аппарат, 7 – ионообменный фильтр, 8 – вытяжной вентилятор и выхлопная труба, 9 – емкость для сбора и охлаждения поглощающего раствора, 10 – калорифер с принудительным охлаждением, 11 – емкость жесткой охлаждающей воды с системой теплообменников, 12 – емкость с жидкими отходами

Fig 3. Principal scheme of mobile plasma set-up for wastes destruction: 1- air compressor, 2 – plasma reactor, 3 – hardening module, 4- plasmatron, 5- power source, 6- centrifigual- bubble device, 7-ion-exchange filter, 8- exhaust fan and exhaust pipe, 9 - volume for collection and cooling of absorbing solution, 10 – heater with forced cooling, 11 – volume of hard cooling water with heaters systems, 12 – volume of liquid wastes

Установка оснащена устройствами и приборами, позволяющими регулировать мощность плазмотрона, расход плазмообразующего газа, количество подаваемых отходов, расход воздуха на закалку, количество продуктов реакции в закалочной камере, а также работу системы газоочистки (расход воздуха и поглощающего раствора в вихревом скруббере, орошающего раствора в ионно-обменном фильтре). Давление воздуха, требуемого для работы установки, обеспечивается автономным воздушным компрессором с фильтром тонкой очистки (от паров масла) и блоком подготовки (осушки) воздуха. Для сглаживания пульсаций давления воздуха используется ресивер. Разряжение, создаваемое дымососом, регулируется специальным шибером. В случае необходимости дополнительное количество воздуха для дожигания и охлаждения потока отходящих газов может подаваться от внешней цеховой системы или от специальной воздуходувки. Отходы подаются и диспергируются пневматической форсункой.

Для нагрева перерабатываемых отходов используется электродуговой плазмотрон линейного типа, номинальной мощностью 50 кВт [5]. Оптимальный расход плазмообразующего газа воздуха 15 м³/час, расход технической воды на охлаждение плазмотрона - 150-200 г/с, коэффициент полезного действия 70 %, температура плазменной струи на выходе из сопла плазмотрона 4300-5000 К. Основной особенностью плазмотрона является ступенчатый выходной электрод, состоящий из двух цилиндров различных диаметров d_2 и d_3 , причем $d_3 > d_2$ и отношение $d_3/d_2 = 2$, что обеспечивает фиксацию длины электрической дуги. Внезапное расширение канала создает такие аэродинамические условия за уступом, при которых преимущественное шунтирование дуги происходит непосредственно за зоной срыва потока. Этим обеспечивается постоянство средней длины дуги, в достаточно широком диапазоне изменения определяющих параметров, таких как ток дуги, расход газа и его давление (при фиксированных значениях L₂ и d₂). Вольт-амперная характеристика плазмотрона при работе от источника электроснабжения УПР-4010 в рабочем диапазоне параметров - возрастающая. При этом реализуется устойчивое горение дуги без балластного сопротивления в электрической цепи при электрическом КПД, близком к единице.

Плазменный реактор противоточного типа, в котором плазменная струя и жидкие или газообразные отходы, диспергируемые форсункой, подаются навстречу друг другу.

Дожигание и охлаждение отходящих газов выполняется в закалочном трехсекционном моду-

ле, путем подачи дополнительного воздуха (вариант 1). Температура отходящих газов на входе в систему газоочистки, в зависимости от режимов работы установки, изменялась в диапазоне от 150 до 520°С.

Очистка отходящих газов реализуется сочетанием двух аппаратов, центробежнобарботажного аппарата – ЦБА (вихревого скруббера) и ионно-обменного фильтра. Анализ выбрасываемых в атмосферу отходящих газов выполнен газоанализатором «Эксперт Универсал».

Поддержание параметров технологического процесса производится в ручном режиме за счет применения исполнительных механизмов. Необходимые значения параметров установки (расходов, температур, разряжения, и др.) поддерживаются системой управления, состоящей из пульта управления источником питания плазмотрона, датчиков температуры, расхода газа, воздуха и воды. Эти же элементы, а также дополнительные исполнительные механизмы, обеспечивают безопасность функционирования установки.

Тестирование технологии переработки модельных и реальных отходов. Выполнен этап пусконаладочных работ и проведено тестирование технологических процессов. В качестве отходов использовались: модельная смесь дизельного топлива и воды в соотношении 60:40, и смесь изопропилового спирта с водой в соотношении 50:50, моделирующие состав конверсионных отходов, а также промышленные сточные воды производства эпоксидных смол ООО «КОЛТЕК-спецреагенты».

Химический состав и теплофизические свойства отходов использованных на этапе пусконаладочных работ промышленных сточных вод: плотность при 20°С, 1.1-1.2 г/см³, содержание примесей: толуол 2 г/л, эпихлоргидрин 0.4 г/л, хлористый натрий 15 г/л, смолистые вещества 0.7 г/л, взвешенные вещества 250 г/л.

Измеряемые параметры работы	установки:
Сила тока на дуге плазмотрона, А	110 - 210
Напряжение на дуге плазмотрона, В	200 - 320
Расход плазмообразующего газа -	
воздуха, нм ³ /час	15 - 18
Суммарный расход воды на охлаж-	
дение, г/с	715
Производительность по подаваемым	
отходам, кг/час	8.0 - 50.0
Расход газа – воздуха на закалку,	
м ³ /час 100 нм ³ /ч	100 нм ³ /ч
Температура отходящих из реактора	
газов, на входе в ЦБА, °С	120 - 500
Суммарное количество газов, выхо-	
дящих из установки, м ³ /час	1300
-	

Расчетные параметры работы установки:

- подведенная электрическая мощность к плазмотрону 45–65 кВт;

- полезная мощность, вложенная в плазмообразующий газ 35 - 40 кВт; - температура плазменной струи 4000 - 5000 °C.

В табл. 2 представлен состав отходящих газов на выходе из установки.

Таблица 2

Table 2. Composition of exhaust gases								
Подородний моториод	Соединение							
подаваемый материал	CO, мг/м ³	NO _x , мг/м ³	SO ₂ , мг/м ³	H_2S , мг/м ³	СН, мг/м ³			
При использовании в качестве сырья смеси	200 2140	130-145	240-280	0 - 54	0 284			
дизельного топлива и воды	200-2140				0 - 284			
При использовании в качестве сырья промыш-	_	300 300	160 220	45 160	12 - 14			
ленных сточных вод	_	300-370	100-220	45 - 100	12 - 14			
При использовании в качестве сырья смеси	730-1500	190-360		3.0	10 - 16			
изопропилового спирта и воды	750-1500	170-300	-	5,0	10 - 10			

Состав отходящих газов Table 2 Composition of exhaust gases

Для обеспечения полного сжигания модельной смеси (дизельного топлива и воды) необходимого состава, требуется подача дополнительного воздуха от цеховой магистрали или дополнительной воздуходувки типа D 060M, производительностью 1300 м³/час воздуха при давлении примерно 0,1 МПа. При переработке промышленных сточных вод параметры работы установки обеспечивают необходимый состав отходящих газов, а в качестве конденсированного продукта образуются соли, которые оседают в реакторе и требуют периодического удаления. Рентгенофазовый анализ солей показал наличие только NaCl.

Переработка имитационных составов, содержащих с использованием фторд калия. Технологический процесс реализован на установке, выполненной по варианту 2, где дожигание и закалка отходящих газов проводятся в специальной камере дожигания. Установка прошла испытания с использованием имитационных составов содержащих химические элементы, аналогичных составу реакционных масс (PM). Имитатор реакционной массы - взвесь 10% фторида калия (KF) в дизельном топливе (ДТ). Фторид калия является токсичным веществом 2 класса опасности.



Рис. 4. Мобильная плазменная установка для переработки отходов МПУ-02/50 (вариант 2) Fig. 4. Mobile plasma set-up for treatment of wastes MPU-02/50 (version 2) На рис. 4 представлен 2-й вариант компоновки плазменной установки в транспортном контейнере. В табл. 3 представлены параметры работы установки при переработке имитационного состава конверсионных отходов, содержащих фторид калия.

Таблица 3 Параметры работы установки при переработке имитационных составов с использованием фтористого калия

Table 3. Ope	rating parame	eters of set	-up for tre	eatment
of simulating	compositions	using the j	ootassium	fluoride

N⁰	Параметры работы установки	Ед.	Кол-
п/п		ИЗМ.	во
1	Электрическая мощность	кВт	60
	плазмотрона		
2	Производительность по отходам	кг/час	22,4
3	Продолжительность испытаний	час	21
4	Суммарное количество	КГ	470
	переработанных отходов		
5	Концентрация фтор-ионов в воде	мг/л	645
	ЦБА		
6	Количество минеральных веществ	мг/л	$4x10^{6}$
	в воде ЦБА		
7	Суммарное количество минераль-	КГ	4,0
	ных веществ в воде ЦБА		
8	Количество сухих газов на выходе	м ³ /час	1000
	из установки		
9	Концентрация пыли в сухих газах на	мг/м ³	25,8
	выходе из установки		
10	Суммарное количество пыли в су-	кг/час	0,542
	хих газах на выходе из установки		
11	Концентрация фтор-ионов	г/л	12,0
	в конденсате выхлопной трубы		
12	Температура газов на выходе	°C	85
	из установки		

В продуктах на выходе из плазменного реактора и камеры дожигания не обнаружено фтористого калия, он весь удаляется с дымовыми газами, как в чистом виде, так и частично в составе силикатов на основе материала футеровки.

Для обеспечения более эффективного дожигания отходящих газов, закалочный модуль заменен камерой дожигания. В этом случае токсичные продукты удаляются из реактора и конденсируются в системе охлаждения.

Основная масса минеральных примесей остается в конденсате, образующимся в дымовой трубе, который сливается в специальную емкость.

При наличии конденсации, как дополнительной очистки газов, целесообразно отводить их в подскрубберную емкость и вторично использовать.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создана опытная мобильная плазменная установка (вариант 1 и 2) для переработки токсичных отходов различного происхождения. Электрическая мощность – 50 кВт, производительность по подаваемым жидким отходам (смесь дизельного топлива и воды, промышленные сточные воды, смесь изопропилового спирта и воды, имитационные составы с использованием фтористого калия) 30-50 кг/час, суммарный объем отходящих газов от 1300 до 2600 м³/час.

Для нагрева перерабатываемых отходов используется электродуговой плазмотрон линейного типа, работающий от стандартного источника электропитания с возрастающей вольтамперной характеристикой. Номинальная мощность плазмотрона – 50 кВт, оптимальный расход плазмообразующего газа – воздуха 15 м³/час, расход технической воды на охлаждение плазмотрона – 150-200 г/с, коэффициент полезного действия 70%, температура плазменной струи на выходе из сопла плазмотрона 4300-5000 К.

Смешение и нагрев отходов осуществляются в плазменном реакторе противоточного типа, где плазменная струя направлена навстречу диспергированному потоку отходов, подаваемому пневматической форсункой. Дожигание и охлаждение отходящих газов выполняется в специальной камере дожигания, путем подачи дополнительного воздуха через закалочный модуль. Температура отходящих газов на входе в систему газоочистки 150 – 400 °С. Очистка отходящих газов реализуется сочетанием двух аппаратов, центробежно-барбатажного аппарата - ЦБА (вихревого скруббера) и ионообменного фильтра.

Для обеспечения полного дожигания отходящих газов, образующихся при уничтожении модельных смесей и реальных отходов, дополнительная подача воздуха осуществляется от цеховой магистрали или дополнительной воздуходувки типа D 060M, производительностью 1300 м3/час воздуха при давлении примерно 0,1 МПа.

На установку получены: санитарноэпидемиологическое заключение на технические условия, заключение промышленной безопасности, разрешение Ростехнадзора на применение установки на химически и взрывоопасных промышленных объектах.

На способ и устройство получен патент РФ.

ЛИТЕРАТУРА

- Mosse A.L., Simon Y., Savchin V.V., Zinovenko I.N. // Proceedings of 4 Int. Conf. Cooperation for solution of waste problems. Kharkov. Ukraiine. 2007. P. 80-82 (in Russian).
- Zhdanok S.A., Mosse A.L. Plasma methods for wastes processing. Plasma Assisted Decontamination of Biological and Chemical Agents. Springer Science + Business Media B.V. 2008. P. 143-149.
- Mosse A.L., Savchenko G.E., Sauchyn V.V., Lozhachnik A.V. // Proceedings of 6 International Conference on Plasma Physics and Plasma Technology. Minsk. Belarus. 2009. P. 608-611 (in Russian).
- Моссэ А.Л., Савченко Г.Э., Ложечкин А.В., Савчин В.В. // Материалы конференции Международной ассоциации по твердым отходам (ISWA) "Передовые технологии переработки и захоронения отходов: ориентиры применения и критерии выбора". М. 31 мая-2 июня. 2011. МВЦ «Крокус Экспо»;

Mosse A.L., Savchenko G.E., Lozhechnik A.V., Savchin V.V. // Proceedings of Conf. of Int. Association on Solid Wastes. Advanced Technologies of wastes treatment and burial: application guidelines and choise parameters. M. 31 May-2 June. 2011. MVTs Krokus-Expo (in Russian).

 Моссэ А.Л. // Препринт №6. ИТМО. Минск. 1988. С. 40. Mosse A.L. // Preprint N 6. ITMO. Minsk/ 1988. Р. 40 (in Russian). T 55 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2012

УДК 543.54+543.51+543.85

И.Л. Глазко

ИДЕНТИФИКАЦИЯ И КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДИОКСАНОВЫХ СПИРТОВ И ИХ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

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

Методом хромато-масс-спектрометрического анализа проведена идентификация диоксановых спиртов, содержащихся в промышленной фракции и их сложных эфиров, полученных переэтерификацией дибутиладипината диоксановыми спиртами. Предложен способ определения калибровочных коэффициентов. Определены калибровочные коэффициенты относительно стандарта. Произведен качественный и количественный анализ фракции диоксановых спиртов и смеси их сложных эфиров.

Ключевые слова: диоксановые спирты, сложные эфиры, переэтерификация, хромато-массспектрометрический анализ, газо-жидкостная хроматография

ВВЕДЕНИЕ

Одним из промышленных методов получения изопрена является диоксановый метод, основанный на конденсации изобутилена с формальдегидом с последующим гетерогенно-каталитическим разложением диметилдиоксана и получением целевого изопрена и формальдегида. В мире данным методом получается 60 % всего производимого изопрена [1].

Наряду с целевым продуктом, образуется большое количество побочных продуктов, в том числе и три изомерных диоксановых спирта. При производстве изопрена на стадии конденсации их выделяют в виде фракции, в которой содержание самих спиртов составляет 62-64%. Общее количество диоксановых спиртов составляет 6-10 % от получаемого изопрена.

Понятен интерес исследователей к методам анализа этих кислородсодержащих соединений, особенно в связи с тем, что идентификация их хроматографическим методом затруднена из-за отсутствия чистых продуктов, индексов удерживания и спектров в базах данных.

Нами проведен качественный анализ фракции диоксановых спиртов и их сложных эфиров методами ГХ-МС, определены калибровочные коэффициенты относительно стандарта, определен количественный состав исследуемых смесей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных объектов использовали:

1. Фракцию диоксановых спиртов (ДС), полученную по реакции Принса при конденсации изобутилена с формальдегидом.

Известно, что диоксановые спирты представлены тремя изомерами с общей формулой $C_7H_{14}O_3$ и молекулярной массой 146, им соответствуют следующие структуры:

[1] - 5-(2-гидрокси-2-пропил)-1,3-диоксан,
[2] - 4,4-диметил-5-гидроксиметил-1,3-диоксан,
[3] - 4-метил-4-(2-гидроксиэтил)-1,3-диоксан



По литературным данным [2] основным компонентом фракции является 4-метил-4-(2-гидроксиэтил)-1,3-диоксан, содержание которого составляет 70% от всей суммы изомеров.

2. Сложные эфиры ДС, полученные переэтерификацией дибутиладипината (ДБА) смесью ДС. Этот метод был разработан нами как способ переработки фракции диоксановых спиртов [3] с целью получения сложноэфирных пластификаторов поливинилхлоридных композиций, которые по своим физико-химическим свойствам не уступают лучшим отечественным и импортным пластификаторам [4-6].

Реакция проходит две стадии: образование бутилдиоксаниладипинатов (БДА) и образование дидиоксаниладипинатов (ДДА).

Для определения калибровочных коэффициентов БДА относительно стандарта, синтез эфиров осуществляли в следующих условиях: мольное соотношение ДС / ДБА – 1/1; температура 117-119°С. Реакцию прекращали при достижении концентрации БДА в реакционной массе 5-8%. Данные условия подобраны экспериментально и позволяют избежать образования ДДА. Концентрацию БДА рассчитывали по убыли концентрации дибутиладипината.

Хромато-масс-спектрометрический анализ фракции диоксановых спиртов. Анализ проводили на приборе Finnigan Trace DSQ химической ионизацией изобутаном (из-за нестабильности молекулярных ионов спиртов) при энергии ионизации 130 эВ. Условия анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

Условия ГХМС и ГЖХ анализа диоксановых спиртов и их сложных эфиров *Table 1.* Conditions for analysis by gas chromatography-mass spectrometry and gas-liquid chromatography of dioxane alcohols and their esters

Параметр анализа	ДС	Сложные эфиры ДС	Сложные эфиры ДС
	ГХ-МС	ГХ-МС	ГЖХ
Колонка:			
фаза	ZB 5MS	RTX 5MS	OV-101
длина, м	30	15	50
внутренний диаметр, мм	0,32	0,25	0,25
толщина фазы, мкм	1	0,25	-
Температура инжектора, °С	250	250	-
Температура трансферлайна, °С	280	300	-
Температура испарителя, °С			370
Температура детектора, °С			300
Режим термостатирования колонки, °С	Т _{нач} =80 10 °С/мин Т _{кон} = 330	Т _{нач} =60 15 °С/мин Т _{кон} = 320	Т _{нач} =200 5 °С/мин Т _{кон} =290
Газ-носитель	гелий	гелий	гелий
Расход газа-носителя, мл/мин	1,3	1,3	2

В результате ГХ-МС анализа смеси диоксановых спиртов получена хроматограмма (рис. 1) и масс-спектры основных соединений. Интенсивности пиков образующихся ионов приведены в табл. 2. Из литературных данных известно, что один из изомеров является третичным спиртом. По физико-химическим свойствам температура кипения третичных спиртов ниже температуры кипения первичных. Так как анализ проводили на неполярной колонке, то выход веществ зависит от температуры кипения. Следовательно, пик со временем выхода 8,38 мин (рис. 1) может соответствовать третичному спирту. Другие два изомера – первичные спирты.

По данным [2] основным компонентом фракции диоксановых спиртов является 4-метил-4-(2-гидроксиэтил)-1,3-диоксан, содержание которого составляет 60-70 % общей суммы изомеров.



Fig. 1. Chromatogram of dioxane alcohols fraction

Следовательно, пик соединения, количество которого в смеси максимально со временем выхода 9,37 мин, может соответствовать этому изомеру. Наши предположения подтверждает анализ полученных масс-спектров и фрагментации протонированных молекулярных ионов диоксановых спиртов в условиях химической ионизации изобутаном. На масс-спектрах рассматриваемых соединений пик с m/z 147 соответствует протонированному молекулярному иону диоксанового спирта (MH⁺).

Различные интенсивности пиков молекулярных ионов различных изомеров диоксановых спиртов объясняются разной степенью стабилизации молекулярного иона при образовании внутримолекулярной водородной связи [7]. Наименьшая интенсивность пика более характерна для третичного спирта из-за разветвленного объемного гидроксильного радикала, а соответственно меньшей стабильности молекулярного иона. Наибольшая интенсивность пика характерна для 4-метил-4-(2-гидроксиэтил)-1,3-диоксана из-за длинной углеводородной цепи гидроксильного радикала, а соответственно большей стабильности молекулярного иона.

Таблица 2

Интенсивности пиков ионов изомерных диоксановых спиртов и их сложных эфиров *Table 2.* Ion peak intensities of isomeric alcohols and their actors

then esters											
	Время выхода пиков, мин										
m/z	8,38	9,23	9,37	13,29	13,64	16,25	16,55	16,87			
		Интенсивность, %									
81	-	1	-	12	25	27	43	47			
93	50	24	7	-	-	-	-	-			
99	60	100	100	-	-	-	-	-			
101	-	-	42	-	48	-	57	95			
111	46	24	10								
113	-	-	-	-	-	34	27	-			
117	11	95	45								
129	100	74	29	24	17	24	20	-			
147	12	33	56	-	5	-	11	16			
185	-	-	-	53	35	-	-	-			
203	-	1	-	89	100	-	-	1			
227	-	1	-	24	12	36	26	20			
245	-	1	-	90	1	1	-	14			
275	-	-	-	-	-	88	100	100			
283	-	-	-	10	14	-	-	-			
301	-	-	-	91	50	-	-	-			
314	-	-	-	-	-	45	16	-			
331	-	-	-	100	76	-	-	-			
355	-	-	-	-	-	-	20	23			
373	-	-	-	-	-	100	94	65			
403	-	-	-	-	-	85	95	97			

OH,

[147]

Ион ([МН-H₂O]⁺ *m/z* 129) в условиях химической ионизации характеризуется высокой интенсивностью. Причем для изомерных спиртов интенсивность пика тем больше, чем стабильнее карбокатион. Из рассматриваемых спиртов наибольшей стабильностью карбокатиона обладает 5-(2-гидрокси-2-пропил)-1,3-диоксан, а наименьшей 4-метил-4-(2-гидроксиэтил)-1,3-диоксан.

Дальнейший распад первичных ионов $([MH-H_2O]^+, m/z 129)$ связан с выбросами молекул олефинов. Согласно правилу выброса максимального алкильного радикала, наибольшая вероятность образования иона с m/z 101 характерна для иона структуры, образующегося при дегидратации протонированного 4-метил-4-(2-гидроксиэтил)-1,3-диоксана. На схеме приведенной ниже, показан наиболее вероятный путь распада молекул данных спиртов под воздействием химической ионизации изобутаном.

Таким образом можно утверждать, что пик со временем выхода 8,38 мин соответствует 5-(2гидрокси-2-пропил)-1,3-диоксану, 9,23 мин. соответствует 4,4-диметил-5-гидроксиметил-1,3-диоксану, 9,37 мин. соответствует 4-метил-4-(2-гидроксиэтил)-1,3-диоксану, что согласуется с ранее приведенными аргументами по результатам хроматографического анализа.



ÇH₃

ĊΗ₃

[129]

- CH2Q

[99]

Хромато-масс-спектрометрический анализ смеси сложных эфиров ДС. В результате ГХ-МС анализа получена хроматограмма (рис. 2) и масс-спектры сложных эфиров диоксановых спиртов и адипиновой кислоты. Интенсивности пиков образующихся ионов приведены в табл. 2.

На хроматограмме (рис. 2) присутствуют 5 пиков вместо возможных 9, так как 5-(2-гидрокси-2-пропил)-1,3-диоксан практически не вступает в реакцию переэтерификации и не образует эфиров, что было показано экспериментально.

Пикам с временами выходов 13.29 и 13.64 мин соответствует значение m/z ($[MH]^+$) равное 331, что соответствует молекулярным массам изомеров бутилдиоксаниловых эфиров адипиновой кислоты ($M_r = 330$). Пикам с временами выходов 16.25, 16.55 и 16.87 мин соответствует значение m/z ($[MH]^+$) равное 403, что соответствует мо-

лекулярным массам изомеров дидиоксаниловых эфиров адипиновой кислоты (M_r = 402).



Так как содержание спирта 4-метил-4гидроксиэтил-1,3-диоксана максимально, то пики с максимальной интенсивностью 13.64 и 16.87 мин соответствуют бутилдиоксаниловому и дидиоксаниловому эфирам этого изомера. Пики с выходом 13.29 и 16,25 мин соответствуют бутилдиоксаниловому и дидиоксаниловому эфирам изомера 4,4-диметил-4-гидроксиметил-1,3-диоксана. Пик с выходом 16.55 соответствует дидиоксаниловому эфиру смешанного типа, образованного обоими изомерами спиртов. Подобное распределение эфиров на хроматограмме подтверждает и анализ масс-спектров соответствующих эфиров. на которых присутствуют пики, характерные для фрагментов соответствующих спиртов табл. 2. Так на масс-спектрах соединений со временем выхода 13.64, 16.55, 16.87 присутствуют ионы *m/z* 101, 147 характерные для 4-метил-4-(2-гидроксиэтил)-1,3-диоксана, а с временем выхода 13.29, 16.25 соответствующие ионы отсутствуют. Таким образом, можно утверждать, что данные соединения являются эфирами данного спирта. Интенсивность пиков ионов с *m/z* 101, 147 соединения с временем выхода 16.87 почти в два раза больше чем для соединения с временем выхода 16.55, это подтверждает, что соединение с временем выхода 16.55 является смешенным эфиром спиртов 4метил-4-(2-гидроксиэтил)-1,3-диоксана и 4.4диметил-5-гидроксиметил-1,3-диоксана.

Таким образом, при переэтерификации диалкиладипинатов диоксановыми спиртами образуются два бутилдиоксаниловых эфира и три дидиоксаниловых эфира. Методика количественного определения сложных эфиров адипиновой кислоты и диоксановых спиртов. Из-за отсутствия чистых компонентов бутилдиоксаниловых и дидиоксаниловых эфиров определение их калибровочных коэффициентов оказалось весьма сложным и трудоемким процессом.

В работе предложены авторские методики определения калибровочных коэффициентов БДА и ДДА, с помощью которых можно определять их концентрации в сложных органических смесях.

Количественное определение продуктов переэтерификации проводили хроматографически, методом внутреннего стандарта. В качестве стандарта применяли дипентиладипинат. ГЖХ анализ проводили на хроматографе «Кристалл-2000 М» с пламенно-ионизационным детектором. Условия анализа приведены в табл. 1.

Калибровочный коэффициент для БДА относительно дипентиладипината определяли на основе хроматографического анализа реакционной смеси, содержащей в качестве продуктов только данные эфиры. Концентрацию БДА рассчитывали по убыли концентрации дибутиладипината, методом внутреннего стандарта [8].

Была построена градуировочная зависимость (рис. 3) и выведены эмпирические уравнения для нахождения калибровочных коэффициентов и концентраций для эфиров диоксановых спиртов относительно стандарта.



Рис. 3. График зависимости между соотношением массы стандарта к суммарной массе изомерных БДА и соотношением площадей хроматографических пиков стандарта и суммы площадей изомерных БДА

Fig. 3. Relation between ratio of standard mass to total mass of isomeric butyldioxanyladipinate and ratio of squares of chroma-tografic peaks of standard and sum of squares of isomeric butyl-dioxanyladipinate

Уравнение прямой на рис. 3 имеет вид:

$$\frac{Q_{cm}}{Q_1 + Q_2} = 2,03 \frac{m_{cm}}{\sum m_{\rm EAA}} - 0,78 \,. \tag{1}$$

Калибровочный коэффициент для БДА относительно ДПА можно рассчитать:

$$K = \frac{\frac{2,03 \frac{Q_{\rm cr}}{Q_1 + Q_2}}{\frac{Q_{\rm cr}}{Q_1 + Q_2} + 0,78}$$
(2)

Чтобы определить калибровочные коэффициенты для ДДА реакцию переэтерификации проводили в избытке диоксановых спиртов при 200°С. При этом получали смесь БДА и ДДА.

Концентрацию ДДА рассчитывали как разность концентраций дибутиладипината, вступившего в реакцию и пошедшего на образование изомерных БДА. Суммарную концентрацию изомерных БДА рассчитывали с помощью выше приведенных уравнений.

Общую массу ДДА в анализируемой навеске рассчитывали по формуле:

$$\sum m_{\text{ДДA}} = \left(\frac{C_{\text{ДБA}}^0 - C_{\text{ДБA}}^{\tau}}{M_{\text{ДБA}}} - \frac{\sum C_{\text{БДA}}^{\tau}}{M_{\text{БДA}}}\right) M_{\text{ДДA}} m_{\text{навески}}, \quad (3)$$

где $C^{0}_{\ ДБА}$ и $C^{\tau}_{\ ДБА}$ – начальная и текущая концентрация ДБА, соответственно, г/г; $C^{\tau}_{\ БДА}$ – суммарная текущая концентрация изомерных БДА, г/г; $M_{\ ДДA}$ – молярная масса ДДА, 402 г/моль; $m_{\ навески}$ – масса анализируемой навески, г.

Уравнение прямой на рис. 4 имеет вид:



Рис. 4. График зависимости между соотношением массы стандарта к суммарной массе изомерных ДДА и соотношением площадей хроматографических пиков стандарта и суммы площадей изомерных ДДА

Fig. 4. Relation between ratio of standard mass to total mass of isomeric didioxanyldipinate and ratio of squares of chromatografic peaks of standard and sum of squares of isomeric didioxanyldipinate

Калибровочный коэффициента для ДДА относительно ДПА можно рассчитать:

$$K = \frac{\frac{1,88}{\sum Q_{c\tau}}}{\frac{Q_{c\tau}}{\sum Q_i} - 0,50}$$
(5)

Выведенные уравнения для расчета калибровочных коэффициентов позволили определить концентраций сложных эфиров (ДБА, БДА, ДДА), составы реакционной массы, провести анализ сложных эфиров, исследовать кинетику процесса и предложить модель процесса для получения пластификатора на основе смеси сложных эфиров адипиновой кислоты и диоксановых спиртов.

Максимальная абсолютная погрешность определения концентрации эфиров составляет $\pm 1,6\%$ масс.

Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научнопедагогические кадры инновационной России» (2009-2013 г.) НК-58П, ГК П 206.

ЛИТЕРАТУРА

- Сазыкин В.В. // Международная конференция по каучуку и резине. Москва. 2004. С. 157-158;
 Sazykin V.V. // International conference on rubber and latex. Moscow. 2004. P. 157-158 (in Russian).
- Огородников С.К., Идлис Г.С. Производство изопрена. Л.: Химия. 1973. 193 с.;
 Ogorodnikov S.K., Idlis G.S. Production of isoprene. L.: Khimiya. 1973. 193 p. (in Russian).
- Гурьянова О.П., Глазко И.Л., Леванова С.В., Киргизова И.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 10. С. 26-28;
 Gur'yanova O.P., Glazko I.L., Levanova S.V., Kirgizova I.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 10. P. 26-28 (in Russian).
- Гурьянова О.П., Глазко И.Л., Леванова С.В., Соколов А.Б., Иванов И.В. // Экология и промышленность России. Июнь 2004. С 28-30; Gur'yanova O.P., Glazko I.L., Levanova S.V., Sokolova A.B., Ivanov I.V. // Ekologiya I promyshlennost Rossii. 2004. June. P. 28-30 (in Russian).
- Глазко И.Л., Гурьянова О.П., Леванова С.В., Козлова С.А., Нейман Н.С. // ЖПХ. 2005. Т. 78. Вып. 6. С. 972 – 976;

Glazko I.L., Guryanova O.P., Levanova S.V., Kozlova S.A., Neiyman N.S. // Zhurnal Prikladnoi Khimii. 2005. V. 78. N 6. P. 972-976 (in Russian).

- Глазко И.Л., Гурьянова О.П., Леванова С.В., Соколов А.Б. // Нефтехимия. 2010. Т. 50. № 5. С. 405-411;
 Glazko I.L., Gur'yanova O.P., Levanova S.V., Sokolova A.B. // Neftekhimiya. 2010. V. 50. N 5. P. 405-411 (in Russian).
- Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. 493 с.; Lebedev A.T. Mass spectrometry in organic chemistry. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy. 2003. 493 p. (in Russian).
- Столяров Б.В., Савинов И.М., Витенберг А.Г. Практическая газовая и жидкостная хроматография. СПб: Издво С.-Петербург. ун-та. 2002. 616 с.;

Stolyarov B.V., Savinov I.M. Vitenberg A.G. Practical gas and liquid chromatography. SPb: St. Petersburg Univ. 2002. 616 p. (in Russian).

Кафедра технологии органического и нефтехимического синтеза

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2012 том 55 вып. 4

Ю.С. Пестовский

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ РОСТА ЗОЛОТЫХ НАНОЧАСТИЦ В ПРОЦЕССЕ АВТОМЕТАЛЛОГРАФИИ

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

Методами атомно-силовой микроскопии и спектрофотометрии изучен рост золотых наночастиц при восстановлении золотохлористоводородной кислоты пероксидом водорода. Все полученные кинетические кривые выходят на насыщение. Процесс не сопровождается зародышеобразованием. Зависимость скорости роста оптической плотности раствора наночастиц от используемой концентрации пероксида водорода линейна. Средний размер наночастиц при времени автометаллографии 10 мин возрастает по мере увеличения концентрации пероксида водорода. В исследуемой системе может наблюдаться дивергентный рост наночастиц.

Ключевые слова: атомно-силовая микроскопия, золотые наночастицы, автометаллография

ВВЕДЕНИЕ

Процесс осаждения золота из раствора на поверхности зародышей (автометаллография) широко применяется как для получения наночастиц из небольших зародышей [1, 2], так и в аналитических целях [3, 4]. Рост золотых наночастиц также используется для получения нанопроводов [5, 6]. Кроме того, при получении наночастиц заданного размера без внесения зародышей за процессом зародышеобразования также следует укрупнение полученных частиц.

Среди восстановителей, используемых для автометаллографии, особое место занимает пероксид водорода [7-9], который образуется в результате многочисленных ферментативных реакций, например, при окислении глюкозы [7], что дает потенциальную возможность определения соответствующих ферментов и субстратов с высокой чувствительностью. Использование пероксида водорода позволяет увеличить наночастицы размером 12 нм до 30 нм. Пероксид водорода не вызывает образование дополнительных центров роста наночастиц на поверхности образца. Однако исследование характера роста иммобилизованных наночастиц с использованием пероксида водорода не проводилось.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование кинетики роста золотых наночастиц в процессе автометаллографии с использованием пероксида водорода в качестве восстановителя. Для исследования процесса была использована атомно-силовая микроскопия и спектрофотометрия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали аминопропилтриэтоксисилан Merck (Германия), золотые наночастицы Sigma (США) с распределением диаметров 8.5-12 нм (средний диаметр 10 нм, A₅₂₀ = 0.75), и золотые наночастицы производства ИБФРМ (Саратов) размером 5 нм (концентрация 6.3 · 10¹³ часзолотохлористоводородную тиц/мл), кислоту Aldrich (США), хлорид цетилтриметиламмония Aldrich (Германия), твин-20 Aldrich (Германия), соли и компоненты буферных растворов Merck (Германия), ICN (США), ООО «Техпром» (Россия), слюду СМОГ производства ЗАО «Компания Доминик» (Россия). Все реактивы использовались без предварительной очистки. Все растворы готовились на деионизованной воде, полученной с помощью системы очистки воды Milli-Q (удельное сопротивление 18.2 МОм/см).

Образцы слюды выдерживали в среде аминопропилтриэтоксисилана в течение 2 часов, затем поверхность промывали водой и высушивали в потоке воздуха. Исходный раствор золотых наночастиц разбавляли в 5 раз для достижения оптимальной поверхностной концентрации (около 80 объектов размером 8-10 нм на 10 мкм²). Образцы выдерживали с раствором наночастиц в течение 30 минут во влажной камере, затем их промывали водой и высушивали в потоке воздуха.

Автометаллографию проводили в 0.01 М фосфатном буферном растворе (pH 7.2), содержащем $2 \cdot 10^{-3}$ М хлорида цетилтриметиламмония и $2 \cdot 10^{-4}$ М HAuCl₄, во влажной камере при комнатной температуре. После истечения требуемого времени образцы промывали водой и высушивали в потоке воздуха, после чего хранили их в эксикаторе над прокаленным силикагелем.

Измерение топографии поверхности образцов проводили с помощью атомно-силового микроскопа P47-SPM-MDT Solver фирмы HT-МДТ (Зеленоград, Москва, Россия) в полуконтактном режиме на воздухе с использованием кремниевых кантилеверов NSG11 фирмы HT-MДТ. Сканирование проводили с частотой 0.8 Гц. Каждому значению концентрации пероксида водорода и времени проведения процесса соответствовало два образца. Для каждого образца получали 4 изображения размером 3 мкм × 3 мкм.

Для выравнивания производили усреднение изображения по матрице размером 3×3 и последовательное вычитание из изображения полиномов 2-7 степени с использованием пакета программ Р47 версии 8.45. Выделение объектов методом секущей плоскости и вычисление их распределения по высоте проводили в программе Image Analysis версии 2.2.0 фирмы HT-MДТ. Полученные данные нормировали на площадь изображения 10 мкм². Область основного максимума на гистограммах распределения объектов по высоте аппроксимировали плотностью вероятности нормального распределения. Для расчета была использована следующая ее формула:

$$\frac{a}{\sigma\sqrt{2\pi}}\exp\left(-\frac{\left(x-\mu\right)^2}{2\sigma^2}\right)$$

где µ – среднее, σ – дисперсия нормального распределения, *a* – ордината максимума, соответствующая количеству объектов с наиболее часто встречающимися высотами.

При аппроксимации плотностью вероятности нормального распределения задавались исходные параметры: для среднего – положение максимума, для дисперсии – частное от деления полуширины максимума на полувысоте (рассматривался только квадрант, соответствующий большим высотам) на $\sqrt{2 \ln 2}$. Правомерность аппроксимации была доказана по критерию Шапиро-Уилка при уровне доверительной вероятности 0.1, а также по критериям Жака-Бера и Лилиефорса (расчет проводился в программе MATLAB 5 с использованием встроенных табличных данных).

Измерение оптической плотности проводилось при длине волны 540 нм на планшетном спектрофотометре с вертикальным расположением оптического луча ANTHOS HT1. Объем раствора в лунке составлял 200 мкл. Концентрация наночастиц размером 5 нм в растворе составляла 6.3·10¹² частиц/мл. Из полученных значений оптической плотности вычитали оптическую плотность пустой лунки. Спектры поглощения получали на планшетном спектрофотометре Bio-Rad xMark.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В исследуемой системе протекает следующая реакция:

$$\operatorname{AuCl}_4^- + \frac{3}{2} \operatorname{H}_2\operatorname{O}_2 \rightarrow \operatorname{Au} + 4\operatorname{Cl}^- + \frac{3}{2} \operatorname{O}_2 + 3\operatorname{H}^+$$

Концентрация золотохлористоводородной кислоты 2·10⁻⁴ М является оптимальной, так как при более высоких концентрациях происходит высаливание тетрахлораурата натрия хлоридом цетилтриметиламмония.

Для изучения влияния концентрации пероксида водорода на морфометрические характеристики золотых наночастиц, подвергшихся автометаллографии, были вычислены распределения объектов по высоте для соответствующих образцов с иммобилизованными наночастицами. На этой стадии исследования реакцию проводили в течение 10 минут, достаточных для заметного роста частиц [1]. При повышении концентрации пероксида водорода средний размер наночастиц увеличивается (рис. 1) при сохранении дисперсии их распределения по высоте и общего числа частиц, определяемого как площадь под кривой плотности вероятности нормального распределения.



Рис. 1. Зависимость положения среднего для распределения золотых наночастиц по высоте от концентрации пероксида водорода после проведения реакции восстановления золотохлористоводородной кислоты в течение 10 мин Fig. 1. The dependence of the mean position for the height distribution of gold nanoparticles on hydroden peroxide concentration.

The tetrachloroauric acid reduction duration is 10 min

С целью более детального исследования закономерностей роста золотых наночастиц была изучена кинетика данного процесса при различных концентрациях пероксида водорода. Средний размер частиц возрастает с увеличением времени реакции, в то время как количество объектов остается постоянным. Дисперсия распределения наночастиц по высоте при высоких концентрациях пероксида водорода возрастает с увеличением времени реакции (рис. 2), что свидетельствует о дивергентном росте наночастиц.

При временах проведения процесса более 15 мин рост частиц существенно замедляется (рис. 3). Если предположить, что скорость роста площади поверхности частицы постоянна и равна скорости, определяемой экспериментально в начале процесса (первые 5-7 мин), можно рассчитать изменение размера частиц в ходе реакции:

$$h_t = \sqrt{h_5^2 + \frac{h_7^2 - h_5^2}{2}} \left(-5 \right),$$

где h_t – размер наночастиц в момент времени t. Представленные на рис. 3 данные показывают удовлетворительное совпадение экспериментальных и рассчитанных показателей.



частиц по высоте от времени автометаллографии при $2\cdot 10^{-2}$ М H_2O_2

Fig. 2. The dependence of the dispersion of the height distribution of gold nanoparticles on autometallography duration at 2.10⁻² M H₂O₂



Рис. 3. Экспериментальная (точки) и теоретически рассчитанная (сплошная линия) кинетическая кривая для концентрации пероксида водорода 5·10⁻⁵ М

Fig. 3. Experimental (points) and theoretically calculated kinetic curve (solid line) at $5\cdot10^{-5}$ M H_2O_2

Для объяснения наблюдаемого изменения распределения объектов по высоте ростом наночастиц необходимо подтверждение протекания данного процесса в исследуемой системе независимым методом. С этой целью было проведено спектрофотометрическое исследование процесса. В данных экспериментах изучалась кинетика процесса при различных концентрациях пероксида водорода. Все полученные кинетические кривые также выходят на насыщение. Сравнение максимальных скоростей возрастания оптической плотности раствора позволяет получить концентрационную зависимость (рис. 4). Данные результаты подтверждают протекание исследуемого процесса в системе. Применение метода автометаллографии в сочетании с использованием планшетного спектрофотометра показывает возможность использования данной системы для высокопроизводительного анализа.



Рис. 4. Зависимость скорости роста оптической плотности раствора золотых наночастиц от концентрации пероксида водорода, используемой для проведения автометаллографии. Fig. 4. The dependence of the growth of the absorbance of the solution of gold nanoparticles on hydrogen peroxide concentration used for autometallography

При $2 \cdot 10^{-5}$ М H₂O₂ скорость процесса зависит от скорости перемешивания раствора, что свидетельствует о протекании процесса в диффузионном режиме. При более высоких концентрациях пероксида водорода или в отсутствие ПАВ эта зависимость не обнаруживается. При проведении автометаллографии в отсутствие золотых наночастиц оптическая плотность раствора не зависит от времени процесса, что свидетельствует об отсутствии зародышеобразования.

Спектры поглощения растворов, в которых присутствуют все необходимые для автометаллографии реагенты, кроме золотых наночастиц, после контакта с образцами модифицированной аминогруппами слюды с иммобилизованными золотыми наночастицами независимо от концентрации пероксида водорода и времени контакта не имеют максимума поглощения в области 300 – 940 нм. Эти данные позволяют исключить возможность зародышеобразования, протекающего через отрыв нанокластеров от поверхности наночастиц [7].

Наличие в растворе образцов модифицированной аминогруппами слюды приводит к увеличению фона, которое не объясняется загрязнением раствора, так как в отсутствие золотохлористоводородной кислоты и ПАВ фон отсутствует. При разных длинах волн уровень фона примерно одинаков. Он также не зависит и от наличия на образце иммобилизованных наночастиц. Вероятно, увеличение фона связано с высаливанием тетрахлораурата натрия, так как в присутствии модифицированных аминогруппами образцов увеличивается ионная сила раствора.

При рН 6 – 6.5 скорость восстановления золотохлористоводородной кислоты уменьшается. Кроме того, при рН 6 оптическая плотность раствора возрастает с течением времени даже в том случае, если в системе присутствуют только ПАВ и золотохлористоводородная кислота. При отсутствии одного из этих реагентов и при одновременном наличии других, а также при замене хлорида цетилтриметиламмония на твин-20 оптическая плотность раствора постоянна. Скорость возрастания оптической плотности зависит от концентрации хлорида цетилтриметиламмония. Следовательно, фон в данном случае связан с высаливанием тетрахлораурата натрия хлоридом цетилтриметиламмония.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методами спектрофотометрии и атомносиловой микроскопии проведено исследование роста золотых наночастиц в процессе автометаллографии. Показано, что восстановление золотохлористоводородной кислоты пероксидом водорода не сопровождается зародышеобразованием, что свидетельствует об автокаталитическом ха-

> НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

> > УДК 537.525

А.М. Ефремов, А.А. Давлятшина, В.И. Светцов

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ПЛАЗМЫ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА ПОСТОЯННОГО ТОКА В СМЕСЯХ HCI-O₂

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

Проведено экспериментальное исследование и модельный анализ влияния начального состава смеси HCl-O₂ на стационарные параметры плазмы (приведенная напряженность электрического поля, энергетическое распределение электронов, константы скоростей процессов под действием электронного удара) в условиях тлеющего разряда постоянного тока. Получены расчетные данные по концентрациям заряженных частиц

Ключевые слова: плазма, моделирование, скорость, концентрация

ВВЕДЕНИЕ

Низкотемпературная газоразрядная плазма бинарных смесей хлорсодержащих газов (Cl₂, BCl₃, HCl) с кислородом применяется в технологии микро- и наноэлектроники для структурирования поверхности полупроводниковых пластин и функциональных слоев [1, 2]. Основным недостатком смесей на основе Cl_2 является высокая степень диссоциации молекул хлора, что затрудняет получение анизотропного профиля травления [3]. Для плазмы BCl₃ характерны значительно более низкие концентрации атомов хлора, однако часто наблюдается высаживание твердых продук-

71

рактере процесса, и может приводить к дивергентному росту наночастиц. Установлено, что рост золотых наночастиц существенно замедляется при временах проведения процесса более 15 мин.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Wei Z., Zamborini F.P. // Langmuir. 2004. V. 20. P. 11301-11304.
- Jiang X., Zeng Q., Yu A. // Nanotechnology. 2006. V. 17. P. 4929-4935.
- 3. **Hainfeld J.F., Powell R.D.** Silver- and gold-based autometallography on Nanogold. In: Gold and Silver Staining: Techniques in Molecular Morphology (G.W. Hacker and J. Gu, Edts.) Eaton Publishing. 2000.
- 4. **Hainfeld J.F., Powell R.D.** Gold cluster labels and related technologies in molecular morphology. Advances in pathology, microscopy, and molecular morphology series: Molecular morphology in human tissues: techniques and applications. V. 2. Chapter 4. CRC Press LLC. 2004.
- 5. Weizmann Y., Patolsky F., Popov I., Willner I. // Nanoletters. 2004. V. 4. N 5. P. 787-792.
- Katz E., Willner I. // Angew. Chem. Int. Ed. 2004. V. 43. P. 6042-6108.
- 7. Zayats M., Baron R., Popov I., and Willner I. // Nanoletters. 2005. V. 5. N 1. P. 21-25.
- Willner I., Ronan B., and Willner B. // Adv. Mater. 2006. V. 18. P. 1109-1120.
- Willner I., Basnar B., Willner B. // FEBS J. 2007. V. 274. P. 302-309.

тов плазмохимических реакций на стенках реактора и поверхности обрабатываемого материала [1]. Плазма HCl фактически свободна от всех перечисленных недостатков, но ее преимущества не реализуются в полной мере из-за слабой изученности механизмов физико-химических процессов, определяющих стационарные параметры и состав плазмы.

Наряду с внешними параметрами разряда (давление и расход газа, вкладываемая мощность), начальный состав смеси может представлять эффективный инструмент регулирования параметров плазмы и концентраций активных частиц [1]. Поэтому целью данной работы является исследование влияния начального состава смеси HCl – O₂ на электрофизические параметры плазмы и кинетические характеристики процессов при электронном ударе.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для экспериментального исследования параметров плазмы тлеющего разряда постоянного тока в смеси HCl - О2 использовался стеклянный цилиндрический проточный реактор (радиус r =0.9 см, длина зоны разряда l = 40 см). В качестве внешних параметров выступали ток разряда $(i_p = 25 \text{ мA})$, давление газа (p = 100 Пa), расход газа ($q = 2 \text{ см}^3/\text{с}$ при нормальных условиях) и начальный состав смеси, задаваемый парциальными давлениями газов-компонентов. Хлористый водород получали химическим методом [4]. Температура нейтральных частиц (T) в точке 0.5r рассчитывалась при решении уравнения теплового баланса реактора [5] с использованием экспериментальных данных по температуре наружной стенки. Напряженность электрического поля в зоне положительного столба разряда (Е) находилась из зондовых измерений.

Моделирование плазмы проводилось в предположении о пренебрежимо малом возмущении функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) продуктами диссоциации газовкомпонентов смеси. Допустимость такого подхода обусловлена низкими степенями диссоциации молекул HCl и O₂ в исследованном диапазоне условий [3, 6]. Алгоритм моделирования базировался на совместном решении стационарного кинетического уравнения Больцмана (без учета электронэлектронных соударений и ударов второго рода), уравнений химической кинетики нейтральных и заряженных частиц и уравнения электропроводности плазмы с учетом условия квазинейтральности [3, 7]. Выходными параметрами модели служили стационарные значения приведенной напряженности поля *E/N* (*N*=*p/k*_B*T* – общая концентрация частиц в реакторе), ФРЭЭ, интегральные характеристики электронного газа (средняя энергия, скорость дрейфа, приведенные коэффициент диффузии и подвижность), константы скоростей элементарных процессов, а также средние по объему плазмы концентрации частиц и их потоки на поверхность. Расчеты состава плазмы проводились на основе кинетических схем, рекомендованных в работах [7, 8]. Список основных процессов, оказывающих принципиальное влияние на состав заряженной компоненты плазмы в исследованном диапазоне условий, приведен в табл. 1. Наборы сечений для реакций под действием электронного удара брали из работ [9–11].

Таблица 1

Основные процессы образования и гибели заряженных частиц в плазме смеси HCl-O₂ *Table 1*. The main process for charged particles forma-

<i>Lavie</i>	L. The ma	am proce	ess 101 ci	largeu pa	rucies forma-
	tion and	decay in	HCl-O ₂	mixture	plasma

Процесс	Схема	<i>Є_{th},</i> константа скорости
R01	$\mathrm{HCl}_{\mathrm{V=0-3}} + \mathrm{e} \rightarrow \mathrm{HCl}^{-} \rightarrow \mathrm{Cl}^{-} + \mathrm{H}$	0.30 эВ
R02	$O_2 + e \rightarrow O^- + O$	4.20 эВ
R03	$O_2(a) + e \rightarrow O^- + O$	3.22 эВ
R04	$HCl + e \rightarrow HCl^+ + 2e$	12.80 эВ
R05	$O_2 + e \rightarrow O_2^+ + 2e$	12.08 эВ
R06	$O^- + O_2(a) \rightarrow O_3 + e$	3.0·10 ⁻¹⁰ см ³ /с
R07	$O^{-} + O_2(b) \rightarrow O + O_2 + e$	6.9·10 ⁻¹⁰ см ³ /с
R08	$O^- + O \rightarrow O_2 + e$	5.0·10 ⁻¹⁰ см ³ /с
R09	$O^- + HCl^+, O_2^+ \rightarrow$ — нейтральные пролукты	$1.0 \cdot 10^{-7} \mathrm{cm}^3/\mathrm{c}$
R10	$Cl^- + HCl^+, O_2^+ \rightarrow$	$5.0.10^{-8} \text{ cm}^{3/c}$
	→ нейтральные продукты	5.0°10° CM/C
R11	$\mathrm{HCl}^+, \mathrm{O_2}^+ \to \mathrm{стенкa}$	$f(D_+)$
R12	е → стенка	$f(D_+)$

Примечание: $O_2(a) = O_2(a^1 \Delta), O_2(b) = O_2(b^1 \Sigma), O = O(3p).$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Увеличение доли O₂ в смеси HCl – O₂ приводит к снижению стационарных значений E/N(рис. 1). Это связано с одновременным снижением частот диссоциативного прилипания $v_{da} \approx k_{01} n_{\text{HCl}} + k_{02} n_{O_2} (k_{01}/k_{02} \sim 1.5$ при O–90% O₂) и диффузионной гибели электронов v_{dif} . Изменение ФРЭЭ (рис. 2) формально не согласуется с поведением E/N и не сопровождается падением средней энергии электронов ε_m (рис. 1) и констант скоростей процессов под действием электронного удара вплоть до 50– 60% O₂. Причиной этого является то, что снижение потерь энергии электронов на возбуждение и ионизацию молекул HCl при увеличении доли кислорода в смеси не компенсируется полностью аналогичными процессами с участием молекул О2 из-за высоких пороговых энергий и низких абсолютных величин сечений последних. Подобные эффекты отмечались ранее для систем HCl – Ar [12] и Cl₂ – O₂ [13], где имеют место аналогичные различия пороговых энергий и сечений элементарных процессов для компонентов смеси. В области высоких (> 70%) степеней разбавления HCl кислородом и низких значений Е/N наблюдается некоторое снижение доли высокоэнергетичных электронов в ФРЭЭ и величины Ет из-за увеличения потерь энергии на возбуждение низкопороговых состояний $O_2(a^1\Delta)$ ($\varepsilon_{th} = 0.98$ эВ) и $O_2(b^1\Sigma)$ $(\varepsilon_{th} = 1.64 \text{ уB})$. Однако скорость дрейфа электронов Ue при этом возрастает (табл. 2) из-за увеличения крутизны средней части ФРЭЭ. Расчеты показали, что при любом соотношении компонентов смеси доля энергии, расходуемой на ионизацию, существенно ниже потерь энергии электронами в процессах диссоциации и электронного возбуждения. Следовательно, ФРЭЭ в первом приближении может считаться независимой от баланса процессов образования и гибели электронов в плазме. Отметим также, что удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных величин Е/N позволяет говорить об адекватности математической модели.



Рис. 1. Приведенная напряженность электрического поля (E/N, 1) и средняя энергия электронов (\mathcal{E}_m , 2) в плазме смесей HCl-O₂ переменного состава. Точки - результаты зондовых измерений E/N Fig. 1. The reduced field strength (E/N, 1) and average electron energy (\mathcal{E}_m , 2) in HCl-O₂ mixture plasma of variable composition. The points are the results of E/N probe measurements

Во всем исследованном диапазоне условий основными механизмами гибели положительных ионов и электронов являются гетерогенные процессы R11 и R12, соответственно. Это видно из сравнения частот процессов по данным рис. 3.



Рис. 2. Энергетическое распределение электронов в плазме смесей HCl-O₂ переменного состава

Fig. 2. The electron energy distribution function in $HCl-O_2$ mixture plasma of variable composition

Таблица 2

Скорость дрейфа (см/с) и эффективный коэффициент диффузии (см²/с) электронов в плазме смесей HCl-O₂ переменного состава

Table 2. The electrons drift velosity (cm/s) and the electron effective diffusion coefficient (cm²/s) in HCl-O₂ mixture plasma of variable composition

L	mature	piasina (u valla	ole com	JOSITION	
[O ₂], %	0	10	30	50	70	90
$v_{e}, 10^{6}$	15.02	15.36	16.18	17.38	19.11	21.40
$D_{e}, 10^{5}$	7.81	7.65	7.27	6.74	5.93	4.09

Рост степени разбавления хлористого водорода кислородом приводит к снижению эффективного коэффициента диффузии электронов (табл. 2) из-за изменения режима диффузии от свободного к амбиполярному при уменьшении электроотрицательности плазмы. Аналогичным образом ведет себя и частота диффузионной гибели электронов $v_{dif} \approx D_e / \Lambda^2$ (рис. 3), где $\Lambda \approx r/2.405$ при $r \ll l$ [3]. В сочетании со снижением величины v_{da} это приводит к заметному падению частоты ионизации $v_{iz} \approx k_{03}n_{\rm HCl} + k_{04}n_{\rm O_2}$, которое физически обеспечивается существенным различием констант скоростей ионизации компонентов смеси $(k_{03} = 2.05 \cdot 10^{-10} - 2.37 \cdot 10^{-10}$ см³/с и $k_{04} = 4.06 \cdot 10^{-11} - 10^{-10}$ 4.68·10⁻¹¹ см³/с при 0-90% О₂). В результате, концентрация электронов незначительно возрастает: n_e =2.31·10⁹-2.47·10⁹ см⁻³ при 0-90% О₂ (рис. 4), а суммарная концентрация положительных ионов *n*₊ снижается в 2.5 раза по сравнению с плазмой чистого хлористого водорода (табл. 3), следуя поведению viz. Отметим, что из-за отмеченных различий k_{03} и k_{04} реакции R06–R08 не вносят заметного вклада в общую скорость образования электронов вплоть до 80% О2. В диапазоне 80-90% О2 скорость R08 сравнима с суммарной скоростью ионизации (например, $3.1 \cdot 10^{15}$ см⁻³с⁻¹ для $R_{04} + R_{05}$ и $1.7 \cdot 10^{15}$ см⁻³с⁻¹ для R_{08} при 90% О₂). Характер изменения плотности потока положительных ионов на поверхность, ограничивающую объем плазмы, определяется условием $\Gamma_+ \approx \Gamma_e$, при этом величина Γ_+ снижается в 1.8 раза при 0–90% O₂ на фоне незначительного роста коэффициента диффузии ионов.

Таблица З

Концентрации (10¹¹, см⁻³) ионов в плазме смесей HCl-O₂ переменного состава

Table 3. The densities $(10^{11}, \text{ cm}^{-3})$ of ions in HCl-O₂ mixture plasma of variable composition

[O ₂], %	0	10	30	50	70	90
$n_{\rm Cl} - + n_{\rm O} -$	2.11	2.05	1.88	1.65	1.32	0.81
n_+	2.13	2.07	1.90	1.67	1.34	0.83
3,0						



Рис. 3. Частоты процессов образования и гибели электронов в плазме смесей HCl-O₂ переменного состава: 1 - R01, 2 - R02, 3 - R01+R02, 4 - R03, 5 - R04, 6 - R03+R04, 7 - R09, R10 Fig. 3. The frequencies of electron formation and decay in HCl-O₂ mixture plasma of variable composition: 1 - R01, 2 - R02, 3 - R01+R02, 4 - R03, 5 - R04, 6 - R03+R04, 7 - R09, R10



Рис. 4. Концентрация электронов (1) и относительная концентрация отрицательных ионов (2) в плазме смесей HCl-O₂ переменного состава

Fig. 4. The densities of electrons (1) and the relative density of negative ions (2) in HCl-O₂ mixture plasma of variable composition

Расчеты показали, что вклад R03 в общую скорость прилипания увеличивается с ростом со-

держания кислорода в смеси, но не превышает 10% при 90% \hat{O}_2 ($R_{01} + R_{02} = 2.1 \cdot 10^{15}$ см⁻³с⁻¹ при $R_{03} = 1.0 \cdot 10^{14}$ см⁻³ с⁻¹) из-за низких концентраций O₂(*a*). Вклад процессов R06-R08 в общую скорость гибели отрицательных ионов становится сравнимым со скоростью ион-ионной рекомбинации при содержаниях кислорода в смеси более 60%. Это вызывает нелинейное изменение суммарной концентрации отрицательных ионов при увеличении доли кислорода в исходной смеси (табл. 3), а также более резкое снижение величины $n_{-} = n_{\text{Cl}} + n_{\text{O}}$ - (в 2.6 раза при 0–90% О₂) по сравнению с *v*_{da} (в 1.2 раза при 0–90% О₂). Поведение относительной концентрации отрицательных ионов n_{-}/n_{e} (рис. 4) соответствует поведению n_{-} , что является характерным для многих электроотрицательных систем [3, 12, 13].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено исследование электрофизических параметров плазмы смесей $HCl-O_2$ переменного состава в условиях тлеющего разряда постоянного тока. Проведен анализ кинетики процессов при электронном ударе, получены расчетные данные по концентрациям заряженных частиц. Показано, что разбавление HCl кислородом вплоть до 90% не приводит к существенным изменениям параметров плазмы (ФРЭЭ, концентрация электронов), определяющих кинетику процессов при электронном ударе. Установлено, что добавка кислорода вызывает снижение интенсивности ионной бомбардировки поверхности, контактирующей с плазмой.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках реализации ФЦП «Научные и научнопедагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг.

ЛИТЕРАТУРА

- Плазменная технология в производстве СБИС. Под ред. Айнспрука Н., Брауна Д. М.: Мир. 1987. 420 с.; Plasma Technology in Production of VLSI Circuits. Ed. Ainspruk N. and Braun D. 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.
- 3. Efremov A.M., Svettsov V.I., Sitanov D.V., Balashov D.I. // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 3020-3027.
- Карякин Ю.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М.: Химия. 1974. 408 с.;
 Кагуакіп Yu.V., Angelov I.I. Pure chemical substances. М.: Khimiya. 1974. 408 р. (in Russian).
- Рохлин Г.Н. Газоразрядные источники света. М.-Л.:Энергия. 1966. 560 с.;
 Rokhlin G.N. Gas-discharge sources of light. M-L.: Energiya. 1966. 560 p. (in Russian).
- Бровикова И.Н., Рыбкин В.В., Бессараб А.Б., Шукуров А.Л. // Химия высоких энергий. 1997. Т. 31. № 2. С. 146-148;
 Brovikova I.N., Rybkin V.V., Bessarab A.B., Shukurov A.L. // High Energy Chemistry. 1997. V. 31. N 2. P. 146-148
- (in Russian).
 7. Ефремов А.М., Пивоварёнок С. А., Светцов В.И. // Микроэлектроника. 2009. Т. 38. № 3. С. 163-175; Efremov А.М., Pivovarenok S.A., Svettsov V.I. // Mikroe-
- lektronika. 2009. Т.38. N 3. Р. 163-175 (in Russian).
 Рыбкин В.В., Титов В.А. // В кн. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. Серия Б. Т. VIII-1. С. 130-170; Rybkin V.V., Titov V.A. // In Encyclopedia of lowtemperature plasma. Ser B. V. VIII-1. Р. 130-170 (in Rus-
- sian).
 9. Morgan W. L. // Plasma Chem. Plasma Proc. 1992. V. 12. P. 449-462.
- 10. Efremov A. M., Svetsov V. I., Balashov D. I. // Contrib. Plasma Phys. 1999. V. 39. P. 247-251.
- Куприяновская А.П., Рыбкин В.В., Соколова Ю.А., Тростин А.Н. Компиляция данных по сечениям элементарных процессов для расчетов коэффициентов скоростей процессов в неравновесных системах. М. 58 с. Деп. ВИНИТИ. 02.01.1990. № 921-В90.
 Киргіуапоvskaya А.Р., Rybkin V.V., Sokolova Yu.A., Trostin A.N. Data compilation on cross-sections of elementary processes for calculations of process rate coefficients in non-equilibrium systems. M.58 p. Dep. VINITI. 02.01.1990. N 921-B90 (in Russian).
- Ефремов А.М., Юдина А.В., Светцов В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 15-19;

Efremov A. M., Yudina A.V., Svettsov V. I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. T. 54. N 3. P. 15-19 (in Russian).

 Efremov A. M., Kim D. P., Kim C. I. // Vacuum. 2004. V. 75. P. 237-246.

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов, кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

УДК 544.4+544.032(1,4)

А.А. Самаров, А.Г. Назмутдинов, Ю.В. Мощенский

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ *н*-АЛКИЛФОРМИАТОВ В ОБЛАСТИ КРИТИЧЕСКИХ ТЕМПЕРАТУР

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

При фиксированных температурах экспериментально определены константы скорости термического распада н-бутилформиата, н-пентилформиата, нгексилформиата, н-гептилформиата и н-октилформиата в сверхкритической области. Выполнен прогноз термической стабильности алкилформиатов в докритической области, даны рекомендации по условиям экспериментального определения их критических свойств.

Ключевые слова: эфиры муравьиной кислоты, термическая стабильность, кинетика термического распада

ВВЕДЕНИЕ

Вопросы обеспечения термической стабильности органических веществ исключительно важны. От их решения зависят технологические аспекты синтеза, выделения, переработки товарных продуктов и условия эксплуатации изделий из них. В то же время, органические соединения имеют ограниченную термическую стабильность [1-5]. Причем многие из них подвержены термическому распаду при температурах значительно ниже критических.

Надежные данные по критическим температурам (T_c) необходимы для прогнозирования практически всех свойств, зависящих от межмо-

лекулярных взаимодействий. Однако ограниченная термическая стабильность веществ зачастую создает проблемы для получения достоверных сведений по T_c. Это касается практически всех классов органических соединений, особенно тех, в молекулах которых имеются слабые связи.

В данной работе рассматриваются представители одного из таких классов – *н*-алкилформиаты. В настоящее время экспериментальные данные для них представлены в обзоре Кудчадкера, Амброуза и Цонопулоса [6] следующими значениями T_c , К: для метилформиата – 485,2 [6,7], 523,6 [6,8] 487,2 [6,9]; для этилформиата – 503,2 [6,10], 511,8 [6,11], 506,2 [6,7] и 508,4 [6,9], для пропилформиата - 540,6 [6,11], 534,0 [6,7], 533,6 [6,8] и 538,0 [6,9]; для бутилформиата – 565,2 [12]; для пентилформиата - 575,8 [6,7]. Погрешности измерений отсутствуют как в оригинальных статьях, так и в обзоре. Все сведения получены в конце XIX века, причем расхождения между ними весьма значительны и достигают для метилформиата - 38 К, для этилформиата - 8 К, для пропилформиата – 7 К. Все значения T_c получены классическим ампульным методом, требующим длительного пребывания исследуемых веществ в области высоких температур. Наш опыт работы со сложными эфирами позволяет заключить, что источником расхождений является недостаточная термическая стабильность соединений в условиях эксперимента [13].

Поэтому экспериментальному определению критических температур для таких соединений должно предшествовать изучение термической стабильности исследуемых соединений. Именно такой подход используется нами.

Во всех случаях изучение термической стабильности выполнено в закритической области для оценки максимальных погрешностей возможных при определении Т_с. Так как для большинства соединений, изучаемых в данной работе, Т_с неизвестны, нами был выполнен их прогноз методом, основанным на индексах молекулярной связности Рандича [13]. Для н-бутил-, н-пентил-, н-гексил-, н-гептил-, н-октилформиата вычисленные критические температуры составили 561, 585, 608, 631, 650 К соответственно. Термическая стабильность исследовалась при более высоких (на 5-10 К) температурах. Экспериментально установлено, что они, действительно, соответствуют закритической области, т.к. во всех случаях мы наблюдали эффект опалесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе были использованы: *н*бутилформиат (БФ), *н*-пентилформиат (ПФ), *н*гексилформиат (ГКФ), *н*-гептилформиат (ГПФ), *н*октилформиат (ОФ). Они были синтезированы этерификацией муравьиной кислотой квалификации «ч.» соответствующих спиртов квалификации «х.ч.». Реакция проводилась при нагревании с предварительной отгонкой воды и последующей отгонкой образовавшегося эфира из реакционной массы.

Далее воду из препаратов удаляли в две стадии:

- вымораживанием при - 18° С;

- осушкой молекулярными ситами по методике [14], позволяющей снизить содержание воды в эфирах до 20-50 ppm. Обезвоженные эфиры подвергали ректификации на атмосферной колонке (высота 1,5 м, диаметр 0,02 м) со стеклянной насадкой, флегмовое число варьировалось от 30 до 50.

Контроль качества полученных препаратов осуществляли газовой хроматографией, по результатам которой содержание основного вещества в них составило: для БФ – 99.4% масс., ПФ – 99,3% масс., ГКФ – 99,6% масс., ГПФ – 99,5% масс., и ОФ – 98,6% масс. Основной примесью в препаратах являлся соответствующий спирт.

Хранились препараты в герметичных емкостях над предварительно прокаленными молекулярными ситами с размером пор 4 Å.

Исследование выполнялось в ампулах из термостойкого стекла Ругех 70×3×0,5 мм. Ампула заполнялась веществом так, чтобы после пайки проба занимала 0,33 объема ампулы. Заполнение осуществляли разовым шприцем, исключая попадание вещества на место пайки. Заготовка с пробой герметично закрывалась пробкой и взвешивалась на аналитических весах «Shimadzu AUW120 D» с точностью 0,1 мг. Чтобы исключить потери вещества в виде пара при нагреве ампулы, проба предварительно захолаживалась до -10°С. Чтобы исключить нагрев пробы теплом рук при работе с ампулами использовали многослойные хлопчатобумажные перчатки. Для запаивания ампул использовали генератор водорода «САМ-1» с минигорелкой.

Температуру исследования обеспечивали жидкостным термостатом, теплоносителем служила эвтектическая смесь нитратов калия и натрия. Для минимизации температурного градиента расплавленный теплоноситель интенсивно перемешивался электромешалкой. Электронный блок с термопарным датчиком обеспечивал стабильность поддержания температуры в пределах ± 0,05 К.

Измерение температуры теплоносителя проводили платиновым термометром сопротивления (R₀=100 Oм), поверка термометра проведена ФГУ «Самарский ЦСМ» МРО г. Отрадный в соответствии с ГОСТ Р.8.624-2006. Термометр соответствует классу точности «А» с допустимой погрешностью не более 0,15 К. Вторичным прибором служил многоканальный прецизионный измеритель температуры «МИТ-8» с предельной допустимой погрешностью в диапазоне измерений ± 0,0075 К.

Анализ состава исследуемой пробы в процессе эксперимента выполняли методом ГЖХ на хроматографе «Кристалл 2000 М» с пламенноионизационным детектором и кварцевой капиллярной колонкой 50 м × 0,25 мм с привитой неподвижной фазой SE-30 в условиях: газ-носитель - гелий, давление на входе 1,5 атм; температуры испарителя, детектора и колонки составляли 523, 473 и 423 К, соответственно.

Расчет состава реакционных смесей выполняли методом внутреннего стандарта с калибровкой чувствительности детектора для каждого *н*-алкилформиата в концентрационном диапазоне стандарта 25÷50% масс.

В качестве стандарта использовались декан (для БФ, ПФ) и тридекан (для ГКФ, ГПФ и ОФ) квалификации «х.ч.». Критерием выбора вещества в качестве стандарта служили время анализа и максимальная четкость разделения исследуемого образца и стандарта.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В результате исследования были получены значения текущих концентраций *н*-алкилформиатов при фиксированной температуре для различных временных интервалов. Установлено, что выбранная модель первого порядка адекватно описывает полученные экспериментальные данные для всех исследованных веществ, например, для ПФ при температуре 595 К имеем (рис. 1) при коэффициенте корреляции R^2 =0,99 константу скорости $k = 0,51\pm0,03$ с⁻¹.

Для всех соединений, участвующих в исследовании, результаты приводятся в таблице. Константы скоростей были вычислены линейным МНК по уравнению $\ln(C_0/C) = k \cdot \tau$, где C_0 и C – начальная и текущая концентрации реагента, мол. доли; k – константа скорости, с⁻¹; τ – время контакта, с.



Знание констант скоростей при фиксированной температуре и заданных значениях предэкспоненциального множителя позволяют вычислить энергии активации и далее использовать уравнение Аррениуса для прогноза констант скоростей и времени контакта для различных степеней конверсии при других значениях температур. Поскольку для реакций распада значение предэкспоненциального множителя изменяется от $lg(k_0)=13$ до $lg(k_0)=16$ [15], мы рассматривали весь диапазон. Вычисленные энергии активации приведены в таблице.

Таблица

Алкил в	ти	$1 - e^{-1} \cdot 10^4$ D ² N *			<i>Е</i> (кДж/моль) при « <i>n</i> » для <i>k</i> ₀ =10 ⁿ			
формиате	1, К	к, с ·10	ĸ	IN*	13	14	15	16
н-Бутил	570	0,26±0,16	0,90	8	194,8	202,7	213,6	224,5
<i>н</i> -Пентил	595	0,51±0,03	0,99	9	197,0	208,4	219,8	231,1
н-Гексил	620	3,66±0,05	0,97	11	195,1	207,0	218,8	230,7
н-Гептил	640	3,98±0,27	0,97	11	200,9	213,2	225,4	237,7
н-Октил	660	15,4±1,2	0,98	11	199,8	212,4	225,1	237,7
Среднее значение				196,9±3,7	208,7±4,3	220,5±4,9	232,4±5,5	

Кинетические характеристики *н*-алкилформиатов *Table*. Kinetic characteristics of *n*-alkylformates

Примечание: * N – количество измерений

Note: * N is number of measurements

Из таблицы следует, что при каждом k_0 значения энергий активации для всех веществ близки. Вероятнее всего, это обусловлено разрывом связи одного и того же типа, а именно «С–О». Средние значения энергий активации имеют отклонения, не превышающие 5,5 кДж/моль. Это дает нам право при дальнейших расчетах использовать их средние значения для всех соединений.

Для $k_0 = 10^{13}$ с⁻¹ результаты расчета времени контакта при фиксированных степенях конверсии

н-алкилформиатов в диапазоне температур 560 – 660 К приведены на рис. 2. Расчет времени проводился по формуле

$$t = \frac{\ln \mathbb{C}_0 / C}{k_0 \exp \mathbb{C} / RT}.$$

Таким образом, для степеней превращения 1%, 2%, 5%, 10%, 20%, 50% БФ при 561 К (результаты прогноза [13]) имеем времена контакта: 40 мин, 80 мин, 3,4 часа, 7 часов; 14 часов и 46 часов, соответственно.



Рис. 2. Зависимость степени превращения *н*-алкилформиатов от температуры и времени при $k_0{=}10^{13}{\rm c}^{-1}$

Fig. 2. The conversion degree of *n*-alkylformates vs temperature and time for $k_0=10^{13}s^{-1}$

Несмотря на то, что при степени конверсии в 1% время контакта составляет 40 мин., его недостаточно, чтобы использовать при определении T_c классический ампульный метод.

Для ПФ временные рамки гораздо уже. Так, при 575,8 К [6,7] (1887 г.) и степени конверсии 1% время контакта составляет 13 минут. Для ГКФ, ГПФ и ОФ при соответствующих температурах 608, 631, 650 К (результаты прогноза методом, основанном на индексах молекулярной связности Рандича [13]), время контакта для степени конверсии 1% не превышает 5 минут.

При переходе к более высоким значениям k_0 результат прогноза степени конверсии БФ, ПФ, и ГКФ практически не меняется. Однако для всех *н*-алкилформиатов, которые имеют критическую температуру выше, чем 620 К, ситуация только усугубляется (рис. 3).



Рис. 3. Зависимость степени деструкции *н*-алкилформиатов от температуры и $lg(k_0)$ при времени контакта 1 мин Fig. 3. The destruction degree of *n*-alkylformates vs temperature and $lg(k_0)$ at residence time of 1 min

Нами выполнен аналогичный анализ для этилформиата и пропилформиата. Результаты прогноза показывают, что при степени деструкции в 1% для *н*-пропилформиата при 540,6 К [6,8] время пребывания составляет 3 часа, а для этилформиата при 511,8 К [6,11] – 33,5 часа. Таким образом очевидно, что для этил- и *н*-пропилформиатов классический ампульный метод для определения критической температуры применим. А для БФ, ПФ, ГКФ, ГПФ, ОФ необходима особая техника эксперимента.

Авторы благодарят профессора кафедры ТО и НХС СамГТУ Нестерову Т.Н. за помощь в выполнении работы.

ЛИТЕРАТУРА

- Ambrose D., Tsonopoulos C. // J. Chem. Eng. Data. 1995. 40. P. 531-546.
- Tsonopoulos C., Ambrose D. // J. Chem. Eng. Data. 1996. 41. P. 645-656.
- 3. Ambrose D., Broderick B.E., Townsend R. // J. Appl. Chem. Biotechnol. 1974. V. 24. P. 359-372.
- Репкин Н.М., Нестерова Т.Н., Нестеров И.А., Леванова С.В., Головин Е.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 12. С. 27-30;
 Repkin N.M. Nesterova T.N., Nesterov I.A., Levanova S.V., Golovin E.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 12. P. 27-30 (in Russian).
- Репкин Н.М., Нестерова Т.Н., Нестеров И.А., Головин Е.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 97-101;
 Repkin N.M., Nesterova T.N., Nesterov I.A., Golovin E.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010.
- V. 53. N 2. P. 97-101 (in Russian).
 6. Kudchadker A.P., Ambrose D., Tsonopoulos C. // J. Chem. Eng. Data. 2001. V. 46. P. 457-479.
- Nadezhdin A. // Rep. Phys. 1887. V. 23. P. 708.
- 8. **De Heen P.** Research on Physics and Theory of Liquids. Experimental Part. Paris. 1888. P. 30.
- 9. Young S., Thomas G.L. // J. Chem. Soc. 1893. V. 63. P. 1191.
- 10. Sajots W. // Beibl. Ann. Phys. 1879. N 3. P. 741.
- Pawlewski B. // Ber. Dtsch. Chem. Ges. 1883. V. 16. P. 2633.
- Majer V., Svoboda V. Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds: A Critical Review and Data Compilation. Blackwell Scientific Publications. Oxford. 1985. 300 p.
- Нестерова Т.Н., Нестеров И.А. Критические температуры и давления органических соединений. Анализ состояния базы данных и развитие методов прогнозирования. Самара: Самарский научный центр Российской академии наук. 2009. 580 с.;

Nesterova T.N., Nesterov I.A. Critical temperatures and Pressures of Organic Compounds. Analysis of the database state and development of prediction methods. Samara: Samara Scientific Center of Russian Academy of Sciences. 2009. 580 p. (in Russian).

- Браун Г. Руководство по неорганическому синтезу. Т. 1. М.: Мир. 1985. 320 с.
 Braun G. Guide on Inorganic Synthesis. М.: Mir. V. 1.1985. 320 p. (in Russian).
- Жоров Ю.М. Кинетика промышленных органических реакций. Справ. Изд. М.: Химия. 1989. 384 с.;
 Zhorov Yu.M. Kinetics of Industrial Organic Reactions. Handbook. M.: Khimiya. 1989. 384 p. (in Russian).

Кафедра технологии органического и нефтехимического синтеза

Н.Н. Смирнова, Л.А. Ширкин

НАДМОЛЕКУЛЯРНОЕ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ИНТЕРПОЛИЭЛЕКТРОЛИТНЫХ КОМПЛЕКСОВ СУЛЬФОНАТСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИФЕНИЛЕНФТАЛАМИДОВ РАЗЛИЧНОГО СТРОЕНИЯ

(Владимирский государственный университет) e-mail: smirnovann@list.ru

Методом динамического светорассеяния изучено структурообразование в разбавленных водных растворах сульфонатсодержащих полифениленфталамидов, полученных на основе хлорангидридов изо- и терефталевой кислот, и поли-N-(2-аминоэтил) акриламида. На основе анализа характера распределения по размерам частиц образующихся интерполиэлектролитных комплексов обнаружено, что наряду с соотношением взаимодействующих полиэлектролитов и степенью ионизации полиоснования, структурообразование в исследованных системах определяется строением сульфонатсодержащих полифениленфталамидов.

Ключевые слова: сульфонатсодержащие полифениленфталамиды, интерполимерные реакции, интерполиэлектролитные комплексы

Структурные превращения полимерных макромолекул на молекулярном и надмолекулярном уровнях могут быть обусловлены как их природой и химическим строением, так и природой и составом растворителя, концентрацией, температурой, pH и ионной силой раствора, а также действием сшивающих агентов (полифункциональных реагентов или ионов металлов), образующих мостиковые связи различного типа, или интерполимерным комплексообразованием.

В зависимости от строения и конформации взаимодействующих макроионов и условий, при которых происходит образование интерполиэлектролитного комплекса (ИПЭК), в комплексообразующих системах может реализоваться различная молекулярная структура: от малоупорядоченной сетчатой или коагуляционной, формируемой в присутствии низкомолекулярного электролита до упорядоченной «двутяжной» или «лестничной» структуры [1 - 3].

Непрерывная последовательность связей между звеньями макромолекул полимерных электролитов обусловливает высокую термодинамическую жесткость цепей ИПЭК. Поэтому при отсутствии причин, вызывающих агрегацию, частицы комплексов должны иметь форму жесткого стержня или для высокомолекулярных образцов – рыхлого клубка, как в случае нативной ДНК [4]. Однако, чаще всего в растворах наблюдают присутствие частиц глобулярной конформации, размер которых, в зависимости от целого ряда факторов, колеблется от 200 – 400 Å до 1 мкм [5 - 8]. Это обусловлено тем, что процесс комплексообразования сопровождается резким ухудшением взаимодействия ИПЭК с растворителем и, как следствие, усилением гидрофобных связей в формирующихся комплексах.

Пристальное внимание к изучению надмолекулярной структурной организации связано с ее существенным вкладом в физико-химические свойства интерполимерных систем, как в растворах, так и в твердом состоянии.

Задача настоящей работы – исследование влияния строения сульфонатсодержащих полифениленфталамидов на структурообразовательные процессы, протекающие в их разбавленных растворах при интерполиэлектролитном комплексообразовании при комнатной температуре. Можно полагать, что полученные результаты позволили бы направленно изменять физико-химические свойства и разделительные характеристики получаемых на основе этих систем мембранных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В настоящей работе для проведения исследований использовали образцы поли-n(2,2'дисульфонат натрия) дифениленизофталамида (ПСА-1) (M_n = 22000) и поли-n(2,2'-дисульфонат натрия) дифенилентерефталамида (ПСА-2) (M_n = 22100), синтезированных по методике, описанной в работе [9] поликонденсацией функционализованного диамина и дихлорангидридов изофталевой и терефталевой кислот в водно-органической среде в присутствии соединений основного характера при комнатной температуре.

Поли-N-(2-аминоэтил) акриламид (ПАЭАА), полученный и охарактеризованный в Институте

физико-органической химии НАН Беларуси с M_w = 6·10⁴, M_w/M_n = 1,5 использовали в виде водного раствора с концентрацией 15,27 мас. %.

Для измерения размеров частиц в растворах полиэлектролитов и ИПЭК методом динамического светорассеяния использовали лазерный дифракционный микроанализатор HORIBA LB-550 с источником излучения в виде лазерного диода с $\lambda = 650$ нм, фотоэлектронным умножителем и Фурье-преобразованием. Концентрация исследуемых водных растворов составляла 0,001 моль/л. Растворы комплексов готовили сливанием при постоянном перемешивании растворов исходных полиэлектролитов при различных соотношениях. Для устранения эффекта разбавления при получении ИПЭК использовали раствор полиамина с концентрацией 0,1 моль/л. До проведения измерений растворы ИПЭК выдерживали при температуре 25°С в течение 1 часа. Измерение проводили с использованием кварцевых кювет с длиной оптического пути 1 см.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные ранее исследования [10] позволили установить различие конформационного состояния макромолекул полиамидов в водных растворах. Значения параметра α в уравнении Куна-Марка-Хаувинка составляют 0,92 для ПСА-1 и 1,35 для ПСА-2. Высокие значения α показывают, что макромолекулы исследуемых полиамидов находятся в водном растворе в развернутом состоянии, причем макромолекулы ПСА-2 с $\alpha = 1,35$ приближаются к конформации стержня, для которого $\alpha = 1,75$ [11].

Полная расшифровка спектров ЯМР ¹³С, выполненная для определения изомерного состава на образцах ПСА-1 и ПСА-2, показала наличие только *транс*-формы амидной группы [12].

Следовало ожидать, что особенности конформационного состояния и природы ароматических полиамидов способствуют возникновению сильных взаимодействий между макромолекулами как за счет гидрофобных взаимодействий, так и из-за водородных связей –С=О ... H-N- групп различных цепей, следствием чего является ассоциация макромолекул в растворах [13].

Как показали проведенные исследования растворов методами ЯМР¹³С и дифференциальной сканирующей калориметрии [12], различие строения и конформационного состояния изученных полиамидов приводит к различию их способности к межмакромолекулярной агрегации. Ширина линий для ПСА-2 в воде (5 мас. %) существенно превосходит таковую для ПСА-1 (10 мас. %) при 90°С. При комнатной температуре удалось осуще-

ствить запись спектра ЯМР¹³С только для ПСА-1. В водном растворе макромолекулы ПСА-2 сильно ассоциированы даже при 90°С. Начальная температура растворения ПСА-2 ($T_2 = 37^{\circ}$ С) заметно превышает таковую для ПСА-1 ($T_2 = 20^{\circ}$ С). Величина эндоэффекта ΔH_2 для ПСА-1 и ПСА-2 составляет 700 кал/г и 350 кал/г соответственно, что свидетельствует о неполном растворении ПСА-2.

При изучении структуры разбавленных растворов полиамидов обнаружили присутствие в них достаточно крупных ассоциатов размером от 0,77 до 6,00 мкм. Применительно к данным системам это можно рассматривать как ожидаемый результат, вполне соответствующий выявленным ранее особенностям данных полимеров. В случае ПСА-1 наблюдается Гауссово распределение частиц, их средний размер, отвечающий максимуму полученной кривой, составляет 2,25 мкм. Для ПСА-2 характерны кривые с широким размытым максимумом, соответствующим размерам ассоциатов ~ 2,27 - 3,41 мкм.

Введение полиамина, способного к образованию с сульфонатсодержащим полифениленфталамидом ИПЭК [14] приводит к разрушению ассоциатов макромолекул полиэлектролита, изначально присутствующих в растворе данной концентрации. Однако в том случае, когда полиамин находится в системе в значительном недостатке, в ней наблюдаются две группы частиц, средний размер которых при соотношении взаимодействующих компонентов $[N^+]/[SO_3^-] = 0,5$ составляет ~ 0,58 и 4,47 мкм соответственно (рис. 1).



Рис. 1. Распределение частиц по размерам в водном растворе ИПЭК ПСА-1 - ПАЭАА при соотношении $[N^+]/[SO_3^-] = 0.5;$ с_{ПСА} = 0.001 моль/л. Т = 25°C

Fig. 1. Particles distribution on sizes in aqueous solution of IPEC PSA-1 – PAEAA at the ratio $[N^+]/[SO_3^-] = 0.5$; $c_{PSA} = 0.001$ mol/L. T = 25°C

По-видимому, можно говорить о совместном наличии в интерполимерной системе такого состава частиц ИПЭК и ассоциатов не вступившего в интерполиэлектролитную реакцию (ИПР) полифениленфталамида. В пользу этого предположения свидетельствует тот факт, что дальнейшее увеличение концентрации полиамина в смеси сопровождается снижением количества в ней крупных ассоциатов и смещением наблюдаемой гистограммы в область частиц размером менее 0,30 мкм.

При соотношении взаимодействующих компонентов $[N^+]/[SO_3^-] = 1,2$ в рассматриваемой интерполиэлектролитной системе формируются структурные образования ИПЭК в виде частиц со средним размером ~42,1 нм (рис. 2). Необходимо отметить, что полученные результаты хорошо соответствуют данным потенциометрических и вискозиметрических исследований, позволивших установить, что при невысокой степени ионизации аминогрупп полиоснования в водном растворе максимальная степень превращения в интерполиэлектролитной системе реализуется при избытке полиамина [14].



Рис. 2. Распределение частиц по размерам в водном растворе ИПЭК ПСА-1 - ПАЭАА при соотношении [N⁺]/[SO₃⁻] = 1.2; $c_{\Pi CA} = 0.001$ моль/л. T = 25°C

Fig. 2. Particles distribution on sizes in aqueous solution of IPEC PSA-1 – PAEAA at the ratio $[N^+]/[SO_3^-] = 1.2$; $c_{PSA} = 0.001$ mol/l. T = 25°C

Дальнейший рост концентрации полиоснования в системе ($[N^+]/[SO_3^-] > 1,2$) приводит к увеличению размеров формирующихся комплексных частиц и уширению их наблюдаемого распределения.

Обращает на себя внимание тот факт, что при оптимальных условиях взаимодействия полиэлектролитов удается получить довольно узкое распределение частиц ИПЭК по диаметрам (25,7 – 87,3 нм), что является косвенным свидетельством формирования соединений с достаточно упорядоченной структурой. На принципиальную возможность такой тенденции указывали авторы обзора [1], при рассмотрении ИПР с участием полистиролсульфоната натрия и поливинилбензилтриметиламмоний хлорида. Результаты турбидиметрического титрования водных растворов сульфонатсодержащих полифениленфталамидов ПАЭАА в кислой среде, т.е. в условиях реализации максимальной степени ионизации аминогрупп, выполненные ранее, показали, что для рассматриваемых полиэлектролитов характерно формирование ИПЭК стехиометрического состава с соотношением соответствующих функциональных групп полимеров ~1,0 [14].

В этом случае наблюдается смещение (по отношению к гистограмме, представленной на рис. 2) кривой распределения по размерам частиц ИПЭК в сторону доминирования структурных образований меньшего диаметра, средний размер которых составляет ~ 29,5 нм.

Данный факт закономерен, т.к. рост ионизации слабого полимерного электролита приводит к увеличению степени превращения формируемых им комплексов [14], что сопровождается увеличением гидрофобности образующихся комплексных частиц и, как следствие, уменьшением их размеров.



Рис. 3. Распределение частиц по размерам в водном растворе ИПЭК ПСА-2 - ПАЭАА при соотношении [N⁺]/[SO₃⁻] = 1.2; $c_{\Pi CA} = 0.001$ моль/л. T = 25°C

Fig. 3. Particles distribution on sizes in aqueous solution of IPEC PSA-2 – PAEAA at the ratio $[N^+]/[SO_3^-] = 1.2$; $c_{PSA} = 0.001$ mol/l. T = 25°C

При замене в комплексообразующей системе полифениленизофталамида на полифенилентерефталамид при идентичных условиях проведения эксперимента изменяется характер полученной гистограммы (рис. 3). Сравнительный анализ данных, представленных на рис. 2 и 3 показывает, что в интерполимерной системе, включающей ПСА-2, наблюдается уширение распределения частиц образующихся комплексов по диаметрам: в исследуемом растворе присутствуют частицы с диаметром от 0,05 до 2,27 мкм. Характер распределения теряет вид Гауссовой кривой. В полученной зависимости можно выделить две составляющих. Максимум одной из них соответствует размерам частиц ~ 119,8 нм. Однако в системе присутствуют и значительно более крупные агрегаты.

Увеличение степени ионизации полиамина в этом случае приводит к смещению наблюдаемой гистограммы в сторону более крупных частиц: максимумы составляющих кривых соответствуют диаметрам ~ 253,6 нм и 2,26 мкм (рис. 4) и сопровождается ростом доли последних. Можно предположить, что увеличение степени ионизации ПАЭАА в комплексообразующей системе, включающей более жесткоцепной полиэлектролит, оказывая влияние на степень превращения образующегося ИПЭК, не вызывает компактизацию комплексных частиц, как в случае ПСА-1, а способствует их межмакромолекулярному агрегатированию.



Рис. 4. Распределение частиц по размерам в водном растворе ИПЭК ПСА-2 - ПАЭАА при соотношении [N⁺]/[SO₃⁻] = 1.0; рН 3.0. с_{ПСА} = 0.001 моль/л. T = 25°C

Fig. 4. Particles distribution on sizes in aqueous solution of IPEC PSA-2 – PAEAA at the ratio $[N^+]/[SO_3^-] = 1.0$; pH 3.0. $c_{PSA} = 0.001 \text{ mol/l. } T = 25^{\circ}\text{C}$

На справедливость данного предположения указывает сравнительный анализ характера изменений в системах ПСА-1 – ПАЭАА и ПСА-2 – ПАЭАА, фиксируемых в ходе динамических исследований.

Как известно, реакции между противоположно заряженными полимерами протекают настолько быстро, что образовавшаяся структура комплексов крайне неравновесна. С течением времени, благодаря релаксационным процессам, связанным с перестройкой участков комплекса, наблюдается некоторое увеличение степени превращения и формирование более стабильной структуры [2].

Ряд авторов в своих работах [3] указывает на существование еще одной структурообразующей стадии, в ходе которой происходит агрегатирование межмакромолекулярных комплексов за счет гидрофобных взаимодействий.

Исследования интерполиэлектролитных систем, гистограммы которых представлены на рис. 2 и 3 через 30 суток показали, что в системе ПСА-1 – ПАЭАА преобладают релаксационные процессы, следствием которых является уменьшение со временем размеров присутствующих в растворе частиц. Максимум вновь полученной гистограммы соответствует диаметрам частиц ~ 27,7 нм (против ~ 42,1 нм на рис. 2).

В системе, включающей полифенилентерефталамид, доминируют процессы агрегатирования, результатом которых является сдвиг максимума кривой распределения частиц с ~ 119,8 до 175,6 нм и увеличение доли межмакромолекулярных агрегатов (с ~ 9,5 % на рис. 3 до 15 %). Максимум второй составляющей в гистограмме, полученной через 30 суток, соответствует частицам с диаметром ~ 2,97 нм.

Таким образом, с одной стороны, жесткость цепей макромолекул полифенилентерефталамида приводит к формированию в растворах частиц ИПЭК большего размера, а с другой стороны, их высокая способность к агрегатированию обусловливает возникновение более крупных межмакромолекулярных образований.

Полученные в ходе настоящего исследования данные вместе с результатами проведенного ранее термодинамического анализа [15] указывают на значительное влияние строения сульфонатсодержащих полифениленфталамидов на термодинамику интерполимерного взаимодействия и структурообразовательные процессы в растворах. Таким образом, строение полиамидов можно рассматривать как определяющий фактор направленного изменения физико-химических свойств и разделительных характеристик синтезированных на основе исследованных систем материалов.

ЛИТЕРАТУРА

 Зезин А.Б., Рогачева В.Б. Полиэлектролитные комплексы. сы. Сб. Успехи химии и физики полимеров. М.: Химия. 1973. С. 3;

Zezin A.B., Rogachyova V.B. Polyelectrolyte complexes. Col. Success of chemistry and physics of polymers. M.: Khimiya. 1973. P. 3 (in Russian).

- 2. **Tsuchida E., Abe K.** Polyelectrolyte complexes. Developments in ionic polymers. London. New York. 1983. P. 191.
- 3. Tsuchida E., Abe K. // Adv. Polym. Sci. 1982. V. 45. P. 1.
- Кабанов В.А., Паписов И.М. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 2. С. 243; Каbanov V.A., Papisov I.M. // Vysokomol. Soedin. Ser. A. 1979. V. 21. N 2. P. 243 (in Russian).
- Кабанов В.А. // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 1. С. 5; Kabanov V.A. // Uspekhi Khimii. 2005. V. 74. N 1. P. 5 (in Russian).

- Филиппова О.Е., Ситникова Н.Л., Стародубцев С.Г. // Высокомолек. соед. А-Б. 1995. Т. 37. № 4. С. 614; Filippova O.E., Sitnikova N.L., Starodubtsev S.G. // Vysokomol. Soedin. Ser. А-В. 1995. V. 37. N 4. P. 614 (in Russian).
- Асеев В.О., Андерссон Т., Холаппа С., Гейсслер Е., Тенху Х. // Ш Всерос. конф. «Полимеры-2004». Сборник тез. докл. М.: МГУ. 2004. Т. 1. С. 183;
 Aseev V.O., Andersson T., Holappa S., Geyssler E., Tenhu X. // Ш All-Russian. Conf. «Polymer-2004». Book of Abstracts. M.: MGU. 2004. V. 1. P. 183 (in Russian).
- 8. Borkovek M., Koper Ger. J., Piguest C. // Curr. Opinion Colloid and Interface Sci. 2006. V. 11. N 5. P. 280.

 Федотов Ю.А., Ильин М.И., Гитис С.С., Субботин В.А., Валгин С.В. // Высокомолек. соед. Б. 1995. Т. 37. № 11. С. 1929;
 Fedotov Yu.A., Ilyin M.I., Gitis S.S., Subbotin V.A., Valgin S.V. // Vysokomol. Soedin. Ser. B. 1995. V. 37.

N 11. Р. 1929 (in Russian).
10. Кирш Ю.Э., Федотов Ю.А., Иудина Н.Н., Каталевский Е.Е. // Высокомолек. соед. В. 1990. Т. 32. № 6. С. 403:

Kirsh Yu.E., Fedotov Yu.A., Iudina N.N., Katalevskiy E.E. // Vysokomol. Soedin. Ser. B. 1990. V. 32. N 6. P. 403 (in Russian).

Кафедра химии

- Тенфорд Ч. Физическая химия полимеров. М.: Химия. 1965. 772 с.; Tanford Ch. Physical chemistry of macromolecules. Wiley. New York. 1961. 772 p.
- Кирш Ю.Э., Федотов Ю.А., Иудина Н.Н., Артемов Д.Ю., Януль Н.А., Некрасова Т.Н. // Высокомолек. соед. А. 1991. Т. 33. № 5. С. 1127; Kirsh Yu.E., Fedotov Yu.A., Iudina N.N., Artemov D.Yu., Yanul N.A., Nekrasova T.N. // Vysokomol. Soedin. Ser. A. 1991. V. 33. N 5. P. 1127 (in Russian).
- Цветков В.Н. Жесткоцепные полимерные молекулы. Л.: Наука. 1986. 379 с.; Tsvetkov V.N. Hard-chain polymer molecules. L.: Nauka. 1986. 379 p. (in Russian).
- Смирнова Н.Н., Федотов Ю.А., Кирш Ю.Э. // Высокомолек. соед. А. 2001. Т. 43. № 7. С. 1115;
 Smirnova N.N., Fedotov Yu.A., Kirsh Yu.E. // Vysokomol. Soedin. Ser.A. 2001. V. 43. N 7. P. 1115 (in Russian).
- Смирнова Н.Н., Кулагина А.Ю., Федотов Ю.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 75; Smirnova N.N., Kulagina A.Yu., Fedotov Yu.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 4. P. 75 (in Russian).

УДК 661.877.22: 544.42

Р.А. Смолин, Н.Н. Батыршин, Г.Г. Елиманова, Х.Э. Харлампиди

КИНЕТИКА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛИБДЕНОВОЙ СИНИ С ОРГАНИЧЕСКИМИ ГИДРОПЕРОКСИДАМИ

(Казанский государственный технологический университет) e-mail: romansmolin@mail.ru

При обработке молибденовой сини органическими гидропероксидами происходит реакция, сопровождающаяся изменением цвета до желтого. В данной работе фотоколориметрическим методом исследованы кинетические закономерности взаимодействия сини с гидропероксидами этилбензола и изопропилбензола. Определены кинетические и активационные параметры реакции, предложен механизм процесса, включающий атаку алкоксильного кислорода гидропероксида по атомам молибдена, связывающим фрагменты молекулы молибденовой сини.

Ключевые слова: кинетика, молибденовая синь. гидропероксиды. пероксокомплекс

ВВЕДЕНИЕ

Кинетические закономерности взаимодействия металлического молибдена с пероксидом водорода и органическими гидропероксидами исследованы крайне мало. В литературе имеется лишь одна работа [1], в которой затронута кинетика этого процесса. Со времен публикации монографии И.И. Вольнова [2] не наблюдается прогресса и в вопросе строения соединений, полученных в этой реакции. Так, строение и состав катализатора эпоксидирования, полученного взаимодействием металлического молибдена и гидропероксида этилбензола (ГПЭБ) в этаноле [3,4], который давно и успешно применяется в промышленном синтезе оксида пропилена, до сих пор достоверно не установлены, несмотря на интенсивные исследования [5].

Известно [1,2,6], что продуктом взаимодействия металлического молибдена с пероксидом водорода или органическими гидропероксидами, при малых мольных соотношениях пероксид : Мо является молибденовая синь. Строение сини долгое время оставалось неизвестным. В литературе утвердилось мнение о том, что молибденовая синь – «соединение коллоидного характера переменного состава $MoO_{2,75-2,97}$ ·х H_2O ». В последние годы эта проблема была решена А. Мюллером [7], которому удалось установить, что кристаллические сини содержат гигантские кольцеобразные анионы типа { Mo_{154} } и { Mo_{176} } (рис. 1).



Рис. 1. Схематичное изображение гигантских кольцеобразных молибденовых анионов [17] Fig. 1. Schematic view of giant ring-like molybdenum anions [17]

При большом избытке пероксидов реакция приводит к продукту желтого цвета [8]. При добавлении пероксида водорода к молибденовой сини раствор окрашивается в ярко-желтый цвет [9]. Спектрофотометрически взаимодействие молибденовой сини с гидропероксидом *трет*-бутила было изучено авторами [10], которые вслед за [8] приписали полученному желтому соединению оксо-дипероксомолибденовую структуру.

Установлено, что синий и желтый продукты проявляют каталитическую активность в процессе эпоксидирования олефинов органическими гидропероксидами. При этом синяя форма показывает лучшие значения по конверсии и селективности [8,11].

Поскольку в реальном процессе эпоксидирования исходная форма катализатора может реагировать с гидропероксидом, в настоящей работе была поставлена задача более подробного изучения кинетических закономерностей взаимодействия молибденовой сини с гидропероксидами как стадии активации металлокомплекса в процессе эпоксидирования, а также как стадии механизма получения каталитического комплекса из металлического молибдена и гидропероксида.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гидропероксиды изопропилбензола (ГПИПБ) и этилбензола (ГПЭБ) очищались через натриевую соль по известной методике [12]. Катализатор на основе пероксида водорода синтезирован по методике, описанной в работах [2, 11]. При соотношении Мо: H₂O₂=1:3 получен катализатор (ПМКС) синего цвета.

Взаимодействие молибденовой сини с гидропероксидами ([ROOH]₀ = 0,01 \div 0,06 моль/л) в смеси этилового спирта и этилбензола (ЭБ) или изопропилбензола (ИПБ) проводили в термостатируемой колбе с мешалкой и обратным холодильником в температурном интервале 50 – 70°С, в диапазоне концентраций по молибдену 0,005-0,02 г-ат/л. Отдельными опытами установлено, что в принятом температурном интервале термическим распадом гидропероксидов можно пренебречь.

Концентрацию гидропероксида определяли иодометрически [13].

За убыванием концентрации ПМКС по ходу реакции следили фотоколориметрическим методом (КФК – 2 – УХЛ 4.2), при длине волны 590 нм. В принятом интервале концентраций выполняется закон Бугера – Ламберта – Бера, что подтверждается линейностью градуировочного графика концентрация ПМКС – оптическая плотность. При построении графика принимали, что [ПМКС]₀ равна содержанию растворенного молибдена (г-ат/л) в растворе, которое определяли ванадатометрически [14].

Кинетические кривые распада ГП и изменения концентрации ПМКС аппроксимировались кубическим полиномом. Начальные скорости распада гидропероксида определяли [15] дифференцированием $W=d[ROOH]/d\tau$, $W_1=d[\Pi MKC]/d\tau$ и экстраполяцией $W_0 = \lim W \operatorname{прu} \tau \rightarrow 0$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При нагревании молибденовой сини с гидропероксидами, в течение 10 – 20 минут раствор сначала обесцвечивается, затем приобретает желтую окраску. Образуется желтая форма катализатора (ПМКЖ).

Необходимо отметить, что взаимодействие молибденовой сини с гидропероксидами протекает не эквимолекулярно. Так, за первые 20 минут синь полностью переходит в желтый продукт, а конверсия ГП составляет за то же время всего 15-20 %.

В работах [6, 16, 17] установлено, что кристаллические сини содержат гигантские кольцеобразные анионы типа { Mo_{154} } и { Mo_{176} }, которые, в свою очередь, построены из 14 блоков [{ Mo_2 }{ Mo_8 }{ Mo_1 }]. Эти блоки связаны между собой биядерным фрагментом { Mo_2 } = { $Mo^{VI}O_2(H_2O)(\mu$ -O) $Mo^{VI}O_2(H_2O)$ }²⁺(рис. 1). По-видимому, гидропероксид атакует эти фрагменты – связки, что приводит к разрушению кольца на отдельные блоки, для которых синий цвет не характерен.

Отношение атомов молибдена в структуре кольца Mo_{общ}/{Mo₂} составляет 154/28=5,5. Для разрушения кольца и его крупных фрагментов достаточно, чтобы гидропероксид прореагировал с атомами молибдена связки {Mo₂}, что подтверждается малой конверсией гидропероксида.

С увеличением концентрации [ПМКС]₀, начальная скорость реакции линейно растет (рис. 2), что свидетельствует о первом порядке по концентрации ПМКС. Первый порядок подтверждается и линейной зависимостью $\ln W = f (\ln[\Pi MKC]_0)$, тангенс угла наклона которой близок к единице для обоих исследованных гидропероксидов.



Рис. 2. Зависимость начальной скорости взаимодействия ПМКС с гидропероксидами от концентрации Мо. Гидропероксидами • - ГПИПБ; □ - ГПЭБ

- Fig. 2. Dependence of initial rate of interaction of PMKS with hydroperoxides on molybdenum concentration.
 - ◆ isopropylbenzene hydroperoxide; □ ethylbenzene hydroperoxide

Первый порядок наблюдается и по концентрации гидропероксида, таким образом реакция подчиняется закону второго порядка.

Константу скорости второго порядка при условии неравенства начальных концентраций исходных реагентов вычисляли [18] по полулогарифмическим анаморфозам кинетических кривых (рис. 3) из уравнения:

$$\ln \frac{B_{0} - A_{0} + A}{A} = \ln \frac{B_{0}}{A_{0}} + k\tau \quad B_{0} - A_{0},$$

где [A] и $[A]_0$ - текущая и исходные концентрации ПМКС, соответственно; $[B]_0$ – исходная концентрация гидропероксида, τ – время.

Поскольку в реакции принимает участие не весь молибден, исходные концентрации ПМКС пересчитаны с учетом соотношения $Mo_{o6m}/\{Mo_2\} = 5,5$.



Рис. 3. Полулогарифмические анаморфозы кинетических кривых изменения концентрации ПМКС при температурах (°C): *1* - 50, *2* - 60, *3* - 70

Fig. 3. Semi-logarithmic anamorfoses for kinetic curves of PMKS concentration change at temperatures (°C): *1* - 50, *2* - 60, *3* - 70

По температурному ходу константы скорости второго порядка определены энтальпия и энтропия активации, вычисленные по уравнению Эйринга [19], а так же параметры уравнения Аррениуса для обоих гидропероксидов, которые сведены в таблицу.

		1	аблица
Кинетические и	активационные	параметры	реак-
	пии		

Table.	The	kinetic	and	acti	iva	tion	para	meter	s of	f react	ion
											,

	<i>k</i> ,	$k_0 \cdot 10^{11}$,	Ε,	$\Delta H^{\neq},$	ΔS^{\neq} ,
ROOH	л/моль•с	л/моль•с	кДж/	кДж/	Дж/
	(50°C)		моль	моль	моль
ГПИПБ	0,014	3,51	82,93	80,17	24,29
ГПЭБ	0,012	0,629	78,41	75,64	10,01

Значения констант скоростей для различных органических гидропероксидов близки, однако энергии активации различаются. Как видно из таблицы, быстрее протекает реакция с гидропероксидом этилбензола. Это можно объяснить наличием у ГПИПБ еще одной метильной группы, которая стерически затрудняет подход гидропероксида к комплексу молибдена, что и снижает скорость реакции.

Косвенным подтверждением является тот факт, что если органический гидропероксид заменить стерически не затрудненным пероксидом водорода, то реакция протекает почти мгновенно даже при комнатной температуре, что не дает возможности оценить скорость процесса.

Если молибден в ПМКС атакуется гидроксильным атомом кислорода гидропероксида, то влияние стерических затруднений у далеко отстоящего алкоксильного кислорода было бы менее существенным. Влияние стерического фактора наводит на мысль о том, что атом молибдена в молекуле ПМКС атакуется именно наиболее стерически затрудненным алкоксильным атомом кислорода гидропероксида.

Интересно отметить, что при исследовании водородно-связанных димеров гидропероксидов обнаружена такая же тенденция. Исследование распределения электронной плотности в молекулах гидропероксидов методом DFT на уровне теории B3LIP/6-311++G(df,p) с использованием NBO-анализа показало, что на гидроксильном атоме кислорода ГПТБ, ГПЭБ [20] и ГПИБ [21], отрицательный заряд выше, и следовало ожидать образование водородной связи именно по этому кислороду. Тем не менее, наиболее энергетически устойчивыми являются самоассоциаты, в которых акцептором протона является стерически затрудненный алкоксильный кислород. Природа этого явления до конца не ясна, однако, как и в [20] можно предположить, что в случае реакции с ГПИПБ имеется выигрыш в энтропии системы.

При синтезе катализаторов из порошка металлического Мо и ROOH или H_2O_2 в шестикратном избытке окислителя сразу образуется продукт желтого цвета ПМКЖ. Не обсуждая здесь строение ПМКЖ, укажем лишь, что криоскопически определенная молекулярная масса продукта составляет 209, что соответствует моноядерной структуре. Нами иодометрически установлено, что в высушенном до постоянной массы ПМКЖ на один атом молибдена приходится одна пероксогруппа (-O-O-), а содержание Мо составляет 49%.

При синтезе ПМКЖ по нашим данным и в полном согласии с [1] на один г-атом молибдена, выходящего в раствор затрачивается 7 – 8 моль гидропероксида или пероксида водорода. Если при обработке сини гидропероксидами и в прямом синтезе ПМКЖ образуется один и тот же продукт, то можно предположить, что окислитель в основном расходуется на первоначальное взаимодействие с металлическим молибденом, а на переход ПМКС → ПМКЖ его требуется намного меньше.

На основании вышеизложенного можно заключить, что в начальный период взаимодействия ROOH и металлического Mo, пока сохраняется избыток окислителя по отношению к вышедшему в раствор молибдену, образуется «переокисленный» желтый продукт. Спирты, образующиеся при распаде гидропероксида и сам металлический молибден являются восстановителями [16] по отношению к пероксидным формам ПМКЖ, и при малых начальных избытках ROOH, а так же в конце процесса, когда большая часть гидропероксида израсходовалась, окончательно образуется молибденовая синь. Подтверждением может служить тот факт, что при восстановлении ПМКЖ, например, сульфатом гидразина, цвет раствора быстро меняется на синий. То же происходит и без постороннего восстановителя – при хранении растворов ПМКЖ продукт медленно теряет пероксидный кислород и переходит в синюю форму.

ЛИТЕРАТУРА

- Карпенко Л.П., Серебряков Б.Г., Галантерик Р.Е., Коновальчуков А.Г., Качаров В.Г. // Ж. прикладной химии. 1975. Вып. 8. С.1706-1709;
 Кагрепко L.P., Serebryakov B.G., Galanterik R.E., Konovalchukov A.G., Kacharov V.G. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1975. N 8. P. 1706-1709 (in Russian).
- Вольнов И.И. Пероксокомплексы хрома. молибдена. вольфрама М.: Наука. 1989. 176 с.; Volnov I.I. Peroxo complexes of chrome, molybdenum and tungsten. M.: Nauka. 1989. 176 p. (in Russian).
- Елиманова Г.Г., Валиева В.И., Батыршин Н.Н., Харлампиди Х.Э. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. Вып. 5. С. 165-166;
 Elimanova G.G., Valieva V.I., Batyrshin N.N., Kharlampidi Kh. E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2001. V. 44. N 5. P. 165-166 (in Russian).
- Серебряков Б.Р. А.с. 1499764 СССР. 1987; Serebryakov B.G. A.s. 1499764 USSR. 1987 (in Russian).
- Петухова Л.А., Сапунов В.Н., Харлампиди Х.Э., Петухов А.А. // Нефтехимия. Т. 50. № 5. С. 391-397;
 Petukhova L.A., Sapunov V.N., Kharlampidi Kh. E., Petukhov A.A. // Neftekhimiya. V. 50. N 5. P. 391-397 (in Russian).
- Ганиев Ш.У. // Ж. неорганической химии. 1973. Т. 18. С. 709-711;
 Ganiev Sh. U. // Zhurn. Neorg. Khimii. 1973. V.18. P. 709-
- 711 (in Russian).
 7. Muller A., Das S.K., Bogge H., Beugholt C., Schmidtmann M. // Chem. Commun. 1999. P. 1035-1036.
- 8. Mimoun H., Seree J., Sadjus R.L. // Bull. Soc. chim. Franse. 1969. N 5. P. 1481-1492.
- Ганиев Ш.У. Исследование процесса растворения молибдена и вольфрама в перекиси водорода. Автореф. дис. ... к. х. н. Ташкент.: Ташкентский гос. ун-т. 1972. 29 с.; Ganiev Sh. U. Research of process of dissolution of molybdenum and tungsten in hydrogen peroxide. Extended abstract of candidate dissertation on chemical sciences. Tashkent. TSU. 1972. 29 p. (in Russian).
- Хчеян Х.Е., Самтер Л.Н., Соколов А.Г. // Нефтехимия. 1975. Т. 15. № 3. С. 415-419;
 Khcheyan Kh.E., Samter L.N., Sokolov A.G. // Neftekhimiya. 1975. V. 15. N 3. P. 415-419 (in Russian).
- Елиманова Г.Г. Модификация комплексного молибденового катализатора эпоксидирования олефинов. Дис. ... к.х.н. Казань.: Казанский гос. технологич. ун-т. 2002. 125 с.; Elimanova G.G. Modification of molybdenum complex catalyst for epoxidation of olefins. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Kazan. KSTU. 2002. 125 p. (in Russian).
- Беляев В.А., Немцов М.С. // ЖОрХ. 1961. Т. 31. С. 3855-3860;
 Belyaev V.A., Nemtsov M.S. // Zhurn. Org. Khimii. 1961.
 - **Belyaev V.A., Nemtsov M.S.** // Zhurn. Org. Khimii. 1961. V. 31. P. 3855-3860 (in Russian).

 Антоновский В.Л., Бузланова М.М. Аналитическая химия органических пероксидных соединений. М.: Химия. 1978. 308 с.;
 Antonovskiy V.L., Buzlanova M.M. Analytical chemistry of organic peroxide compounds. М.: Khimiya. 1978. 308 р.

(in Russian). 14. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена. М.: АН СССР. 1962. 306 с.;

Busev A.I. Analytical chemistry of molybdenum. M.: AN USSR. 1962. 306 p. (in Russian).

- 15. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. М.: Высшая школа. 1978. 367 с.;
 Denisov E.T. Kinetics of homogeneous chemical reactions. M.: Vysshaya shkola. 1978. 367 р. (in Russian).
- 16. Талисманов С. С., Еременко И. Л. // Успехи химии. 2003. Т. 72. № 7. С. 627- 642; Talismanov S.S., Eremenko I.L. // Uspekhi Khimii. 2003.

V. 72. N 7. P. 627-642 (in Russian).

Кафедра общей химической технологии

- Muller A., Peters F., Pope M. T., Gatteschi D. // Chem. Rev. 1998. V. 98. P. 239-271.
- Эммануэль Н.М., Кнорре Д.Г. Курс химической кинетики. М.: Высшая школа. 1981. 431 с.;
 Emmanuel N.M., Knorre D.G. Course of chemical kinetics. M.: Vysshaya shkola. 1981. 431 p. (in Russian).
- Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. 541 с.; Gordon A., Ford R. The companion of the chemist. М.: Mir. 1976. 541 p. (in Russian).
- Анисимова В.И. ИК-спектроскопическое исследование и квантово-химическое моделирование самоассоциации гидропероксидов. Дис. ... к.х.н. Казань.: Казанский гос. технологич. ун-т. 2010. 154 с.;
 Anisimova V.I. IR-spectroscopy research and quantumchemical modeling of self-association of hydroperoxides. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Kazan. KSTU. 2010. 154 p. (in Russian).
- 21. Ohkubo K., Kanaede H. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1972. V. 75. N 2. P. 322-325.

УДК 546.22/.24

А.С. Катышева, Л.Н. Маскаева, А.В. Чукин, В.Ф. Марков

ГИДРОХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ PbS_ySe_{1-y}: СОСТАВ, СТРУКТУРА, МОРФОЛОГИЯ

(Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина) e-mail: annakaty@mail.ru

Совместным гидрохимическим осаждением сульфида и селенида свинца из цитратно-аммиачной реакционной смеси при температуре 353 К получены тонкие пленки твердых растворов PbS_ySe_{1-y} (0 < y < 1). Составлено формально-кинетическое уравнение скорости превращения соли свинца в PbS_ySe_{1-y} . Исследованы зависимости кристаллической структуры, фазового состава и морфологии пленок от условий синтеза.

Ключевые слова: тонкие пленки, твердые растворы замещения, химическое осаждение, сульфид свинца, селенид свинца

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее узким звеном в развитии инфракрасной техники является создание новых высокочувствительных доступных материалов. К числу перспективных материалов, способных изменять свои фотоэлектрические характеристики, следует отнести твердые растворы замещения сульфидов и селенидов металлов. Так целенаправленный синтез пленок твердых растворов PbS_ySe_{1-y} (0 < y < 1) позволит регулировать диапазон спектральной чувствительности в интервале длин волн от 0.4 до 6.0 мкм.

Известно несколько способов получения тонких пленок PbS_ySe_{1-y} , в том числе, термическое испарение в вакууме [1, 2], молекулярно-лучевая

эпитаксия [3], эпитаксиальное осаждение методом «горячих стенок» [4], ионное распыление в тлеющем разряде [5]. Перечисленные методы синтеза требуют сложного технологического оборудования и не всегда обеспечивают необходимые функциональные свойства. В связи с этим, актуальной является разработка способа получения пленок PbS_ySe_{1-y} методом гидрохимического осаждения. Метод исключает использование дорогостоящего оборудования, высоких температур и позволяет формировать слои твердых растворов замещения широкого диапазона составов [6].

Авторами работы [7] был осуществлен гидрохимический синтез пленок PbS_ySe_{1-y} из реакционной смеси, содержащей Pb(NO₃), тиомочевину и селеносульфат натрия. Полученные пленки были однофазными. Данные о получении пленок $PbS_{y}Se_{1-y}$ путем совместного осаждения PbS и PbSe с использованием смеси тио- и селеномочевины в литературе отсутствуют. Не исследованы кинетические закономерности осаждения $PbS_{y}Se_{1-y}$.

В связи с этим, целью настоящего исследования являлось получение пленок твердых растворов в системе сульфид свинца – селенид свинца при совместном осаждении PbS и PbSe смесью тио- и селеномочевины, исследование кинетических закономерностей процесса, кристаллической структуры, фазового состава и морфологии полученных пленок.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Осаждение пленок твердых растворов PbS_ySe_{1-y} проводилось на ситалловые подложки при температуре 353 К из реакционной смеси, приготовленной из водных растворов ацетата свинца(II), цитрата натрия, гидроксида аммония, йодида аммония, сульфита натрия, тиомочевины и селеномочевины. В качестве источников ионов S²⁻ и Se²⁻ выступали соответственно тио- и селеномочевина. Введение сульфита натрия как антиоксиданта способствовало стабилизации водного раствора селеномочевины, а йодид аммония выполнял роль сенсибилизирующей к ИК-излучению добавки.

При кинетических исследованиях соосаждения сульфида и селенида свинца использовался метод избыточных концентраций. В каждой серии опытов менялся один из параметров проведения процесса (концентрация компонента, температура) при постоянных значениях остальных. Измерения проводили по методике и при условиях, приведенных в работе [8].

Измерение толщины полученных пленок проводилось оптическим методом путем снятия спектров отражения на инфракрасном спектрофотометре фирмы «Bruker» в интервале волновых чисел 1000-7000 см⁻¹.

Определение фазового состава и структуры пленок осуществлялось методом рентгеновской дифракции в CuK_{α}-излучении на дифрактометре Xpert PRO MRD в интервале углов 2 θ от 20° до 75° в режиме пошагового сканирования с шагом 0.026° и временем накопления сигнала в точке 500 с. Обработка результатов проводилась с помощью программного обеспечения Panalitical XPert High Score Plus.

Электронно-микроскопические исследования пленок выполнялись с помощью растрового электронного микроскопа SIGMA VP при ускоряющем напряжении 15 кВ. Элементный анализ пленок осуществлялся с использованием системы микроанализа INCA Energy 200 (Oxford Instruments) при ускоряющем напряжении 20 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены предварительно рассчитанные области совместного осаждения сульфида и селенида свинца, построенные по данным анализа ионных равновесий в цитратно-аммиачной системе при температурах 298 К и 353 К с учетом кристаллизационного фактора и температурных зависимостей используемых термодинамических констант по методике, описанной в [9]. Анализ рис. 1 показывает, что в исследуемой системе соосаждение PbS и PbSe возможно в широкой области значений pH > 8. Видно, что увеличение температуры сдвигает оптимальную для соосаждения PbS и PbSe область в сторону более низких значений pH.





Fig. 1. Areas of PbS and PbSe co-deposition (dashed) at 298 K and 353 K. Curves (1. 1'), (2. 2'), (3. 3') characterize the boundary conditions for PbSe, PbS, Pb(OH)₂ formation, respectively

Знание области совместного осаждения является необходимым, но недостаточным условием для формирования твердых растворов требуемого состава. Для разработки условий целенаправленного синтеза пленок PbS_vSe_{1-v} требуется проведение комплексных кинетических исследований, направленных на выявление влияния температуры синтеза и концентрации каждого компонента реакционной смеси на скорость процесса осаждения PbS и PbSe.

На рис. 2 представлены кинетические кривые превращения соли свинца в PbS и PbSe, которые демонстрируют влияние на процесс концентрации в реакционной смеси тио- и селеномочевины при их совместном присутствии. Видно, что содержание селеномочевины в реакционной смеси оказывает значительно большее влияние на скорость осаждения, чем тиомочевины, концентрация которой фактически на порядок выше.



Рис. 2. Кинетические кривые превращения соли свинца в PbS и PbSe при начальных концентрациях селеномочевины, моль/л: 0.005 (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.04 (4) в присутствии 0.45 моль/л CS(NH₂)₂ и тиомочевины, моль/л: 0.10 (1'), 0.20 (2'), 0.30 (3'), 0.55 (4') в присутствии 0.01 моль/л CSe(NH₂)₂. Температура процесса 353 К

Fig. 2. Kinetic curves of lead salt transformation to PbS and PbSe at initial concentrations of selenourea, mol/L: 0.005 (1), 0.01 (2), 0.02 (3), 0.04 (4) in the presence of 0.45 mol/L CS(NH₂)₂ and at initial concentrations of thiourea, mol/L: 0.10 (1'), 0.20 (2'), 0.30 (3'), 0.55 (4') in the presence of 0.01 mol/L of CSe(NH₂)₂. The process temperature is 353 K

Формально-кинетическое уравнение скорости превращения ацетата свинца в PbS и PbSe в цитратно-аммиачной системе, составленное на основе экспериментальных данных в условиях самопроизвольного зародышеобразования, имеет вид:

$$\upsilon_{\text{PbS}_{y}\text{Se}_{1-y}} = 3.11 \cdot 10^{2} \exp \left(-\frac{26200}{8.31 \cdot T}\right) \cdot C_{\text{CSe}(\text{NH}_{2})_{2}}^{1.05} \times C_{\text{CS}(\text{NH}_{2})_{2}}^{0.22} C_{\text{Na}_{3}\text{C}_{6}\text{H}_{5}\text{O}_{7}}^{-0.55} C_{\text{NH}_{4}\text{O}}^{0.43} C_{\text{Na}_{2}\text{SO}_{3}}^{-0.06} C_{\text{Pb}^{2+}}^{-1.05}$$

Рассчитанная энергия активации процесса составила 26.2 кДж/моль.

Уравнение позволяет прогнозировать и регулировать скорость образования peaкции образования PbS–PbSe в зависимости от выбранных условий процесса.

Расчет концентрационной области совместного образования PbS и PbSe и проведенные кинетические исследования позволили оптимизировать состав реакционной смеси и условия процесса. В результате проведенных опытов были получены зеркальные пленки серого цвета, обладающие хорошей адгезией к подложке. Их толщина варьировалась в пределах 0.39–1.10 мкм в зависимости от условий синтеза.

При анализе рентгенограмм совместно осажденных пленок в системе PbS–PbSe обнаружена только кубическая фаза со структурой NaCl (B1), период которой зависит от состава пленок, и рефлексы от материала подложки (рис. 3). Выявленный сдвиг рефлексов для пленок, осажденных при одновременном присутствии тио- и селеномочевины, относительно рефлексов пленок индивидуальных PbS и PbSe был интерпретирован нами как образование твердых растворов как со стороны сульфида свинца, так и со стороны селенида свинца.

Установленная зависимость состава твердых растворов PbS_vSe_{1-v} от концентрации селеномочевины в реакционной смеси имеет сложный характер. Увеличение концентрации селеномочевины до 0.02 моль/л приводит к образованию твердого раствора на основе PbS с содержанием PbSe в его структуре до 11 мол. %. При дальнейшем увеличении концентрации селеномочевины на рентгенограммах пленок наблюдается раздвоение дифракционных отражений для всех кристаллографических граней, что свидетельствует об образовании смеси твердых растворов. Так при содержании в реакционной смеси 0.025 моль/л CSe(NH₂)₂ были идентифицированы два твердых раствора PbS_vSe_{1-v}. Первый из них имеет в своем составе 11 мол. % PbSe, в то время как второй -78 мол. % PbSe. При повышении концентрации селеномочевины до 0.03 моль/л пленка становится однофазной и представляет собой твердый раствор замещения, соответствующий формульному составу PbS_{0.19}Se_{0.81}. Резкое изменение состава пленок в узком концентрационном диапазоне селеномочевины в реакционной смеси можно объяснить изменением термодинамических условий в

системе, связанном, в первую очередь, со значительной разницей в произведениях растворимости сульфида и селенида свинца ($\Pi P_{PbS} = 10^{-28}$; $\Pi P_{PbSe} = 10^{-38}$).



Рис. 3. Рентгенограммы химически осажденных пленок PbS, PbSe и твердых растворов замещения $PbSySe_{1-y}$ на их основе Fig. 3. X-ray patterns of chemically deposited films of PbS, PbSe and PbS_ySe_{1-y} substitutional solid solutions on their base

Сопоставление данных элементного и рентгеноструктурного анализа показало, что осажденные пленки, наряду с твердыми растворами PbS_ySe_{1-y} содержат в своем составе рентгеноаморфный селенид свинца в количестве от ~10 до ~27 мол. %.

Обращает на себя внимание уширение дифракционных линий по мере повышения содержания PbSe в твердом растворе, что свидетельствует об уменьшении размеров кристаллитов: микрокристаллы индивидуальной фазы PbSe имеют значительно меньший размер, чем частицы PbS. Это подтверждают результаты электронномикроскопических исследований, представленные на рис. 4.

На электронных микрофотографиях видно, что пленка PbS состоит из четко ограненных кристаллитов размером от 150 до 650 нм.



Рис. 4. Микроизображения (сверху вниз) пленок PbS. Смеси двух твердых растворов $PbS_{0.77}Se_{0.23}$ и $PbS_{0.50}Se_{0.50}$, PbSe Fig. 4. SEM images (from top to bottom) of PbS films. Mixtures of two solid solutions $PbS_{0.77}Se_{0.23}$ and $PbS_{0.50}Se_{0.50}$, PbSe

Если для пленок PbS преимущественным направлением роста является грань [200], то для слоев, синтезированных из реакционной смеси, содержащей 0.0225 моль/л CSe(NH₂)₂, отмечается выраженная преимущественная ориентация кристаллитов вдоль оси направления роста грани [111]. Размеры кристаллитов при этом находятся в диапазоне от 80 до 200 нм. Одновременно прослеживается формирование агрегатов из сросшихся микрокристаллитов размером до 750 нм. Пленка PbSe, в свою очередь, сформирована из однородных частиц сферической формы размером 30–50 нм и сросшихся из них глобульных образований, размеры которых составляют 170–480 нм.

выводы

1. По результатам расчета условий образования PbS и PbSe определено, что их совместное осаждение смесью тио- и селеномочевины возможно при pH > 8. При повышении температуры с 298 К до 353 К оптимальная для синтеза область pH смещается с 12-13 до 11-12.

2. Путем проведения комплексных кинетических исследований выведено формальнокинетическое уравнение скорости превращения соли свинца в PbS и PbSe при взаимодействии со смесью тио- и селеномочевины.

3. Впервые гидрохимическим осаждением в цитратно-аммиачной системе осуществлен низкотемпературный синтез пленок твердых растворов замещения PbS_ySe_{1-y} (0 < y < 1).

4. С использованием рентгеновского и элементного анализа исследованы структура и состав твердых растворов PbS_ySe_{1-y} (0 < y < 1). Показано, что повышение содержания PbSe в твердом растворе сопровождается нарушением огранки отдельных кристаллитов пленки и уменьшением их размеров со 150–650 до 30–50 нм.

Работа выполнена при поддержке гранта на проведение научных исследований аспирантами, молодыми учеными и кандидатами наук УрФУ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Буткевич В.Г., Бочков В.Д., Глобус Е.Р. // Прикладная физика. 2001. № 6. С. 66-112;

Кафедра физической и коллоидной химии

Butkevich V.G., Bochkov V.D., Globus E.R. // Prikl. Fiz. 2001. N 6. P. 66-112 (in Russian).

- 2. Kumar S., Majeed Khan M.A., Khan A.S., Husain M. // Optical Materials. 2004. V. 25. P. 25-32.
- Засавицкий И.И., Курганский А.В., Мацонашвили Б.Н., Шотов А.П. // Физика и техника полупроводников. 1985. Т. 19. № 12. С. 2149-2153;
 Zasavitskiy I.I., Kurganskiy A.V., Matsonashvili B.N., Shotov A.P. // Fizika I Tekhnika Poluprovodnikov. 1985. V. 19. N 12. P. 2149-2153 (in Russian).
- 4. Averin I.A., Blokhin Yu.N., Lutskaya O.F. // Inorg. Mater. 1988. V. 24. N 2. P. 159-162.
- 5. Mihailescu G., Borodi G., Candea R.M. // Journal of Materials Science Letters. 1994. V. 13. N 23. P. 1675-1676.
- Третьякова Н.А., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Миронов М.П., Дьяков В.Ф. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 7. С. 37-40;
 Tretyakova N.A., Markov V.F., Maskaeva L.N., Mironov M.P., Dyakov V.F. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.. 2008. V. 51. N 7. P. 37-40 (in Russian).
- Марков В.Ф., Маскаева Л.Н., Иванов П.Н. Гидрохимический синтез пленок сульфидов металлов: моделирование и эксперимент. Екатеринбург: УрО РАН. 2006. 218 с; Markov V.F., Maskaeva L.N., Ivanov P.N. Hydrochemical deposition of metal sulfide films: modeling and experiment. Yekaterinburg: Ural. Otd. Ross. Akad. Nauk. 2006. 218 p. (in Russian).
- 8. Sarma Y.S., Acharya H.N., Misra N.K. // Thin Solid Films. 1982. V. 90. N 2. P. L43-L47.
- Катышева А.С., Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. // Бутлеровские сообщения. 2010. Т. 22. № 10. С. 10-16; Katysheva A.S., Markov V.F., Maskaeva L.N. // Butlerov Soobshcheniya. 2010. V. 22. N 10. Р. 10-16 (in Russian).
- Марков В.Ф., Маскаева Л.Н. // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 8. С. 1421-1426;
 Markov V.F., Maskaeva L.N. // Zhurnal Fizicheskoiy Khimii. 2010. V. 84. N 8. P. 1421-1426 (in Russian).

T 55 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2012

УДК 541.12

Е.В. Фесик, В.И. Заражевский, Г.Д. Мальчиков*

РЕНИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЯ. II. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОКСИДНОМ КОМПОЗИЦИОННОМ НОСИТЕЛЕ

(Самарский государственный аэрокосмический университет им. академика С.П. Королева (национальный исследовательский университет), *Сибирский федеральный университет) e-mail: 1707-fesik@mail.ru

Представлены результаты исследований каталитических систем (Pd-Rh, Pd-Ni, Pd-Pt, Pd-Ag, Rh-Re, Pd-Re, Pt-Re, Pd-Ag-Rh-Re, Pd-Re)/оксидный композиционный носитель. Образцы озерненных катализаторов (гранулы) получены методом совместного осаждения компонентов оксидного композиционного материала носителя и соединений Re, Pt, Pd, Rh, Ag, Ni. Исследованы текстурно-геометрические характеристики синтезированных образцов. Каталитическая активность лабораторных образцов изучена в модельных процессах окисления монооксида углерода и восстановления оксидов азота NO_x. Показано, что синтезированные катализаторы проявляют высокую каталитическую активность в исследованных процессах и по свойствам не уступают подобным платиносодержащим катализаторам.

Ключевые слова: рений, гетерогенные катализаторы, платиновые металлы, оксидный композиционный носитель, гидротермальный синтез, каталитический автонейтрализатор

При разработке катализаторов для нейтрализации продуктов сгорания углеводородного топлива обращают внимание на системы, обеспечивающие конверсию СО [1], углеводородов [2] и оксидов азота. Ввиду постоянного снижения уровня допустимой концентрации токсичных компонентов в отработанном газе создание новых композиций трехфункциональных (Three Way Catalysts) катализаторов становится актуальной задачей. Основу современных ТWC - катализаторов составляют инертные монолитные (сотовые) кордиеритовые (2MgO·2Al₂O₃·5SiO₂) и металлические (нержавеющая сталь) блоки с покрытием внутренних стенок каналов вторичным носителем (Washcoat) толщиной 20 - 60 мкм. На первых этапах производства материал покрытия состоял из у-Al₂O₃. Сейчас это сложный по составу и строению композит, содержащий оксиды металлов: Al, Zr, Се, La и др. Назначение вторичного носителя:

 создание высокой удельной поверхности,
 что важно для протекания диффузионных стадий процессов;

- закрепление каталитически активных металлических центров Pt, Pd, Rh для долговременной и стабильной работы нейтрализатора в жестких условиях эрозии и резких температурных изменений.

Кристаллическая структура, химический состав оксидного композита также участвуют в формировании каталитических свойств покрытия. Материал вторичного носителя в целом вместе с нанесенными металлами представляет собой систему гетерогенного катализатора и, именно, он определяет, в конечном итоге, выполнение требований по допустимой токсичности выхлопных газов автомобиля. На развитую поверхность вторичного носителя наносятся каталитически активные элементы Pt, Pd, Rh в различных соотношениях.

Объектами исследования настоящего сообщения выбраны каталитические системы типа «металл – оксидный носитель», содержащие следующие металлы: Re, Pt, Pd, Rh, Ag, Ni на оксидном композиционном носителе.

Общепринятой точкой зрения является то, что модифицирование катализатора нефтехимических процессов Pt/Al₂O₃ добавками рения существенно увеличивает активность и стабильность его работы в результате значительного возрастания «емкости» биметаллических катализаторов по углероду (коксу) с сохранением высокого уровня активности. В результате многолетних исследований и оптимизаций были разработаны десятки промышленных марок катализаторов, использование которых позволило существенно увеличить эффективность процесса [3-7].

Целью настоящего сообщения, являющегося продолжением исследований свойств ренийсодержащих катализаторов для процессов нейтрализации выхлопных газов автомобилей [8, 9], является разработка метода синтеза каталитических биметаллических ренийсодержащих систем (Pt, Pd, Rh, Ag, Ni) на оксидном композиционном носителе и изучение их каталитической активности в процессах окисления монооксида углерода и восстановления оксидов азота NO_x.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходные комплексные соединения: H_2PtCl_6 , $Pd(NO_3)$, $Rh(NO_3)_3$, NH_4ReO_4 , $AgNO_3$, $Ni(NO_3)_2$, NH_4Cl , NH_4OH , HCl, C_2H_5OH , KOH и другие вспомогательные реактивы имели квалификацию «х.ч.» или «ч.».

Для единообразия различных образцов катализаторов при исследовании удельной поверхности, дисперсности, каталитической активности нанесенных металлов было необходимо иметь образцы постоянной геометрической поверхности и размеров зерен (гранул). Получение озерненных (гранул) образцов включало следующие последовательные операции: изготовление суспензии вторичного носителя, состав которого имеет все необходимые компоненты (каталитически активные металлы, алюминий, цирконий и др.), сушка суспензии, размол твердого осадка, таблетирование (Ø 20 мм), дробление таблетки, ситовой анализ и отбор фракции от 0,71 до 0,99 мм, термический обжиг при 500-600°С.

Были исследованы текстурные и каталитические свойства полученных образцов катализаторов в исходном (свежем) состоянии и после термического старения (1100°С в течение 4 ч).

Удельная поверхность S_{yg} (м²/г) озерненных образцов катализаторов в исходном и состаренном состояниях изучалась методом БЭТ с относительной погрешностью не более 3% с помощью анализатора удельной поверхности дисперсных и пористых материалов «Сорбтометр М» (Институт катализа и Институт физики полупроводников СО РАН). Сравнивая данные по удельной поверхности образцов катализаторов в исходном и состаренном состояниях, судили о термической стабильности катализатора.

Удельная поверхность, дисперсность и размер частиц каталитически активных металлов изучались с помощью прибора BI-SORBchemo

(Институт катализа СО РАН). Принцип действия прибора основан на измерении объемов газов – сорбатов, хемосорбированных нанесенными металлами (Re, Pt, Pd, Rh, Ag, Ni) путем титрования образца порциями газов – сорбатов в проточных условиях. В качестве газов-сорбатов применялись кислород (окислитель), монооксид углерода (восстановитель). Объем хемосорбированного газа (*T*=const) использовали для расчета количества поверхностных атомов металла. Для дисперсности (доля поверхностных атомов для случая моноатомного покрытия) $\mathcal{A} = N_{nod/Noбиt}$, откуда по приближенным формулам рассчитываются средний размер частиц (\emptyset , нм) и удельная поверхность металла (*S*, м²/г) [10].

Сравнение результатов для исходных и состаренных образцов позволяет судить о термических превращениях активных центров катализатора.

Исследования каталитических свойств озерненных образцов катализаторов в условиях проточно-циркуляционного реактора (ПЦР) проводились на универсальной установке BI-Catmr (ИК СО РАН). Установка предназначена для определения скоростей реакций окисления СО и восстановления NO в присутствии O₂, N₂ на катализаторах [11].

Важнейшим преимуществом ПЦР перед другими реакторами метода идеального смешения является надежное обеспечение температурной и концентрационной безградиентности слоя катализатора при любых вариациях условий проведения каталитического процесса и свойств катализаторов. Это позволяет организовать надежное и оперативное сравнение активности различных катализаторов.

Состав исходной реакционной смеси ИРС приближен к составу выхлопного газа двигателя внутреннего сгорания. Параметры системы приготовления исходной реакционной смеси ИРС:

- компоненты ИРС – очищенный воздух, азот, метан, оксид углерода, газовая смесь – 10 об.% оксида азота в азоте;

- концентрация компонентов ИРС, об.%: NO – от 0,1 до 0,2, CO – от 0,5 до 2,00, O₂ – от 0,1 до 0,3, N₂ - остальное;

- расход концентрации ИРС на реактор, л/ч - от 3 до 60 (от 50 до 1000 мл/мин);

- погрешность задания и поддержания состава и расхода ИРС, отн. % - не более 5.

Детектор определения CO – термокаталитический, диапазон измерения от 0,01 до 2,0 об. %. C относительной погрешностью не более 5%. Определение O_2 и NO_x производили на электрическом детекторе, диапазон измерения соответственно от 0,01 до 21 об. % и от 0,001 до 0,2 об. % (10 – 2000 ppm) с относительной погрешностью не более 5%.

Установка включает, кроме ПЦР, устройство подготовки потоков газовых смесей заданного состава «BI-GASflow», систему очистки газов «BI-GAScleaner» (Институт катализа СО РАН), анализаторы компонентов ИРС и КРС, термостат, систему автоматического управления и обработки результатов измерений [11].

Результаты испытаний катализаторов представлялись в виде табличной зависимости конверсии CO, $NO_x - X$, % от температуры, на основании которых находились температуры достижения 50%, 80%, 90% конверсии компонентов – T_x .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены экспериментальные результаты для озерненных катализаторов: удельная поверхность для исходных (550°С) и состаренных (1100°С) образцов; дисперсность, поверхность и размер частиц активного центра указанного в таблице металла или суммы металлов (Σ) для исходных образцов.

Таблица 1

Удельная поверхность катализаторов S_{уд} (м²/г), дисперсность (Д), размер частиц(Ø) и удельная поверхность нанесенных металлов S_м (м²/г) для свежих (550 °C) и состаренных (1100°C) образцов катализаторов. Содержание металлов 0.071 г/л (2 г/фут³)

Table 1.	The specific surface of catalysts S_{ud} (m ² /g), dispersity (\mathcal{A}), the size of particles (\emptyset) and specific surface de-
	posited metals $S_{\rm M}$ (m ² /g) for fresh (550 °C) and aged (1100°C) samples of catalysts

		$S_{\rm vd}$	M^2/Γ		Ø		Д
№ образца	Соотношение металлов	550°C,	1100°C,	$K_{\rm yx}$	U HM	$S_{\rm M}, {\rm M}^2/\Gamma$	
		M^2/Γ	M^2/Γ	-	(активный атом)		
1	Pd:Rh=5:0	71,60	42,61	1,70	(Pd) 15,61	32,37	7,2
2	Pd:Rh=0:1	69,84	39,86	1,80	(Rh) 4,60	108,0	24,4
3	Pd:Rh=5:1	76,82	43,80	1,80	(Pd) 9,06	55,08	12,3
4	Pd:Ni=1:3	74,57	55,00	1,40	(Ni) 92,51	7,29	1,1
5	Pd:Ni=1:1	75,57	55,23	1,40	(Σ) 117,1	4,79	0,9
6	Pd:Pt=1:1	74,82	56,05	1,40	(Σ) 56,89	6,28	2
7	Pd:Pt=9:1	76,44	54,34	1,40	(Pd) 112,2	4,45	1
8	Pd:Ag=1:3	72,26	51,70	1,40	(Σ) 244,4	2,72	0,6
9	Pd:Ag=1:1	63,38	54,80	1,20	(Σ) 74,08	7,23	1,5
10	Rh:Re=1:9	80,04	42,80	1,90	(Re) 11,01	26,55	12,4
11	Rh:Re=1:1	74,55	44,31	1,70	(Σ) 8,76	41,13	13,9
12	Pd:Re=1:9	78,34	43,94	1,80	(Re) 14,75	19,81	9,3
13	Pt:Re=1:9	77,89	43,05	1,80	(Re) 49,95	5,85	2,7
14	Pd:Ag:Rh:Re=1:1:1:1	76,13	41,58	1,80	(Σ) 273,6	1,59	0,4



Рис. 1. Температура 50% конверсии СО (светлый) и NO (темный) на свежих катализаторах с загрузкой металлов 0.071 г/л в условиях ПЦР

Fig. 1. Temperature of 50 % conversion of CO (light) and NO (dark) on fresh catalysts with loading of metals of 0.071 g/L at the conditions of flowing circulating reactor



Рис. 2. Температура 80% конверсии СО (светлый) и NO (темный) на свежих катализаторах с загрузкой металлов 0.071 г/л в условиях ПЦР

Fig. 2. Temperature of 80 % conversion CO (light) and NO (dark) on fresh catalysts with loading of metals 0.071 g/L at the conditions of flowing circulating reactor

В таблицу включен качественный параметр *K*_{vx} – коэффициент ухудшения свойства, в данном случае - снижение удельной поверхности при старении катализатора. Этот коэффициент указывает на то, что старение катализатора снижает в среднем в полтора – два раза удельную поверхность. Вероятно, природа нанесенных металлов не оказывает существенного влияния на изменение удельной поверхности. Можно выделить группу катализаторов, содержащих Rh и Re (1-3 и 10-14), в которой K_{ух} = 1,7 – 1,9. Эта группа катализаторов (кроме № 13 и 14) обладает и повышенной удельной поверхностью и дисперсностью активного металла. Образец 14 обладает малым значением, так как был получен смешением образцов 9 и 11, в которых поверхностные атомы были перекрыты при смешении.

Из сопоставления данных можно заключить, что Pd, Ni, Ag относятся к атомам близкого влияния на текстурные свойства, в отличие от Rh, Re, Pt. Введение Re увеличивает, а Rh снижает S_{yg} (550°C), хотя при старении оба атома снижают термическую стойкость.

На рис. 1 и 2 приведены экспериментальные зависимости степеней конверсии NO и CO от температуры.

Качественно сравнение активности образцов можно оценить их последовательностью в рядах снижения активности по возрастанию T_x , °С. При таком формальном сопоставлении получим следующие ряды образцов по снижению каталитической активности:

Для 50% конверсии:

 $\int CO: 1 > 3 > 5 > 4, 6, 12 > 7, 8 > 10$

NO: 1 > 3 > 6 > 5 > 7, 8, 12 > 10 > 4

Для 80% конверсии:

(CO: 1>4>3>5, 6, 12>7, 10>8)

NO: 1 > 3 > 5, 6, 12 > 4 > 7 > 10 > 8

В табл. 2 приведены значения T_x , °С для X = 50 и 80% конверсии СО и NO.

Образец № 3 содержит стандартное соотношение Pd:Rh=5:1, сертифицированное для применения при изготовлении автонейтрализаторов. Можно заметить, что Pd-Re-катализатор (№ 12) находится в середине рядов и его активность близка для окисления СО к образцам, содержащим Pt, Pd, Ag (№ 7, 8), а для восстановления NO_x – к образцам, содержащим Pt, Pd, Ni (№ 5, 6). Образец Pt–Ni с повышенным содержанием Ni (№ 4) проявляет заметную селективность при окислении CO по сравнению с восстановлением NO_x. Слабую активность проявляет Rh-Re катализатор (№ 10), замена Rh на Pd (№ 12) значительно увеличивает активность. Общее сравнение результатов позво-

ляет заключить, что Pd-Re катализатор обладает сопоставимой активностью с другими бинарными каталитическими системами и проявляет близкую активность по конверсии как CO, так и NO_x.

Таблица 2

Температуры 50% и 80% конверсии NO и CO на озерненных катализаторах в условиях ПЦР *Table 2*. Temperatures of 50 % and 80 % conversion of NO and CO on grain catalysts at the conditions of the flowing circulating reactor (FCR). The metal content is 0.071 g/L

Nach	Coomerciano vomo r	T _x	, °С ко	нверс	ии
JNº 00-	Соотношение метал-	CO		N	0
разцов	ЛОВ	50%	80%	50%	80%
1	Pd:Rh=5:0	200	214	206	239
2	Pd:Rh=0:1	-	-	-	_
3	Pd:Rh=5:1	252	264	229	259
4	Pd:Ni=1:3	276	250	293	276
5	Pd:Ni=1:1	265	287	236	268
6	Pd:Pt=1:1	278	294	235	267
7	Pd:Pt=9:1	302	330	255	295
8	Pd:Ag=1:3	303	425	257	330
9	Pd:Ag=1:1	I	I	I	-
10	Rh:Re=1:9	312	336	282	311
11	Rh:Re=1:1	I	I	I	-
12	Pd:Re=1:9	276	288	253	263
13	Pt:Re=1:9	_	_	_	_
14	Pd:Ag:Rh:Re=1:1:1:1	-	_	_	_

Такие выводы в некоторой степени перекликаются с результатами по текстурным свойствам, где Rh- и Re-содержащие бинарные образцы обладают повышенными значениями S_{va} и \mathcal{A} .

В заключение следует отметить, что ренийсодержащие катализаторы обладают сопоставимой активностью с другими бинарными каталитическими системами, проявляют близкую активность по конверсии СО и NO_x и обладают повышенными значениями удельной поверхности и дисперсности.

ЛИТЕРАТУРА

- Ильин А.А., Ильин А.П., Курочкин В.Ю.// Изв. вузов. Химия и хим. технология 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 90-93; Il'in А.А., Il'in А.Р., Kurochkin V.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 90-93 (in Russian).
- Курзина И. А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. Вып. 5. С. 67-71;
 Киггіпа І.А. // Іzv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1998. V. 41. N 5. P. 67-71 (in Russian).
- Большаков А.М., Большакова Л.Д., Щегольков Ю.Н., Макаров Н.А., Сергеева О.В. // Хим. в интересах уст. развит. 2005. № 13. С. 737; Bol'shakov A.M., Bolshakova L.D., Shchegolkov Yu.N., Makarov N.A., Sergeeva O.V. // Khim. v Interes. Ustoiych. Razvit. 2005. N 13. P. 737 (in Russian).
- 4. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е.// Рос. хим.ж. 2007. Т. LI. № 4. С.38;

Belyiy A.S., Smolikov M.D., Kir'yanov D.I., Udras I.E. // Ross. Khim. Zh. 2007. V. LI. N 4. P.38 (in Russian).

5. Белый А.С. // Катализ в промышленности. 2003. №2. С. 11;

Belyiy A.S. // Katalis v Promyshlennosti. 2003. N 2. P. 11 (in Russian).

- 6. Белый А.С., Смоликов М.Д., Кирьянов Д.И., Удрас И.Е. // Катализ в промышленности. 2003. № 6. С 3; Belyiy A.S., Smolikov M.D., Kir'yanov D.I., Udras I.E. // Katalis v Promyshlennosti. 2003. N 6. P. 3 (in Russian).
- 7. Белый А.С. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46. № 5. С. 728;

Belyiy A.S. // Kinetika i Katalis. 2005. V. 46. N 5. P. 728 (in Russian).

8. Тупикова Е.Н., Мальчиков Г.Д. // Катализ в промышленности. 2004. №4. С. 44;

Кафедра наноинженерии СГАУ, кафедра химии Института фундаментальных наук СФУ **Tupikova E.N., Malchikov G.D.** // Katalis v Promyslennosti. 2004. N 4. P. 44 (in Russian).

- Кедров В.В., Струков Г.В., Хальзов П.И., Звягин В.Н. // Катализ в промышленности. 2004. № 4. С. 53; Kedrov V.V., Strukov G.V., Hal'zov P.I., Zvyagin V.N. // Katalis v Promyshlennosti. 2004. N 4. P. 53 (in Russian).
- Bergert G., Gallezot P. // Handbook of Heterogeneous Catalysis. V. 2. 1997. P. 439.
- Бобров Н.Н., Леонов А.С., Белов А.Н., Демидов М.Б., Титов В.П., Ванин Е.А., Липишанов П.П. // Катализ в промышленности. 2005. № 2. С. 50;
 Bobrov N.N., Leonov A.S., Belov A.N., Demidov M.B., Titov V.P., Vanin E.A., Lipishanov P.P. // Katalis v Promyshlennosti. 2005. № 2. Р. 50 (in Russian).

УДК 541.138.2

М.В. Аксютёнок*, А.А. Москвичёв**, Ю.Л. Гунько*, О.Л. Козина*, М.Г. Михаленко*

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЗАРЯДНО-РАЗРЯДНЫХ ПРОЦЕССОВ НА КАДМИЕВОМ ЭЛЕКТРОДЕ НИКЕЛЬ-КАДМИЕВОГО АККУМУЛЯТОРА

(* Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, ** Нижегородский филиал Института машиноведения им. А.А. Благонравова РАН) e-mail: aksutionok@mail.ru

Представлено математическое описание процессов заряда и разряда пористого кадмиевого электрода, позволяющее рассчитать распределение тока, концентрации гидроксид-ионов и гидроксокомплексов кадмия, и оценить влияние возникающих градиентов концентрации гидроксокомплексов кадмия на массоперенос активного вещества в теле электрода.

Ключевые слова: кадмиевый электрод, заряд, разряд, поляризация, концентрация, массоперенос

Математический анализ процессов, протекающих на пористом кадмиевом электроде, связан со значительными трудностями. Пористые электроды химических источников тока представляют собой сложную систему, включающую в себя электролит, активное вещество, токопроводящую основу. В таких электродах происходит постоянное изменение реакционной поверхности, концентрации компонентов электролита, проводимости электролита и твердой фазы, пористости активной массы. Учет всех перечисленных факторов возможен только при математическом описании процессов, протекающих при заряде и разряде пористого кадмиевого электрода.

В ходе реакции катодного восстановления гидроксида кадмия образуется раствор гидроксокомплекса кадмия по реакции (1), восстановление которого приводит к образованию металлического кадмия по реакции (2) [1-4]:

$$Cd(OH)_2 + 2OH^- \leftrightarrow Cd(OH)_4^{2-}$$
(1)

$$Cd(OH)_{4}^{2-} + 2\bar{e} = Cd + 4OH^{-}$$
 (2)

Анодное окисление кадмия происходит по двум параллельным механизмам - твердофазному (реакц. 3) и жидкофазному (реакц. 4 и 5) [5, 6] через промежуточное образование гидроксокомплексов кадмия:

$$Cd + 2OH^{-} - 2e = Cd(OH)_{2},$$
 (3)

$$Cd + 4OH^{-} - 2e = Cd(OH)_{4}^{2-}$$
, (4)

$$Cd(OH)_4^{2-} \leftrightarrow Cd(OH)_2 + 2OH^-$$
. (5)

Математическое описание процессов заряда и разряда пористого кадмиевого электрода проводилось на основе модели единичной цилиндрической поры [7-8]. Согласно этой модели пористый электрод аппроксимируется системой параллельных цилиндрических пор одинакового радиуса, пронизывающих электрод на всю его толщину. Электрохимический процесс происходит на поверхности этих пор.

Модельная пора кадмиевого электрода может быть представлена эквивалентной электрической схемой (рис. 1).



Рис. 1. Эквивалентная электрическая схема поры кадмиевого электрода: R^3_j - сопротивление электролита; R^{Φ}_j - сумма сопротивлений электрохимической реакции, барьерной пленки и слоя продуктов реакции; R^{τ}_j - сопротивление твердой фазы;

 E_{j} - диффузионный потенциал; u_{j} - внутренние источники ЭДС. вызванные изменением концентрации электролита вследствие протекания электрохимического и химического процессов (концентрационная поляризация); $i_{\rm dj}$ – фарадеевский ток; $i_{\rm p-p}$ – ток по раствору электролита; $i_{\rm TB}$ – ток по активной массе

Fig. 1. Equivalent electric circuit of cadmium electrode pore: R^3_J – electrolyte resistance; R^{φ}_J – sum of resistances of electrochemical reaction, barrier film and reaction product layer; R^T_J – solid phase resistance; R_J – diffusion potential; u_j – internal sources of EMF caused with a change of electrolyte concentrations owing to electrochemical and chemical processes (concentration polarization); $i_{\varphi j}$ – Faraday current; i_{p-p} – electrolyte solution current. i_{TB} – active mass current

Концентрационная поляризация кадмиевого электрода в любой зоне ј была рассчитана, исходя из концентрационных изменений в электролите:

$$u_{j} = \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{[Cd(OH)_{4}^{2^{-}}]_{j}^{\text{TeK}} (a_{OH^{-}}^{0})_{j}^{4}}{(a_{OH^{-}}^{\text{TeK}})_{j}^{4} [Cd(OH)_{4}^{2^{-}}]_{j}^{0}} \right),$$
(6)

где $[Cd(OH)_4^{2-}]_j^0$ и $[Cd(OH)_4^{2-}]_j^{\text{тек}}$ - начальная и текущая концентрации гидроксокомплексов кадмия в реакционной зоне; $a_{OH^-}^0$ и $a_{OH^-}^{\text{тек}}$ - начальная и текущая активности гидроксид-ионов в реакционной зоне; *j* – зоны электрода; *j* меняется от 1 до *n*.

При протекании химических и электрохимических реакций в кадмиевом электроде происходит изменение концентраций щелочи и гидроксокомплексов кадмия в результате протекания реакций 1–5. В уравнения для расчета концентрации компонентов электролита при заряде включались члены, учитывающие изменение концентрации за счет возникающих диффузионных, конвективных и миграционных потоков, а также за счет протекания химической и электрохимической реакций:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \frac{D_i \Pi^{\text{Cd}}}{\beta^2} - \frac{\nu}{\Pi^{\text{Cd}}} \frac{\partial c_i}{\partial x} + \frac{n_i}{z_i F \Pi^{\text{Cd}}} \cdot \frac{\partial I_{ms}}{\partial x} + q_i^{\text{xp.}} \pm q_i^{3/x} \quad (7)$$

где $i - OH^-$, Cd(OH)₄²⁻; первое слагаемое в уравнении (7) описывает изменение концентрации за счет возникающих диффузионных потоков; П^{Сd} – пористость активной массы электрода; β - коэффициент извилистости пор, учитывающий увеличение пути прохождения тока в реальной поре по сравнению с прямолинейной порой; D_i – коэффициент диффузии гидроксид-ионов и гидроксокомплексов кадмия; второе - изменение концентрации за счет возникающих конвективных потоков; v – конвективный поток электролита; третье – изменение концентрации за счет миграционных потоков; П^{пл} – пористость пленки продуктов реакции анодного окисления кадмия; Іт – ток по активной массе; *n* – число переноса гидроксид-ионов и гидроксокомплексов кадмия; z – заряд ионов; F – число Фарадея; четвертое $(q_{OH^-}^{x.p.}$ или $q_{Cd(OH)_4^{2^-}}^{x.p.})$ – учитывает изменение концентрации за счет протекания химической реакции; пятое ($q_{OH^-}^{_{9/x}}$ ИЛИ $q_{\mathrm{Cd}(\mathrm{OH})_4^{2-}}^{_{3/x}})$ – учитывает изменение концентрации за

счет протекания электрохимических реакций. Знак плюс ставится, если вещество обра-

зуется в ходе реакции, знак минус – если расходуется.

Расчет изменения удельного объемного содержания кадмия (E^{Cd}) и гидроксида кадмия $(E^{Cd(OH)_2})$ при заряде производился согласно уравнениям (8 и 9):

$$\frac{\partial E^{\rm Cd}}{\partial \tau} = \frac{V_{\scriptscriptstyle M}^{\rm Cd}}{zF} \cdot \frac{\partial i_{\scriptscriptstyle m_{\scriptscriptstyle B}}}{\partial x}, \qquad (8)$$

$$\frac{\partial E^{\text{Cd(OH)}_2}}{\partial \tau} = -K E^{\text{Cd(OH)}_2} (C_{\text{Cd(OH)}_4^{--}}^{\mu a c} - C_{\text{Cd(OH)}_4^{--}}^{m e \kappa})^2 V_{\scriptscriptstyle M}^{\text{Cd(OH)}_2}, (9)$$

где K – константа скорости химической реакции растворения гидроксида кадмия в щелочи; V_{M}^{Cd} - удельный мольный объем металлического кадмия.

При разряде в уравнения для расчета концентрации по макропоре включались члены, учитывающие диффузию и конвекцию, а также перенос щелочи и гидроксокомплексов кадмия в микропору или из нее:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \frac{D_i \Pi_j^{\text{Cd}}}{\beta_j^2} + \frac{\nu}{\Pi_j^{\text{Cd}}} \frac{\partial c_i}{\partial x} \pm q_i^{\text{xp.}} \pm q_i^{\text{M/m}}.$$
 (10)

где $q_i^{xp.}$ учитывает изменение концентрации *i*-го компонента за счет протекания химической реакции; $q_i^{M/M}$ – изменение концентрации *i*-го компонента за счет материальных потоков веществ через границу микро-макро пор.

Принимая в первом приближении, что химические реакции в микропоре не протекают, а на стенках микропор не происходит электрохимических реакций, изменение концентрации по микропоре можно рассчитать по уравнению:

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} = \frac{\partial^2 c_i}{\partial y^2} \frac{D_{n\pi i} \Pi_{n\pi}}{\left(k_f\right)^2} + q_i^{3/x} - \frac{n_i}{z_i F \Pi_{n\pi}} \frac{\partial i_{\pi b}}{\partial y}, \quad (11)$$

где k_f – коэффициент извилистости пор в пленке $Cd(OH)_2$; $D_{nn i}$ – коэффициент диффузии ионов в микропоре; Π_{nn} – пористость $Cd(OH)_2$.

Изменение пористости кадмиевого электрода происходит как за счет химической реакции разложения гидроксокомплексов кадмия (5), образующихся по реакции (4) и реакции (3), протекающей по твердофазному механизму, так и за счет окисления металлического кадмия:

$$\frac{\partial \prod_{j}^{Cd}}{\partial \tau} = \frac{v_{Cd}}{zF} \frac{d I_{TB}}{d x} - K(c_{Cd(OH)_{4}^{2-}}^{TEK} - c_{Cd(OH)_{4}^{2-}}^{Hachin}) \upsilon_{Cd(OH)_{2}} \prod_{j}^{Cd} (12)$$
$$-\frac{(1-\alpha)\upsilon_{Cd(OH)_{2}}}{zF} \cdot \frac{d I_{TB}}{d x} ,$$

где υ_{Cd} , $\upsilon_{Cd(OH)_2}$ – удельные мольные объемы Cd и Cd(OH)₂; *K* – константа скорости химической реакции разложения гидроксокомплекса кадмия; α – доля жидкофазной реакции.

Сформулированная выше математическая задача аналитически не разрешима. Численное решение системы уравнений проводилось в несколько этапов [7]:

 расчет распределения тока по толщине пористого электрода в определенный момент времени;

 пересчет параметров текущего состояния твердой фазы в зависимости от количества протекшего электричества (новые значения удельной поверхности, пористости, проводимости твердой фазы, текущие содержания компонентов активной массы, коэффициент перекрытия кристаллов активного вещества между собой);

- нахождение распределения концентрации щелочи и гидроксокомплексов кадмия по поре электрода методом прогонки (неявный метод);

- расчет поляризации электрода.

Далее расчеты повторялись с использованием полученных значений в качестве начальных.

В начальный момент времени процесс заряда протекает в основном во внутренних зонах электрода, что приводит к довольно быстрому повышению концентрации щелочи в глубине электрода и ускорению протекания химической реакции растворения гидроксида кадмия по реакции (1). В результате происходит повышение концентрации гидроксокомплексов кадмия (рис. 2, кр. 1 и 2). С течением времени происходит снижение содержания гидроксида кадмия в глубинных зонах, и, следовательно, уменьшение концентрации гидроксокомплексов кадмия (рис. 2 кр. 3). Зона реакции начинает сдвигаться к поверхности электрода, происходит дальнейшее снижение концентрации гидроксокомплексов кадмия (рис. 2, кр. 4).



Рис. 2. Расчетное распределение концентрации гидроксокомплексов кадмия по толщине пористого кадмиевого электрода в различные моменты заряда. $L_{Cd} = 0.08 \text{ см}, J_{sap} = 8.4 \text{ мA/cm}^2$. Время с начала заряда (мин): 1 - 40; 2 - 180; 3 - 300; 4 - 455Fig. 2. Calculated distribution of concentration of cadmium hy-

drox complexes on thickness of porous cadmium electrode at different charge moments. $L_{Cd} = 0.08$ cm, $J_{char} = 8.4$ mA/cm². Time from charging start (min): 1 - 40; 2 - 180; 3 - 300; 4 - 455

В результате возникновения градиентов концентрации гидроксокомплексов в процессе заряда происходит массоперенос активного вещества в наружные зоны электрода (рис. 3, кр. 2). Количество соединений кадмия, перенесенных в наружные зоны за время одного заряда сравнительно невелико (~0,05%), однако по мере циклирования может оказать существенное влияние на характеристики аккумулятора.



Рис. 3. Расчетное распределение содержания общего кадмия по толщине пористого кадмиевого электрода. J_{разр} = J_{зар} = 8.4 мA/см²; L_{Cd} = 0.08 см; 1 – начальное распределение кадмия; 2 – распределение после заряда; 3 – распределение после разряда

Fig. 3. Calculated distribution of content of total cadmium on thickness of porous cadmium electrode. $J_{dischar} = J_{char} = 8.4$ mA/cm²; $L_{Cd} = 0.08$ cm; 1 – initial cadmium distribution; 2 – distribution after charging; 3 – distribution after discharging

В процессе разряда происходит уменьшение концентрации щелочи в порах электрода согласно реакциям 3 и 4 и образование гидроксокомплексов кадмия. Понижение щелочности, а также уменьшение активной поверхности способствуют постепенному сдвигу зоны реакции к токоотводу. Наибольшая концентрация гидроксокомплексов кадмия наблюдается в глубинных зонах электрода на конечных этапах разряда (рис. 4) и связана с максимальным сосредоточением зоны реакции вблизи токоотвода и затруднением отвода кадмат-ионов из глубинных зон электрода.

 $C10^{3}$, M



Рис. 4. Расчетное распределение концентрации гидроксокомплексов кадмия по толщине пористого кадмиевого электрода в различные моменты разряда. $L_{Cd} = 0.075$ см. $J_{pap} = 8.4$ мA/см². Время с начала разряда (мин): 1 - 33; 2 - 300; 3 - 366; 4 - 404Fig. 4. Calculated distribution of concentration of cadmium hydroxo complexes on thickness of porous cadmium electrode at different discharge moments. $L_{Cd} - 0.075$ cm. $J_{dischar} = 8.4$ mA/cm². Time from discharging start (min): 1 - 33; 2 - 300; 3 - 366; 4 - 404

В результате возникающих при анодном процессе концентрационных градиентов по $Cd(OH)_4^{2-}$, возникают диффузионные потоки, скорость которых максимальна в наружных и глубинных зонах (рис. 4). Возникновение таких градиентов концентрации гидроксокомплексов кадмия вызывает их перемещение по пористому электроду и во внеэлектродное пространство с постепенным разложением до оксида или гидроксида кадмия. Это приводит к массопереносу активного вещества в теле электрода, который составляет к концу разряда ~ 0,04%.

Кафедра технологии электрохимических производств

Таким образом, массопереносы при катодном и анодном процессе имеют противоположное направление. В большей степени суммарный массоперенос обусловлен катодным процессом и при длительном циклировании это явление может привести к ухудшению работоспособности кадмиевого электрода.

ЛИТЕРАТУРА

- Львова Л.А., Форутанов А.В. Сб. Анодная защита металлов. М.: Машиностроение. 1964. С. 395; Lvova L.A., Forutanov A.V. Coll. Anodic protection of metals. M.: Mashinostroenie. 1964. P. 395 (in Russian).
- Грачёв Д.К., Львова Л.А., Покатова Г.М. Исследования в области химических источников тока. Саратов: изд-во Саратовского ун-та. 1970. С. 10-17; Grachev D.K., Lvova L.A., Pokatova G.M. Researches in the field of chemical current supplies. Saratov: Saratov State University. 1970. Р. 10-17 (in Russian).
- Объедков Ю.И., Львова Л.А. // Электрохимия. 1975. Т. 11. С. 143-146;
 Obyedkov Yu.I., Lvova L.A. // Electrochemistry. 1975.
- V. 11. Р. 143-146 (in Russian).
 Объедков Ю.И. Изучение катодного процесса в системе Cd/Cd(OH)₂/KOH. Дис... к.х.н. Саратов: Саратовский государственный ун-т им. Н.Г. Чернышевского. 1976. С. 166;

Obyedkov Yu.I. Study of cathodic process in the system of Cd/Cd(OH)₂/KOH. Candidate dissertation for chemical science. Saratov: Saratov State University by name N.G. Chernyshevsky. 1976. P. 166 (in Russian).

- Will F. G., Hess H. I. // J. Electrochem. Soc. 1973. V. 120. N 1. P. 1-11.
- Москвичев А.А., Гунько Ю.Л., Михаленко М.Г.// Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 1. С. 90-93.

Moskvichev A.A., Gunko Yu.L., Mikhalenko M.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 1. P. 90-93 (in Russian).

- Москвичев А.А., Козина О.Л., Гунько Ю.Л., Михаленко М.Г. // Электрохимия. 2009. Т. 45. С. 791-796; Moskvichev A.A., Kozina O.L., Gunko Yu.L., Mikhalenko M.G. // Electrochemistry. 2009. V. 45. P. 791-796 (in Russian).
- Москвичев А.А. Закономерности массопереноса в пористом кадмиевом электроде никель-кадмиевых аккумуляторов. Дис... к.т.н. Нижний Новгород: Нижегородский гос. технический ун-т им. Р.Е. Алексеева. 2008. С. 168; Moskvichev А.А. Regularities of mass transfer in porous cadmium electrode of cadmium-nickel accumulators. Candidate dissertation for technical science. Nizhny Novgorod: Nizhny Novgorod State Technical University by name R.E. Alexeev. 2008. P. 168 (in Russian).

Д.Л. Котова, До Тхи Лонг, Т.А. Крысанова, М.С. Болотова, С.Ю. Васильева

КИСЛОТНАЯ АКТИВАЦИЯ КЛИНОПТИЛОЛИТОВОГО ТУФА МЕСТОРОЖДЕНИЯ ПРИПОЛЯРНОГО УРАЛА ЮГРЫ

(Воронежский государственный университет) e-mail: kris_SL_TN@mail.ru, longdt83@mail.ru

Изучено изменение состава, структуры и сорбционных свойств клиноптилолитового туфа при активации его соляной кислотой (С_{HCl} = 0,5–5,0 М). Показано влияние концентрации кислоты на порядок извлечения катионов и величину параметра Si/Al. Установлено, что деалюминирование при активации 5,0 М HCl приводит к незначительному изменению кристалличности и частичной аморфизации цеолитовой фазы. Определено увеличение сорбционной способности активированного клиноптилолитового туфа к ионам аммония и метиленовому голубому. Выявлены изменения в закономерности адсорбции паров воды.

Ключевые слова: клиноптилолитовый туф, кислотная активация, декатионирование, деалюминирование, адсорбция

ВВЕДЕНИЕ

Клиноптилолитовый туф, обладающий пористой микроструктурой, высокими адсорбционными, ионообменными, молекулярно-ситовыми и каталитическими характеристиками, является особо ценным представителем цеолитовых туфов [1,2]. Известно [3,4], что кислотная активация клиноптилолитовых туфов приводит к растворению тетраэдрического алюминия в решетке, что сопровождается увеличением удельной поверхности, эффективного размера пор и каналов, изменением параметра Si/Al и природы функциональных групп. Особый интерес представляет использование модифицированных цеолитовых туфов в аффинной хроматографии белков [5], а также в качестве носителей биологически активных веществ [6]. В данной работе приведены результаты исследования физико-химических и сорбционных свойств клиноптилолитового туфа Люльинского месторождения, активированного соляной кислотой, который в настоящее время рекомендован к применению в качестве энтеросорбента «Кли-MOHT».

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

По данным рентгенофазового анализа исследуемый цеолитовый туф представляет собой многофазовую смесь, основной фазой которой является клиноптилолит (68%) [7]. Отношение Si/Al=3,9, что позволяет отнести его к высококремнистым и достаточно устойчивым к действию температуры и кислот природным сорбентам.

Кислотную активацию клиноптилолитового туфа проводили обработкой растворами 0,50;

1,0; 2,0; 3,0; 4,0 и 5,0 М соляной кислоты при 295±2 К. Предварительно определив влажность, 1,0 г (±0,0002 г) воздушно-сухого цеолитового туфа (фракция 0,02 – 0,06 мм) приводили в контакт с 100.0 мл раствора HCl и выдерживали при непрерывном перемешивании в течение 4 ч при заданной температуре. Согласно кинетическим экспериментальным данным, для всех концентраций соляной кислоты равновесие в системе достигается в течение 4 ч. Сорбент отделяли от раствора фильтрованием и отмывали дистиллированной водой до отсутствия в фильтрате хлорид-ионов. В растворе определяли количество вытесненных ионов Na⁺, K⁺ (методом пламенной фотометрии, S_r = 0,07); Ca²⁺, Mg²⁺, Al³⁺ и Fe³⁺ (методом комплексонометрии с ошибкой $\leq 0,2\%$).

Исследовано влияние кислотной активации на сорбционную способность клиноптилолитового туфа по отношению к ионам аммония, метиленовому голубому (МГ) и парам воды. Сорбцию ионов аммония и МГ осуществляли в статических условиях методом переменных концентраций; 0,10 г (± 0,0002 г) воздушно-сухого нативного и кислотноактивированного сорбента приводили в контакт с 200,0 мл раствора хлорида аммония (диапазон исследуемых концентраций 0,14 – 2,40 моль/л) или МГ (0,10-4,0 ммоль/л) и выдерживали при непрерывном перемешивании в течение 24 ч при температуре 295±2 К. Раствор отделяли от сорбента фильтрованием. Концентрацию иона аммония в фильтрате определяли с помощью ионоселективного электрода на иономере «Эксперт-001-1(0,1)» (точность ±0,005). В растворе также фиксировали содержание вытесненных ионов К⁺, Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} . Концентрацию МГ определяли на фотоколориметре КФК-2 при λ =590 нм (ошибка 3%). Количество поглощенных веществ рассчитывали по разности их концентраций в исходном и после контакта с сорбентом растворах.

Изучение закономерности взаимодействия воды с образцами клиноптилолитового туфа проводили методом изопиестирования в широком интервале относительных давлений водяного пара (активности воды *a*_w) от 0,110 до 0,990 при температуре 295±2 К (S_r=5,0·10⁻³). Рентгенофазовый анализ сорбента осуществляли на дифрактометре ДРОН 4-07 в автоматическом режиме с шаговым перемещением 0,1° со временем экспозиции в каждой точке 1 с на СоКа-излучении. ИК спектры регистрировали на ИК-спектрометре "Bruker Equinox 55" с Фурье-преобразованием в режиме диффузного отражения (DRIFT) в диапазоне волновых чисел 4000-400 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Ошибка метода составляла 1-3%. Интерпретацию спектров осуществляли, используя данные литературы [1,8]. Элементный анализ проводили на энергодисперсионной приставке INCA Energy -250 к сканирующему электронному микроскопу JSM-6380LV (ошибка 0,1 %).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В процессе кислотной активации клиноптилолитового туфа наблюдается декатионирование. Количество вытесненных в раствор обменных катионов калия, натрия, кальция и магния (таблица) существенно возрастает с увеличением концентрации активирующей кислоты от 0,50 до 3.0 М. Катионный состав в процессе обработки сорбента кислотой концентрацией ≤ 1,0 М имеет следующий ряд: Ca²⁺>Mg²⁺>Na⁺>K⁺. Изменение в порядке извлечения катионов (Mg²⁺>Ca²⁺>Na⁺>K⁺) с ростом концентрации кислоты позволяет сделать предположение о различии в доступности обменных мест для катионов в структурной матрице сорбента [9]. В меньшем количестве удаляется ион К⁺, что, по-видимому, является результатом расположения его в более труднодоступных местах кристаллической решетки сорбента, а также сравнительно большого размера [2]. Согласно данным элементного анализа полного удаления катионов при обработке цеолитового туфа кислотой не происходит. Кислотная активация приводит к вымыванию железа, которое, как предполагают авторы работы [4], может располагаться как в структуре цеолитового туфа, так и входить в состав вторичной фазы.

При обработке клиноптилолитового туфа кислотой одновременно с ионным обменом катионов на ион H_3O^+ происходит удаление части алюминия из каркаса сорбента. С ростом концен-

трации кислоты степень деалюминирования увеличивается, что отражается в изменении параметра Si/Al (таблица). В процессе извлечения алюминия из структуры сорбента уменьшается электроотрицательность каркаса, и образуются силанольные группы.

Таблица

Количество вытесненных катионов и изменение параметра Si/Al в процессе кислотной активации *Table.* Quantity of displaced cations and change of Si/Al parameter at the acidic activation

C_{HCl} ,	$Q_{Ca^{2+}},$	$Q_{Mg^{2+}},$	$Q_{\scriptscriptstyle Na^+},$	Q_{K^+} ,	$Q_{Fe^{3+}},$	$Q_{_{Al^{^{3+}}}},$	Si/Al
моль/л	ммоль/г	ммоль/г	ммоль/г	ммоль/г	ммоль/г	ммоль/г	
0,50	0,23	0,14	0,01	0,01	0,06	0,51	5,2
1,0	0,26	0,20	0,02	0,01	0,10	0,75	7,0
2,0	0,30	0,44	0,03	0,03	0,18	0,87	8,4
3,0	0,33	0,62	0,06	0,04	0,23	0,95	9,4
4,0	0,36	0,69	0,10	0,07	0,30	1,01	10,5
5,0	0,37	0,70	0,10	0,08	0,32	1,01	10,5

Анализ ИК спектров показал изменения в структуре клиноптилолитового туфа после активации кислотой. Для исходного сорбента характерны полосы поглощения при 1101, 1041, 782 см⁻¹, отвечающие колебаниям связей Si – O(Al) и Al – O(Si) в тетраэдрах, объединенных в алюмокремнекислородный каркас. Основные изменения в спектре наблюдаются в смещении максимумов полос поглощения, чувствительных к изменению отношения Si/Al, в высокочастотную область спектра (782 \rightarrow 787, 790; 1041 \rightarrow 1072, 1080 и 1101 \rightarrow 1130, 1138 см⁻¹, соответственно, для обработанных 4,0 M и 5,0 M HCl) [1, 2, 4, 8, 10].

Образование силанольных групп при обработке сорбента кислотой отмечается на ИК спектре появлением полосы поглощения при 930 см⁻¹, характерной для колебаний связи Si–O, принадлежащей Si–OH-группам, связанным между собой водородными связями ("hydroxyl nest" – гидроксильное гнездо) [4,11]. Интенсивность максимума усиливается с ростом концентрации соляной кислоты, что говорит о влиянии силы активатора на степень деалюминирования. Проявляется интенсивная полоса поглощения при 3754 см⁻¹, отвечающая колебаниям O–H связи в изолированных силанольных группах Si–OH. Колебания этой связи в водородно-связанных силанольных группах отмечаются при 3440 см⁻¹ [12].

Незначительные сдвиги пика при 564 см⁻¹, характеризующего колебания цепочек алюмокремнекислородных тетраэдров, без изменения интенсивности полос, указывают на сохранение степени кристалличности образцов при активации кислотой с концентрацией менее 5,0 моль/л. Аналогичный результат получен авторами работы [4] при исследовании влияния условий обработки соляной кислотой клиноптилолитового туфа месторождения Bigadic (Турция, содержание клиноптилолита – 84%). Согласно данным ИК-спектрального и рентгенофазового анализа для сорбента, обработанного 5,0 M HCl, кристалличность изменяется незначительно, наблюдается частичная аморфизация структуры.

Установлено влияние кислотной обработки на сорбционные свойства клиноптилолитового туфа. Активация сорбента 4,0 М кислотой увеличивает его сорбционную емкость по ионам аммония от 1,90 до 2,42 ммоль/г. Порядок селективного обмена катионов на ионы аммония для нативного сорбента совпадает с рядом катионов, вытесненных соляной кислотой с концентрацией ≤1,0 М.



Рис. 1. Изотермы сорбции метиленового голубого на нативном (1) и активированном 1.0 М HCl (2); 4.0 М HCl (3); 5.0 М HCl (4) клиноптилолитовых образцах

Fig. 1. Methylene blue sorption isotherms on native (1) and on the samples of acid-activated clinoptilolite tuff: 1.0 M HCl (2); 4.0 M HCl (3); 5.0 M HCl (4)

Изотермы адсорбции МГ на клиноптилолитовом туфе имеют S-образный вид, что предполагает полимолекулярный характер сорбции и свидетельствует об изменении механизма адсорбционного закрепления красителя (рис. 1). Значения сорбционной емкости и удельной поверхности для нативного цеолитового туфа, рассчитанные по Лэнгмюровскому участку изотермы, соответственно, составляют 0,37 ммоль/г и 127 см²/г. Адсорбционная активность клиноптилолитового туфа по отношению к веществам, молекулы которых обладают способностью образовывать ассоциаты, определяется размерами удельной поверхности, пор и каналов. Подтверждением адсорбционного закрепления красителя в виде ассоциатов служит возрастание величины максимальной равновесной адсорбции МГ по мере роста концентрации активирующей кислоты. Для сорбента, активированного 5,0 М HCl, значения максимальной сорбционной емкости и удельной поверхности, рассчитанных по МГ, составляют соответственно 0,46 ммоль/г и 158 см²/г.

Изучены закономерности взаимодействия нативного и кислотноактивированного клиноптилолитового туфа с молекулами воды в широком интервале ее активности (рис. 2). Экспериментально установлено, что для активированного образца в интервале $a_w = 0,110 - 0,330$ наблюдается дегидратация, которая усиливается с ростом концентрации активатора. В области средней активности воды адсорбционная способность активированного сорбента ниже, чем нативного. Известно [13], что молекулы воды и катионы занимают вполне определенное место в каркасе клиноптилолитового туфа. Для нативного сорбента характерно сильное специфическое взаимодействие катионных центров с молекулами воды. Изменения в адсорбционных свойствах являются результатом удаления катионов из матрицы сорбента и изменения химической природы активных центров.



Рис. 2. Изотермы поглощения паров воды на нативном (1) и активированном 0.50 M HCl (2); 2.0 M HCl (3); 3.0 M HCl (4); 4.0 M HCl (5); 5.0 M HCl (6) клиноптилолитовых образцах Fig. 2. Water adsorption isotherms on native (1) and on acidactivated clinoptilolite tuff: 0.50 M HCl (2); 2.0 M HCl (3); 3.0 M HCl (4); 4.0 M HCl (5); 5.0 M HCl (6)

При $a_w > 0,771$ для активированных образцов изотерма характеризуется более крутым подъемом. Адсорбционная способность клиноптилолитового туфа в этом интервале активности паров воды увеличивается с ростом параметра Si/Al, то есть степенью деалюминирования. Таким образом, обмен сбалансированных катионов на H_3O^+ и деалюминирование приводят к уменьшению координационно связанной и увеличению слабо связанной воды за счет разработки микрополостей и сообщающихся между собой внутри каркаса каналов, свободных от обменных катионов. Аналогичный результат получен авторами работ [4,14] при исследовании влияния кислотной активации на состояние воды в структуре клиноптилолитового туфа методами дифференциально термического и термогравиметрического анализов.

Влияние кислотной активации на количество и состояние воды в цеолитовом туфе отражается на ИК спектре в области деформационных (1690 – 1550 см⁻¹) и валентных колебаний (3700 – 2900 см⁻¹) воды. Широкая неперекрывающаяся полоса в области валентных колебаний H₂O наблюдается в спектрах как нативного, так и активированных образцов, что может быть обусловлено присутствием большого числа молекул воды в полостях с разнообразными силами взаимодействия и различной взаимной ориентацией [14]. Удаление молекул воды, участвующих в гидратации катионов и образующих водородные связи с атомом кислорода в каркасе сорбента, проявляется в vменьшении интенсивности полос поглошения при 1625 см⁻¹ и в области 3620 – 3550 см⁻¹. В частности, снижение максимума при 3604 см⁻¹, характеризующего валентное колебание ОН-групп, связанных с Са²⁺, обусловлено извлечением катионов кальция [15]. С ростом концентрации активирующей кислоты наблюдается увеличение интенсивности широкой полосы в области 3550 – 2900 см⁻¹ и смещение в низкочастотную область спектра, что связано не только с появлением и увеличением количества силанольных групп в структурной матрице, но и с возрастанием количества воды, заполняющей поры сорбента.

Изучено влияние температуры на структуру активированного клиноптилолитового туфа. Для сорбента, выдержанного при T=423 К, характерно снижение интенсивности полосы при 930 см⁻¹. Термостатирование клиноптилолитового туфа при T=523 К приводит к исчезновению этой полосы, что обусловлено дегидратацией водородосвязанных силанольных групп, две из которых должны быть вовлечены в образование одной молекулы воды (одна будет дегидросилированной (- OH), а другая – депротонированной (- H⁺)) [11]. Дегидратация силанольных групп также проявляется в смещении полос поглощения колебаний тетраэдрических связей Si–O в низкочастотную область спектра.

Выделение воды при нагревании отражается также в исчезновении пика при 3754 см⁻¹, ха-

рактеризующего колебания связи свободных О–Н групп. Отмечено уменьшение интенсивности полос поглощения в областях 1690 – 1550 и 3550 – 2900 см⁻¹, отвечающих деформационным и валентным колебаниям слабо связанных молекул воды [16].

выводы

В данной работе представлены результаты исследования влияния кислотной активации на физико-химические и сорбционные свойства природного клиноптилолитового туфа. Установлено, что в процессе кислотной активации происходит вынос обменных катионов и деалюминирование, в результате чего увеличивается параметр Si/Al от 3,9 до 10,5. При этом не наблюдается полного удаления обменных катионов и сохраняется кристалличность сорбента. Показано, что кислотная активация клиноптилолитового туфа проявляется в увеличении его сорбционной способности по ионам аммония, метиленовому голубому и по парам воды в области высокой ее активности. Отмечено перераспределение молекул воды в структуре сорбента при активации кислотой.

ЛИТЕРАТУРА

 Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир. 1976. 760 с.;
 Вис. I. D. Z., I'с., в с. I. с. M. М. 1076. 760 с.;

Breck D. Zeolite molecular sieves. M.: Mir. 1976. 760 p. (in Russian).

 Клиноптилолит. Труды симпозиума по вопросам иссследования и применения клиноптилолита. Тбилиси. 2-4 ноября 1974. / Под. ред. Г.В. Цивишвили, Т.Г. Андроникашвили, А.Ю. Крупенникова. Изд-во "Мецниереба". 1977. 244 с.;

Clinoptilolite. Proceedings of the Symposium on investigation and application of clinoptilolite. Tbilisi. 2-4 November 1974. Ed. G.V. Tsivishvili, T.G. Andronikashvili, A.Yu. Krupenikova. Metsniereba. 1977. 244 p. (in Russian).

- 3. **Beyer H.K.** // Molecular Sieves Science and Technology. 2002. V. 3. P. 203-255.
- Garcia-Basabe Y., Rodriguez-Iznaga I., Menorval M., Llewellyn P., Maurin G., Lewis D. W., Binions R., Autie M., Ruiz-Salvado A. R. // Microporous and Mesoporous Materials. 2010. V. 135. P. 187-196.
- Sakaguchi K., Matsui M., Mizukami F. // Applied Microbiology and Biotechnology. 1979. V. 6. N 3. P. 306-311.
- 6. Munsch S., Hartmann M., Ernst S. // Chem Commun (Camb). 2001. V. 19. P. 1978.
- Черенкова Ю.А., Котова Д.Л., Крысанова Т.А., До Тхи Лонг, Альтова Е.П., Братусь Е.А., Бекетов Б.Н. // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2006. Т. 6. Вып. 6. Ч. 4. С.1455 – 1459;
 Cherenkova Yu.A., Kotova D.L., Krysanova T.A., Do Thi

Long, Altova E.P., Bratus E.A., Beketov B.N. // Sorb. i Khromatograf. Protsessy. 2006. V. 6. N 6. Part 4. P.1455 – 1459 (in Russian).

8. **Цицишвили Г.В.** Природные цеолиты. М.: Химия. 1985. 224 с.;

Tsitsishvili G.V. Natural zeolites. M.: Khimiya. 1985. 224 p. (in Russian).

- Rozic M., Rozic M., Cerjan-Stefanovic S., Kurajica S., Rozmaric Maeefat M., Margeta K., Farkas A. // Journal of Colloid and Interface Science. 2005. V.284. P. 48-56
- Radosavljevic-Mihajlovic A., Dondur V., Dakovic A., Lemic J., Tomasovic-Canovic M. // J. Serb. Chem.Soc. 2004. V.69. N 4. P. 273-281.
- 11. Sokol A. A., Catlow C. R. A., Garces J.M., Kuperman A. // J. Phys.: Condens. Matter. 2004. V.16. P. 2781-2794.
- 12. Roberge D.M., Hausmann H., Holderichet W.F. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. P. 3128-3135.

Кафедра аналитической химии

- Koyama K. Takeuchi Y. // Z. Kristallogr. 1977. V. 145. P.216–239.
- 14. Alver E.B., Sakizci M., Yorukogullari E. // J. Therm. Anal. Calorim. 2010. V. 100. P. 19-26.
- 15. **Тарасевич Ю.Л.** // Укр. хим. журн. 1968. Т. 34. Вып.5. С. 439;

Tarasevich Yu.L. // Ukr. Khim. Zhurn. 1968. T. 34. V. 5. P. 439 (in Russian).

16. Joshi M.S., Joshi V.V., Choudhari A.L., Kasture M.W. // Materials Chemistry and Physics. 1997. V. 48. P. 160-163.

УДК 547.057-7/.8

Е.М. Волков, В.Ю. Орлов, Т.Н. Орлова, А.С. Люткин, А.Д. Котов, Н.В. Дворецкий

ВЛИЯНИЕ ОКСИДА ЖЕЛЕЗА (III) НА ПРОТЕКАНИЕ ПРОЦЕССА СИНТЕЗА ДИФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ В ПРИСУТСТВИИ КАРБОНАТА КАЛИЯ

(Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова, Ярославский государственный технический университет) e-mail: volkov-asp@mail.ru

Исследован процесс образования дифениловых эфиров при взаимодействии нитрохлорбензолов с феноксид-анионами с учетом влияния добавок оксида железа(III). Рассмотрено влияние генезиса гематита на скорость протекания реакции. На основании полученных данных сделано предположение о природе воздействия добавок на протекание исследуемого процесса.

Ключевые слова: ароматическое нуклеофильное замещение, генезис гематита, дифениловый эфир, феноксид-анион, оксид железа (III)

Синтез ариловых эфиров – реактивов многоцелевого назначения - обычно осуществляют реакцией нитрогалогенбензолов с феноксиданионами, которая протекает по механизму нуклеофильного ароматического замещения (S_NAr).



Технологически процесс синтеза осуществляют по одному из двух вариантов. При первом подходе феноксиды предварительно готовят из соответствующих фенолов взаимодействием с депротонирующими агентами, а затем, в рамках отдельной стадии, вводят в реакционную систему.

Во втором варианте получение феноксидов не выделяют в отдельную технологическую операцию, а проводят синтез ариловых эфиров, получая феноксиды in situ [1-5]. Обычно депротонирующими агентами в этом случае служат карбонаты щелочных металлов [4-8]. Необходимо отметить, что карбонат калия практически не растворим в апротонных диполярных растворителях (ДМФА, ДМАА, ДМСО и др.), в которых обычно проводят синтез ариловых эфиров, и образуемая им гетерофаза оказывает существенное влияние на скорость и полноту протекания реакции нуклеофильного замещения [9, 10].

Для интенсификации реакции синтеза диариловых эфиров (при генерации феноксида in situ) применяются самые различные подходы. В первую очередь, это физические методы – повышение интенсивности перемешивания, варьирование размера частиц твердой фазы [10]. Имеются примеры применения различных каталитических систем [11]. Авторами [12-13] было изучено влияние соединений железа в реакциях нуклеофильного замещения с участием *N*-нуклеофилов. Нами для исследования нуклеофильного ароматического замещения традиционных нуклеофугов (галогенов) *O*-нуклеофилами в качестве модельной была выбрана реакция 4-хлорнитробензола с фенолятом (формируемым in sity при взаимодействии фенола с карбонатом калия) и протекающая, соответственно, в присутствии твердой фазы (карбонат калия).



Взаимодействие 4-хлорнитробензола с О-нуклеофилами проводили в колбе, снабженной мешалкой, обратным холодильником, термометром. Загружали карбонат калия, оксид железа, фенол и 4-нитрохлорбензол, добавляли 25 мл N,N-диметилформамида и перемешивали при температуре 130°С. Соотношение реагентов (мольное) 4-хлорнитробензол : фенол : K_2CO_3 : Fe_2O_3 = =1 : 1 : 1,2 : 0,015.

Хроматографический анализ проб проводили на приборе «Кристаллюкс-4000М» с пламенным ионизационным детектором и хроматографической колонкой длиной 25 метров, где в качестве неподвижной фазы использовался Se-54 (поли(диметил-94%)(дифенил-5%)(дивинил-

1%)силоксан). Температура испарителя 200°С, температура колонки 200°С, температура детектора 250°С. Контроль осуществляли по процентному содержанию исходного 4-нитробензола и конечного продукта.

В качестве железосодержащей твердофазной добавки был использован гематит – оксид железа (III). Установлено, что введение последнего в количестве 0,015 моль существенно ускоряет процесс образования 4-нитродифенилоксида (рис. 1, кр. 1, 2). В связи с тем, что протекание процесса в значительной степени определяется локализацией реакционной зоны на поверхности раздела фаз реагентов и продуктов, важнейшее значение приобретает генезис твердофазных образцов. Последний определяет характер поверхности и, соответственно, локализацию активных центров. В таблице представлены некоторые характеристики и генезис образцов Fe₂O₃.

Таблица Характеристики и генезис образцов Fe₂O₃ *Table*. Characteristics and genesis of Fe₂O₃ samples

№ образца	Генезис	Характеристики
1	получен из FeSO ₄	$S_{yg} = 4,5 \text{ m}^2/\Gamma$
2	получен из Fe(OH) ₂	$S_{\rm yg} = 20,3 {\rm m}^2/{\rm \Gamma}$
3	получен из соли Мора	$S_{\rm yg} = 10,5 {\rm m}^2/{\rm \Gamma}$
4	получен из FeCO ₃	$S_{yg} = 7,8 \text{ m}^2/\Gamma$

Проведенные опыты с добавкой различных образцов гематита в реакционную систему *пара*-нитрохлорбензол – фенол – карбонат калия – ДМФА, показали, что внесение указанного твердофазного компонента ускоряет протекание процесса в различной степени. Наибольшее влияние на изучаемый процесс оказывает оксид железа (III), полученный из сульфата железа и прошедший дополнительную механическую обработку, поэтому дальнейшие исследования проводились именно с ним (рис. 1).



Рис. 1. Зависимость выхода конечного 4-нитродифенилоксида от времени протекания реакции при добавлении образцов гематита, имеющих различный генезис (мольное соотношение реагентов 4-хлорнитробензол : фенол : K₂CO₃ :

: $Fe_2O_3 = 1 : 1 : 1.2 : 0.015$. T = 125-130 °C) Fig. 1. The dependence of final 4-nitroclorinebenzene yield on the reaction time at the addition of hematite samples having different genesis (molar ratio of reactants 4-nitroclorinebenzene : phenol : : $K_2CO_3 : Fe_2O_3 = 1 : 1 : 1.2 : 0.015$. T = 125-130 °C)

Нами было сделано предположение, что оксид железа производит активацию карбоната калия, что увеличивает его эффективность в процессе формирования феноксида за счет образования лабильных железосодержащих частиц на поверхности твердой фазы. Однако было установлено, что предварительное внесение в реактор карбоната калия с оксидом железа и перемешивание при T = 125-130°C в течение 1 часа до введения органических реагентов нивелирует эффект присутствия гематита (кривая накопления продукта полностью соответствует кр. 1 на рис. 1).

Для понимания сути происходящих процессов необходимо рассмотрение роли карбонатов щелочных металлов при синтезе дифенилоксидов. На вопрос, как происходит это взаимодействие с участием карбонатов, имеется несколько точек зрения.

Достаточно распространенная [14] схема образования заряженного нуклеофила in situ включает последовательную реализацию трех стадий: адсорбцию фенола на поверхности депротонирующего агента (1-я стадия), перенос протона от первого ко второму, приводящий к образованию соли нуклеофила, адсорбированной на твердой поверхности (2-я стадия), десорбцию соли в раствор (3-я стадия). Далее феноксиды щелочных металлов реагируют с субстратом в гомогенных условиях.

Авторы работ [9, 15-16] считают, что процесс депротонирования осуществляется последовательно в несколько стадий путем хемосорбции фенола на твердой поверхности K_2CO_3 с последующим образованием 6-центрового реакционного комплекса молекулы K_2CO_3 с молекулой фенола. Реакционный комплекс, а не феноксид, выступает в качестве реагента нуклеофильного замещения. Он, не выходя в раствор, взаимодействует с субстратом с образованием хелатного комплекса, который далее распадается с последующей десорбцией продуктов реакции в раствор.

Другая точка зрения на взаимодействие фенолов с карбонатом калия, высказанная в работах [17-19], заключается в том, что фенол вначале хемосорбируется на твердой поверхности карбоната калия, а затем необратимо десорбируется в раствор вместе с молекулой K_2CO_3 в виде комплексов. Взаимодействие с субстратом в этом случае происходит в растворе с участием комплекса.

Несмотря на различие в объяснениях, главное в чем сходятся авторы, это то, что ключевая стадия процесса протекает на границе раздела фаз.

Исследования реакционной массы методами электронной спектроскопии и потенциометрического титрования показали отсутствие в растворе как соединений железа, так и фенолята. Это позволяет предположить, что ключевые процессы, включая взаимодействие с субстратом, протекают на поверхности карбоната калия.

Предварительное объяснение наблюдаемого эффекта может быть следующим. Оксид железа выполняет вспомогательную роль, выступая в качестве промотора действия поташа. Этот эффект может заключаться в ионизирующем воздействии на кристаллическую решетку поташа в местах контакта фаз или за счет противодиффузии ионов калия и железа в приповерхностные слои решетки гематита и поташа соответственно. Предположительно это воздействие приводит к ослаблению связей К-О и Fe-O в кристаллических фазах. При этом эффект проявляется за счет образования лабильных, короткоживущих интермедиатов. Вероятнее всего, они представляют собой кластеры, состоящие из атомов железа, кислорода и калия. Подобные каталитически активные системы, взаимодействующие с электронной системой бензойного ядра, описаны в работах [20, 21] (рис. 2).



Рис. 2. Каталитически активный кластер, состоящий из атомов железа, кислорода и калия Fig. 2. Catalytically active cluster consisting of iron, oxygen and potassium atoms

Вероятность реализации такого кластера, то есть концентрация активных центров на поверхности твердой фазы, определяется рядом факторов. К ним можно отнести степень гомогенизации смеси карбоната калия с гематитом, зависящую не только от дисперсности компонентов, но и от адгезионных свойств гематита, которые в свою очередь определяются электрофизическими свойствами его поверхности. Это служит объяснением неодинакового промотирующего эффекта использованных образцов гематита, полученных разными способами в неравновесных условиях.

Таким образом, можно сделать предположение, что активирующее действие оказывают соответствующие центры на поверхности, предположительно связанные с особенностями (в том числе и дефектами) структуры поверхности. Соответственно, влияние генезиса гематита объясняется характером и количеством дефектов его кристаллической решетки в различных образцах, определяющих его активность в процессах взаимодействия с карбонатом и формирования активных центров взаимодействия с фенолом.

Работа выполнена в рамках проекта по госконтракту П841.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Whito D.M., Takekoshi T., Williams F.J. // J. Polym. Sci. 1981. V.19. N 7. P. 1635.
- 2. Radlmann E., Schmidt W., Nischk G.E. // J. Makromol. Chem. 1969. V.130. P. 45.
- 3. Heath D.R., Takekoshi T. Patent № 3879428 USA. 1976.
- 4. Heath D.R., Wirth J.G. Patent № 3869499 USA. 1975.
- 5. Heath D.R., Wirth J.G. Patent № 3763210 USA. 1974.
- 6. Williams F.J. Patent № 4017511 USA. 1978.
- 7. Relles H.M., Johnson D.S. Patent № 4054577 USA. 1978.
- 8. Johnson D.S., Relles H.M. Patent № 4020069 USA. 1978.
- Канинский П.С., Абрамов И.Г., Ясинский О.А. // ЖОрХ. 1992. № 28. С.1232;
 Kaninskiy P.S., Abramov I.G., Yasinskiy О.А. //
 - Zhurn.Org. Khimii. 1992. N 28. P.1232 (in Russian).
- Мильто В.И., Орлов В.Ю., Соколов А.В., Миронов Г.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 1. С. 95;
 Milto V.I., Orlov V.Yu., Sokolov A.V., Mironov G.S. // Изу. Уускь Церара. Zavad. Khim. Khim. Takhaol. V. 48.

Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. V. 48. N 1. P. 95 (in Russian). 11. Копейкин В.В., Миронов Г.С., Орлов В.Ю. А.С.

- №1735274 // Б.И. 1992. N 19; **Kopeiykin V.V., Mironov G.S., Orlov V.Yu.** I.C. №1735274 // B.I. 1992. N 19 (in Russian).
- Thomas Ruhland. Kia S. Bang. Kim Andersen // J. Org. Chem. 2002. N 67. P. 5257-5268.
- J. Peter Storm. Carl-Magnus Andersson // J. Org. Chem. 2000. N 65. P. 5264-5274.
- 14. Landini D., Penso M. // J. Org. Chem. 1991. N. 56. P. 421.

Кафедра органической и биологической химии

- Абрамов И.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1997. Т. 40. Вып. 2. С. 31-33;
 Abramov I.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1997. V. 40. N 2. P. 31-33 (in Russian).
- Абрамов И.Г., Плахтинский В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. Вып. 1. С. 3-12;
 Abramov I.G., Plakhtinskiy V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2002. V. 45. N 1. P. 3-12 (in Russian).
- Vlasov V.M., Khalfina I.A. Book of Abst. of Conf. "Reaction mechanisms and Oganic Intermediates". S-Peterburg. 2001. P. 61.
- Халфина И.А., Власов В.М. // ЖОрХ. 2002. Т. 38. № 1. С. 56;

Khalfina I.A., Vlasov V.M. // Zhurn.Org.Khimii. 2002. V. 38. N 1. P. 56 (in Russian).

- Халфина И.А., Береговая И.В., Власов В.М. // ЖОрХ. 2003. Т 39. № 8. С. 1175;
 Khalfina I.A., Beregovaya I.V., Vlasov V.M. // Zhurn..Org. Khimii. 2003. V. 39. N 8. P. 1175 (in Russian).
- Лай Ву-Янг, Бай Шен-Гу // Сямэнь дасюэ сюэбао. Цзыжань кэсюбань. 1984. Т. 23. № 3. С. 349-358; Lai Vu-Yang, Bai Shen-Gu // Syamen dasyue syuebao. Czyzhan kesyuban. 1984. V. 23. N 3. P. 349-358 (in Chinese).
- Лай Ву-Янг, Бай Шен-Гу // Цуйхуа сюэбао (J. Catal.). 1986. Т. 7. № 2. С. 147-153; Lai Vu-Yang, Bai Shen-Gu // Cuihua syuebao.(J. Catal.). 1986. V. 7. N 2. P. 147-153 (in Chinese).

УДК 661.74

Ю.А. Дружинина, И.Л. Глазко, С.В. Леванова

ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ОТХОДОВ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА

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

Получены сложные эфиры дикарбоновых кислот C₄-C₆ из кубового продукта производства капролактама. Определены их физико-химические характеристики; показано, что они могут найти применение в качестве пластифицирующих агентов.

Ключевые слова: адипиновая кислота, дикарбоновые кислоты, эфиры, этерификация

ВВЕДЕНИЕ

В наших предыдущих работах [1-3] описан способ переработки кубовых продуктов производства капролактама, содержащих более 70% капролактама, в карбоновые кислоты C₄-C₆. При окислении 30%-м раствором пероксида водорода при 90-98°С и конверсии капролактама более 90% получаются кислоты (% масс.): дикарбоновые (C₄-C₆) – 29-32, товарная адипиновая – 43-45, ε -аминокапроновая – 5.

Адипиновую кислоту из окислительной массы выделяли концентрированной серной кислотой:



Полученный продукт (адипиновая кислота) с температурой плавления 152-153°С без дополнительной очистки соответствует качеству импортного аналога (Германия ГГЛ 6964).

В оксидате остается смесь дикарбоновых кислот C_4 - C_6 , ε -аминокапроновая кислота и сульфат аммония. Наш опыт показывает, что выделить индивидуальные карбоновые кислоты из такой сложной смеси практически невозможно. Кроме того, в настоящее время довольно успешно в промышленности используются смесевые сложно-эфирные пластификаторы; они не токсичны, имеют высокую температуру вспышки, хорошо сочетаются с большинством полимеров, обеспечивают высокую водо- и морозостойкость, стабильность свойств полимеров [4 - 6].

Цель работы – получение смеси сложных эфиров дикарбоновых кислот C₄-C₆, определение их физико-химических свойств и пластифицирующей способности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объект исследования: реакционная масса, полученная окислением кубового продукта дистилляции капролактама после выделения из нее товарной адипиновой кислоты следующего состава: дикарбоновые кислоты C_4 - C_6 (29-32%), ε -аминокапроновая кислота (5%) и сульфат аммония (22-23%).

Для получения сложных эфиров дикарбоновых кислот проводили этерификацию алифатическими спиртами: метанол (для хромато-массспектрометрического анализа) или гептанол (при наработке лабораторных образцов). Этерификацию проводили по следующей методике: отфильтрованный подкисленный раствор вместе с промывными водами после выделения адипиновой кислоты упаривали в вакууме, добавляли 4кратный мольный избыток спирта. Реакцию проводили в присутствии серной кислоты в интервале температур 80 – 150°С в течение 2 - 4 часов:

RCOOH + R'OH \implies RCOOR' + H₂O, (2) где R и R' - C_nH_{2n+1}.

После прекращения выделения воды реакционную массу охлаждали и отфильтровывали выпавший сульфат аммония. Отфильтрованный раствор нейтрализовывали для удаления серной кислоты, тщательно промывали и осушали.

При этерификации є-аминокапроновая кислота образует гидросульфат эфира, растворимый в воде; она теряется с кислыми водами при промывке.



После отмывки из реакционной массы отгоняли легкие компоненты и избыточный спирт: метанол – при 20 мм рт. ст. до 30-35°С; *н*-гептанол - при 7 мм рт. ст. до 180°С. Оставшийся в колбе целевой продукт – масса темно-коричневого цвета, представляла собой смесь гептиловых эфиров дикарбоновых кислот.







Конверсия смеси карбоновых кислот была почти количественной. Селективность процесса составила 73%.

Анализ и идентификацию исходных кислот и полученных продуктов проводили хроматомасс-спектрометрическим анализом. Предварительно кислоты, содержащиеся в исходной смеси, переводили в эфиры.

По имеющимся масс-спектрам спектральной базы данных NIST [7] были идентифицированы следующие соединения (рис. 1): диметиловый эфир янтарной кислоты (время выхода 3,12 мин), диметиловый эфир глутаровой кислоты (3,89 мин), диметиловый эфир адипиновой кислоты (4,67 мин).

В реакционной массе присутствует также ε-аминокапроновая кислота; предположили, что пик с временем выхода 4 мин, масс-спектр которого приведен на рис. 2, соответствует метиловому эфиру ε-аминокапроновой кислоты.

Так как в спектральной базе данных NIST отсутствуют масс-спектры по эфирам є-аминокапроновой кислоты, опираясь на фрагментацию протонированного молекулярного иона от электронного удара с помощью литературных данных [8], была подтверждена структура данного соединения:



Рис. 2. Масс-спектр пика с временем выхода 4.0 мин, m/z = 160Fig. 2. Mass spectrum of the peak with retention time of 4.0 min, m/z = 160

Идентификацию гептиловых эфиров карбоновых кислот в этерифицированной смеси проводили по временам удерживания соответствующих компонентов в условиях ГЖХ анализа, полученных на основе чистых веществ по стандартным методикам. Количество сложных эфиров в реакционной массе определяли хроматографически методом внутренней нормализации. На рис. 3 приведена хроматограмма полученных продуктов.



Рис. 3. Хроматограмма гептиловых эфиров дикарбоновых кислот

Fig. 3. The chromatogram of dicarboxylic acids heptyl esters

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для полученных опытных образцов сложных эфиров дикарбоновых кислот C_4 - C_6 определены их физико-химические характеристики, которые сравнивали с нормативными показателями пластификаторов, используемых в промышленности (табл.).

Физико-химические свойства смеси сложных эфиров дикарбоновых кислот, полученных в работе, сравнимы со свойствами промышленных пластификаторов, используемых в нефтехимии, а по температуре вспышки и классу опасности исследуемая смесь превосходит ЭДОС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования дают возможность рекомендовать способ, позволяющий на основе кубового продукта дистилляции капролактама, кроме товарной адипиновой кислоты получать сложные эфиры дикарбоновых кислот, которые могут быть использованы в качестве пластифицирующего агента в нефтехимической промышленности.

Таблица

Физико-химические характеристики полученной смеси сложных эфиров дикарбоновых кислот и пластификаторов. используемых в промышленности *Table*. Physical-chemical properties of the dicarboxylic acid esters mixture and plasticizers using in industry

Наименование показателя	ДОА (диоктил- адипинат) ГОСТ 8728-77	ЭДОС Первый сорт ТУ 2493- 13004749	Смесь слож- ных эфиров дикарбоновых кислот, полу- ченных в ра- боте
Температура вспышки в откры- том тигле, °С, не ниже	190	150	187
Массовая доля летучих веществ, % масс.	0,07	0,25	0,22
Кислотное число, мл КОН/г	0,01	0,1	<1,0
Класс опасности	4	3	4

Данная работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» (2009-2013 гг.) НК-58П, ГК П 206 и при поддержке программы «Умник – 2011».

ЛИТЕРАТУРА

- Дружинина Ю.А., Глазко И.Л., Леванова С.В. // Экология и промышленность России. 2008. Ноябрь. С. 7-9; Druzhinina Yu.A., Glazko I.L., Levanova S.V. // Ekologiya i promyshlennost Rossii. 2008. November. Р. 7-9 (in Russian).
- Дружинина Ю.А., Глазко И.Л., Леванова С.В. // Нефтехимия. 2009. Т. 49. № 5. С. 436-440; Druzhinina Yu.A., Glazko I.L., Levanova S.V. // Neftekhimiya. 2009. V. 49. N 5. P. 436-440 (in Russian).
- Глазко И.Л., Дружинина Ю.А., Леванова С.В., Соколов А.Б. Патент РФ № 2366645. 2009;
 Glazko I.L., Druzhinina Yu.A., Levanova S.V., Sokolov A.B. Patent RF № 2366645. 2009 (in Russian).
- Барштейн Р.С., Кириллович В.И., Носовский Ю.Е. Пластификаторы для полимеров. М.: Химия. 1982. 200 с.; Barshteiyn R.S., Kirillovich V.I., Nosovsky Yu.Ye. Plasticizers for polymers. M.: Khimiya. 1982. 200 p. (in Russian).
- 5. Леванова. С.В., Герасименко В.И., Глазко И.Л., Соколов А.Б., Сумарченкова И.А., Канаев А.В. // Российский химический журнал. 2006. Т. L. № 3. С. 37-42; Levanova S.V., Gerasimenko V.I., Glazko I.L., Sokolov A.B., Sumarchenkova I.A., Kanaev A.V. // Rossiyskiy Khimicheskiy Zhurnal. 2006. V. L. N 3. P. 37-42 (in Russian).
- Гурьянова О.П., Глазко И.Л., Леванова С.В., Киргизова И.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 10. С. 26-28; Guryanova O.P., Glazko I.L., Levanova S.V., Kirgizova
 - **I.N.** // Izv. Vvssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 10. P. 26-28 (in Russian).
- 7. http://webbook.nist.gov.
- Лебедев А.Т. Масс-спектрометрия в органической химии. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2003. 493 с.; Lebedev A.T. Mass spectrometry in organic chemistry. M.: BINOM. Laboratoriya znaniy. 2003. 493 p. (in Russian).

Кафедра технологии органического и нефтехимического синтеза
В.А. Аверьянов, Н.Т. Севостьянова, С.А. Баташев

АКТИВНОСТЬ И КИНЕТИЧЕСКИЙ АСПЕКТ ВЛИЯНИЯ ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА РЕАКЦИЮ ГИДРОКАРБОМЕТОКСИЛИРОВАНИЯ ЦИКЛОГЕКСЕНА

(Тульский государственный педагогический университет им. Л.Н. Толстого) e-mail: piligrim.tula.ru@gmail.com

Изучено влияние Pd-содержащих катализаторов Pd(PPh₃)₂Cl₂, PdCl₂ и (AcO)₂Pd, промотированных PPh₃ и п-толуолсульфокислотой, на скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена. Установлены первый порядок реакции по (AcO)₂Pd, дробный – по Pd(PPh₃)₂Cl₂ и экстремальная зависимость скорости от [PdCl₂]. Показано, что (AcO)₂Pd в 6-7 раз активнее Pd(PPh₃)₂Cl₂ и PdCl₂. Различия в поведении предшественников интерпретированы гидридным механизмом. Показано, что наличие слабокоординированных анионов в предшественнике обусловливает по нему первый порядок и высокие скорости реакции, тогда как сильнокоординированные анионы – дробный порядок и низкие скорости.

Ключевые слова: гидрокарбометоксилирование, циклогексен, метилциклогексанкарбоксилат, палладийфосфиновый комплекс, кинетическое уравнение

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее перспективными катализаторами реакции гидрокарбалкоксилирования алкенов являются комплексы палладия, промотированные свободными фосфинами и сильными протонными кислотами [1-8]. Важным критерием эффективности подобных каталитических систем является их удельная активность. Однако имеющиеся данные по этому показателю трудно сопоставимы, поскольку определены в различных условиях. В этой связи в настоящей работе предпринята попытка сравнительного исследования влияния концентрации различных палладиевых катализаторов, Pd(PPh₃)₂Cl₂, PdCl₂, (AcO)₂Pd, на начальную скорость реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена при поддержании во всех экспериментах одинаковой температуры и концентрации остальных участников реакции. Данная реакция представляет практический интерес как реакция, лежащая в основе получения важного промежуточного продукта в синтезе лекарственных препаратов – метилциклогексанкарбоксилата.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Кинетику реакции гидрокарбометоксилирования изучали в статической системе, описанной в работе [2]. В качестве растворителя использовали толуол. Анализ реакционной массы проводили методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе «Цвет 162» с пламенно-ионизационным детектором. Деление осуществляли в колонках 3000×3 мм, заполненных Хроматоном N-AW-DMCS (фракции 0,125-0,160 мм) с неподвижной фазой XE-60 – 5% при расходе газаносителя (аргона) 30 мл/мин, температуре испарителя 250°С в режиме программирования температуры в диапазоне 75-200°С при скорости ее подъема 8°С/мин. Содержание компонентов определяли методом внутреннего стандарта, в качестве которого использовали *о*-ксилол.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью сравнения каталитического действия различных соединений палладия на реакцию гидрокарбометоксилирования циклогексена было проведено 3 серии экспериментов при варьировании в каждой из них концентрации Pdсодержащего компонента и постоянстве концентрации остальных участников реакции, включая свободный PPh₃ (4·10⁻² моль/л). В этой связи соотношение Pd : PPh₃ в системах PdCl₂ – PPh₃ и (AcO)₂Pd – PPh₃ выдерживалось на уровне, обеспечивающем эту концентрацию с учетом связывания 2 молекул PPh₃ в каталитические комплексы Pd(PPh₃)₂Cl₂ и (AcO)₂Pd(PPh₃)₂.

На рис. 1 представлены типичные кривые накопления продукта реакции, метилциклогексанкарбоксилата, на примере реакции гидрокарбометоксилирования в присутствии Pd(PPh₃)₂Cl₂. Кривые характеризуются автокаталитическим участком, свидетельствующим о формировании во времени активных комплексов, ответственных за каталитический цикл. Аналогичные зависимости были получены для реакций, катализируемых PdCl₂ и (AcO)₂Pd. В этой связи начальные скорости реакций определялись по тангенсу угла наклона участков кинетических кривых, следующих после окончания автокаталитического периода. Полученные на основе этих данных зависимости начальных скоростей реакции от концентрации Pd-содержащих катализаторов представлены на рис. 2. Следует отметить, что в области концентраций (AcO)₂Pd выше 0,8·10⁻² моль/л наблюдалось постепенное образование палладиевой черни.



Рис. 1. Зависимость концентрации эфира от времени в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена при катализе системой Pd(PPh₃)₂Cl₂ – PPh₃ – *n*-толуолсульфокислота (TsOH). T=378 K; $P_{CO}=2.1\cdot10^6$ Па; концентрации. моль/л: $[C_6H_{10}]=0.1$, $[CH_3OH]=0.45$, $[TsOH]=3\cdot10^{-2}$, $[PPh_3]=4\cdot10^{-2}$, $[o-ксилол]=5\cdot10^{-2}$; $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$: $1-0.2\cdot10^{-2}$, $2-0.6\cdot10^{-2}$ Fig. 1. The ester concentration dependence on time in the reaction of the cyclohexene hydrocarbomethoxylation at catalysis by the system Pd(PPh_3)₂Cl₂ – PPh₃ – *p*-toluenesulfonic acid (TsOH). T =378 K; $P_{CO}=2.1\cdot10^6$ Pa; concentrations, mol/L: $[C_6H_{10}]=0.1$. $[CH_3OH]=0.45$, $[TsOH]=3\cdot10^{-2}$, $[PPh_3]=4\cdot10^{-2}$, $[o-xylene]=5\cdot10^{-2}$; $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$: $1-0.2\cdot10^{-2}$, $2-0.6\cdot10^{-2}$



Рис. 2. Влияние концентрации Pd-содержащих катализаторов на начальную скорость гидрокарбометоксилирования циклогексена. T=378 K, $P_{CO} = 2.1 \cdot 10^6$ Па; концентрации, моль/л: [C_6H_{10}] = 0.1; [CH_3OH] = 0.45; [TsOH] = $3 \cdot 10^{-2}$; [PPh_3] = $4 \cdot 10^{-2}$, [o-ксилол] = $5 \cdot 10^{-2}$. 1 – Pd(PPh₃)₂Cl₂; 2 – PdCl₂; 3 – (AcO)₂Pd Fig. 2. The influence of the Pd-containing catalysts on the initial rate of the cyclohexene hydrocarbomethoxylation. T=378 K, $P_{CO} = 2.1 \cdot 10^6$ Pa; concentrations, mol/L: [C_6H_{10}] = 0.1; [CH_3OH] = 0.45; [TsOH] = $3 \cdot 10^{-2}$; [PPh3] = $4 \cdot 10^{-2}$, [o-xylene] = $5 \cdot 10^{-2}$. 1 – Pd(PPh₃)₂Cl₂; 2 – PdCl₂; 3 – (AcO)₂Pd

Сопоставление удельной каталитической активности изученных систем в реакции гидрокарбометоксилирования циклогексена показывает, что система (AcO)₂Pd – PPh₃ – TsOH в 6-7 раз превосходит по активности системы PdCl₂ - PPh₃ -TsOH и Pd(PPh₃)₂Cl₂ – PPh₃ – TsOH. По нашему мнению, этот результат является следствием более прочного связывания анионов Cl⁻ в каталитических комплексах в двух последних системах по сравнению с ацетат-анионами. Сильно координирующее действие анионов хлора в комплексе делает палладиевый центр менее доступным для взаимодействия с молекулами реагентов, что приводит к снижению его реакционной способности. Наблюдаемая экстремальная зависимость скорости исследуемой реакции от концентрации PdCl₂ является, по нашему мнению, результатом противоборства двух факторов: формирования активных Pd-содержащих комплексов, вовлекающихся в каталитический цикл [2, 3, 5-7], и образования из PdCl₂ многоядерных комплексов [9, 10]. В области низких концентраций предшественника доминирует первый фактор. В этих условиях избыток PPh₃ способствует образованию стабилизированной формы Pd-содержащего комплекса

 $2 \text{ PPh}_3 + \text{PdCl}_2 \longrightarrow \text{Pd}(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2$

вовлекающегося в дальнейшем в формирование активных форм катализатора. Значение последней реакции как первичного акта формирования этих форм подтверждается близкой каталитической активностью систем PdCl₂ - PPh₃ - TsOH и Pd(PPh₃)₂Cl₂ - PPh₃ - TsOH в области концентраций Pd-содержащего предшественника до 0,4.10⁻² моль/л. Очевидно, что образование многоядерных комплексов имеет более высокий порядок по Pdсодержащему предшественнику и по мере увеличения его концентрации должно все более успешно конкурировать с реакциями формирования активных комплексов. В отличие от другого предшественника Pd(PPh₃)₂Cl₂, изначально стабилизированного трифенилфосфином, PdCl₂ имеет большие возможности к агломерации, являющейся предпосылкой для образования металлического палладия.

Ранее нами было показано, что реакция гидрокарбометоксилирования циклогексена, катализируемая $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, имеет первый порядок по циклогексену и TsOH, а зависимости скорости этой реакции от давления CO, концентрации трифенилфосфина и метанола имеют экстремальный характер [2]. Эти результаты, а также приведенные здесь данные по влиянию на скорость реакции $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ могут быть интерпретированы предложенным ранее гидридным механизмом гидрокарбометоксилирования [11] (схема), где Sol – молекулы растворителя (толуола), и реакциями лигандного обмена (9)-(13).

$$PdCl_2(PPh_3)_2 + CH_3OH \xrightarrow{k_0} Pd(PPh_3)_2 + CH_2O + 2HCl$$
(1)

$$\begin{array}{c} Pd(PPh_{3})_{2} + 2 \operatorname{Sol} & \overbrace{k_{-1}}^{X_{1}} & Pd(PPh_{3})_{2}(\operatorname{Sol})_{2} \\ (X_{0}) & \overbrace{k_{-1}}^{X_{-1}} & (X_{1}) \end{array}$$

$$(2)$$

$$Pd(PPh_{3})_{2}(Sol)_{2} + TsOH \xrightarrow{k_{2}} [HPd(Sol)(PPh_{3})_{2}]TsO+Sol$$
(3)
(X₁) (X₂)

Scheme

 $\begin{array}{c} Pd(PPh_{3})_{2}(Sol)_{2} + 2 CH_{3}OH & \underbrace{K_{7}}_{(X_{1})} Pd(PPh_{3})_{2}(CH_{3}OH)_{2} + 2 Sol & (9) \\ (X_{1}) & (X_{7}) \\ Pd(PPh_{3})_{2}(Sol)_{2} + 2 CO & \underbrace{K_{8}}_{(X_{1})} Pd(PPh_{3})_{2}(CO)_{2} + 2 Sol \\ (X_{1}) & (X_{8}) \\ (10) \end{array}$

 $\begin{array}{c} Pd(PPh_3)_2(Sol)_2 + CO \xrightarrow{K_9} Pd(CO)(PPh_3)(Sol)_2 + PPh_3 \\ (X_1) & (X_9) \end{array}$ (11)

 $\underset{(X_1)}{\overset{Pd(PPh_3)_2(Sol)_2 + CH_3OH}{\longleftarrow}} \underset{(X_{10})}{\overset{K_{10}}{\longleftarrow}} Pd(CH_3OH)(PPh_3)(Sol)_2 + PPh_3}(12)$

$$Pd(PPh_3)_2(Sol)_2 + 2 PPh_3 \xrightarrow{K_{11}} Pd(PPh_3)_4 + 2 Sol(13)$$

$$(X_1) \qquad (X_{11})$$

Фигурирующие в представленной схеме интермедиаты типа X_2 , X_4 и X_6 были выделены, охарактеризованы спектрально и протестированы на их участие в каталитическом цикле [5, 12-19]. Выявленные при этом химические превращения интермедиатов полностью соответствуют последовательности реакций (4)–(8).

Наблюдаемое снижение удельной каталитической активности $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ с ростом его концентрации связано, по нашему мнению, с образованием из X₁ неактивного комплекса X₁₂ под действием HCl, продуцируемого из $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ в реакции (1): HCl+Pd(PPh₃)₂Sol₂ $\xrightarrow{K_{12}}$ $\overset{\textcircled{}}{\text{HSol}[Pd(PPh_3)_2(Cl)Sol]}$ (14) (X₁) (X₁₂)

Инертность Х₁₂, вероятно, обусловлена анионным характером входящего в него Pd-coдержащего фрагмента. С другой стороны, фактором образования комплексов типа X_{12} является более высокая координирующая способность анионов хлора по отношению к палладиевому центру по сравнению с ацетат- и тозилат-анионами [6, 7]. Дополнительным аргументом в пользу тормозящего влияния HCl на исследуемую реакцию является ингибирующее действие на нее хлоридов щелочных металлов [2], усиливающееся в ряду RbCl > KCl > NaCl. Очевидно, что причиной наблюдаемого ряда является ослабление связи металл-галоген в ионной паре соли при переходе от NaCl к RbCl в связи с увеличением радиуса иона металла.

Можно предположить, что нуклеофильная атака спиртом ацилпалладиевого комплекса X_6 является скорость-определяющей стадией каталитического цикла. Аргументами в пользу этого являются чувствительность скорости реакции к концентрации и размеру молекулы спирта [7, 20] и возможность выделения в измеримых количествах из реакционной массы комплексов типа X_6 [12, 15, 16, 20]. Тогда все предшествующие обратимые стадии можно считать находящимися в равновесии, и скорость реакции равна

$$r = k_7 [X_6] [CH_3 OH]$$
(15)

Применение к представленному реакциями (1)-(14) механизму принципа квазиравновесных концентраций с учетом стехиометрического соотношения [HCl] = $2C_{\rm M}$ приводит к следующему кинетическому уравнению:

$$r = \frac{kC_{\rm M}P_{\rm co} \ h_{-}^{-} \ {\rm sOH}_{-}^{-} \ {\rm H}_{3} {\rm OH}_{-}^{-}}{\left\{1 + a \ {\rm H}_{3} {\rm OH}_{-}^{-} + bP_{\rm co}^{2} + c \ {\rm P}_{\rm co} - {\rm P}_{\rm co} - {\rm P}_{\rm co} - {\rm P}_{\rm h}_{3} - {\rm H}_{-}^{-} + d \ {\rm P}_{3} - {\rm H}_{3} -$$

где $C_{\rm M}$ – аналитическая концентрация всех мономерных форм катализатора; [ol]– концентрация циклогексена; $a = \frac{K_1 K_7}{1+K_1}$, $b = \frac{K_1 K_8}{1+K_1}$, $c = \frac{K_1 K_9}{1+K_1}$, $d = \frac{K_1 K_{10}}{1+K_1}$, $e = \frac{K_1 K_{11}}{1+K_1}$, $f = \frac{2K_1 K_{12}}{1+K_1}$, $K = \frac{K_1 K_2 K_3 K_4 K_5 K_6}{1+K_1}$, $k = k_7 \cdot K$.

Соответствие уравнения (16) экспериментальным данным в условиях монофакторных экспериментов было подтверждено в работе [2].

Уравнение (16) позволяет количественно обосновать снижение активности $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ с ростом его концентрации. Так, в условиях однофакторного эксперимента по $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ это уравнение принимает вид:

$$r = \frac{k_{s\phi}C_{\rm M}}{A + fC_{\rm M}},\tag{17}$$

где

$$A = 1 + a \left[\operatorname{CH}_{3} \operatorname{OH}_{-}^{2} + b P_{co}^{2} + c \frac{P_{co}}{\operatorname{PPh}_{3}} + d \frac{\operatorname{CH}_{3} \operatorname{OH}}{\operatorname{PPh}_{3}} + e \left[\operatorname{PPh}_{3}_{-}^{2} + e \right] \right]$$

$$k_{3\phi} = k P_{co} \left[b \right] \left[\operatorname{SOH}_{-} \operatorname{CH}_{3} \operatorname{OH}_{-}^{2} \right]$$

Дальнейшее преобразование уравнения (17) приводит к выражению:

$$\frac{C_{\rm M}}{r} = \frac{A}{k_{\rm sp.}} + \frac{f}{k_{\rm sp.}} C_{\rm M}$$
(18)

Обработкой полученных данных в координатах уравнения (18) методом наименьших квадратов установлены следующие значения параметров этого уравнения:

$$\frac{A}{k_{_{\rm эф.}}} = 1,9 \pm 0,2$$
 мин, $\frac{f}{k_{_{\rm эф.}}} = 8400 \pm 200$ л · мин/моль.

Линейный характер зависимости скорости реакции от концентрации $(AcO)_2Pd$ согласуется со слабыми координирующими свойствами ацетатаниона и отсутствием у последнего структурных предпосылок для образования прочных неактивных комплексов палладия. Этот результат можно интерпретировать представленным выше механизмом, отбросив в нем равновесие образования неактивного комплекса X_{12} (14) и заменив стадию (1) альтернативным маршрутом образования координационно-ненасыщенного Pd(PPh₃)₂:

$$(AcO)_2Pd+2PPh_3 = Pd(PPh_3)_2(AcO)_2$$

 $Pd(PPh_3)_2(AcO)_2+CH_3OH \longrightarrow Pd(PPh_3)_2+CH_2O+2AcOH$

Тогда пренебрежение последним членом в знаменателе уравнения (16) приводит к первому порядку реакции по (AcO)₂Pd.

выводы

Таким образом, установлено, что реакция имеет первый порядок по (CH₃COO)₂Pd, дробный - по Pd(PPh₃)₂Cl₂, а зависимость скорости реакции от концентрации PdCl₂ имеет экстремальный характер с максимумом при $[PdCl_2] = 0,4 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Показано, что переход к каталитическим предшественникам, содержащим в своей структуре слабокоординированные анионы, позволяет существенно (в 6-7 раз) увеличить скорость реакции. Такая точка зрения подтверждается данными Тониоло с сотр. [7] по гидрокарбометоксилированию циклогексена, катализируемому системой Pd(PPh₃)₂(TsO)₂ - PPh₃ - TsOH. Отличаясь от используемой нами системы лишь анионным лигандом в предшественнике, эта система продемонстрировала те же порядки по участникам реакции и даже близость значений скоростей в сопоставимых условиях. Очевидно, что в обоих случаях слабая координированность анионного лиганда делает палладиевый центр одинаково доступным для атаки реагентами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ проекта 09-08-00890а).

ЛИТЕРАТУРА

- Knifton J.F. // J. Org. Chem. 1976. V. 41. N 17. P. 2885-2890.
- Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т., Носова Н.М. // Кинетика и катализ. 2006. Т. 47. № 3. С. 381-390;
 Aver'yanov V.A., Batashev S.A., Sevost'yanova N.T., Nosova N.M. // Kinet. Katal. 2006. V. 47. N 3. P. 381-390 (in Russian).
- Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А., Несоленая С.В. // Нефтехимия. 2006. Т. 46. № 6. С. 435-445; Aver'yanov V.A., Sevost'yanova N.T., Batashev S.A., Nesolenaya S.V. // Neftekhimiya. 2006. V. 46. N 6. P. 435-445 (in Russian).
- Суербаев Х.А., Цуканов И.А., Эльман А.Р., Жубанов К.А. // ЖОХ. 1994. Т. 64. Вып. 7. С. 1189-1191; Suerbaev H.A., Tsukanov I.A., El'man A.R., Zhubanov К.А. // Zh. Obsh. Khim. 1994. V. 64. N 7. P. 1189-1191 (in Russian).
- Носков Ю.Г., Симонов А.И., Петров Э.С. // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 4. С. 564-570; Noskov Yu.G., Simonov A.I., Petrov E.S. // Kinet. Katal. 2000. V. 41. N 4. P. 564-570 (in Russian).
- Vavasori A., Cavinato G., Toniolo L. // J. Mol. Catal. 2001. V. 176. P. 11-18.
- 7. Vavasori A., Toniolo L., Cavinato G. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2003. V. 191. P. 9-21.

- Аверьянов В.А., Баташев С.А., Севостьянова Н.Т. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 6. С. 103-105;
 Aver'yanov V.A., Sevost'yanova N.T., Batashev S.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Technol. 2009. V. 52. N 6. P. 103-105 (in Russian).
- Sperrle M., Consiglio G. // Chem. Ber. Recl. 1997. V. 130. N 11. P. 1557-1565.
- Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А. // Нефтехимия. 2008. Т. 48. № 4. С. 286-294; Aver'yanov V.A., Sevost'yanova N.T., Batashev S.A. // Neftekhimiya. 2008. V. 48. N 4. P. 286-294 (in Russian).
- Стромнова Т.А., Моисеев И.И. // Успехи химии. 1998. Т. 67. № 6. С. 543-572;
 Stromnova T.A., Moiseev I.I. // Usp. Khim. 1998. V. 67. N 6. P. 543-572 (in Russian).
- 12. Терехова М.И., Сигалов А.Б., Петрова Н.Е., Петров Э.С. // ЖОХ. 1985. Т. 55. Вып. 6. С. 944-945; Terekhova M.I., Sygalov A.B., Petrova N.E., Petrov E.S. // Zh. Obsh. Khim. 1985. V. 55. N 6. P. 944-945 (in Russian).

Кафедра органической и биологической химии

- 13. Verspui G., Moiseev I.I., Sheldon R.A. // J. Organomet. Chem. 1999. V. 586. P. 196-199.
- 14. Seayad A. et al. // J. Organomet. Chem. 2000. V. 601. P. 100-107.
- Терехова М.И., Петрова Н.Е., Шифрина Р.Р., Петров Э.С. // ЖОХ. 1988. Т. 58. Вып. 3. С. 658-661;
 Terekhova M.I., Petrova N.E., Shifrina R.R., Petrov E.S. // Zh. Obsh. Khim. 1988. V. 58. N 3. P. 658-661 (in Russian).
- Петров Э.С., Носков Ю.Г. // Росс. хим. журнал. 1998. Т. 42. № 4. С. 149-157;
 Petrov E.S., Noskov Yu.G. // Ross. Khim. Zh. 1998. V. 42. N 4. P. 149-157 (in Russian).
- 17. Cavinato, G., Toniolo, L., Vavasori A. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2004. V. 219. P. 233-240.
- 18. Bardi R. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1985. V. 102. P. 99-103.
- 19. Bardi R. et al. // Inorg. Chim. Acta. 1979. V. 35. P. 345-346.
- Cavinato G., Toniolo L. // J. Mol. Catal. A: Chem. 1979. V. 6. P. 111-122.

УДК 541.64:542.954

Д.А. Беева*, А.А. Беев**, А.К. Микитаев*, З.А. Беева*

СИНТЕЗ ТЕРМОПЛАСТИЧНЫХ ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИГИДРОКСИЭФИРОВ

(*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, **Кабардино-Балкарская государственная сельскохозяйственная академия им. В.М. Кокова) e-mail: defend@mail.ru

Разработан метод синтеза полигидроксиэфиров бисфенола А осадительной поликонденсацией и исследованы их свойства. Показана возможность получения линейных полиэфиров высокой молекулярной массы с узким молекулярно-массовым распределением в отличие от полиэфиров, получаемых известными способами.

Ключевые слова: поликонденсация, молекулярная масса, эпихлоргидрин, полигидроксиэфир

Широкое применение в различных отраслях техники и промышленности находят эпоксидные соединения, которые являются термореактивными полимерами. Обладая целым спектром полезных свойств, такие системы имеют существенный недостаток, заключающийся в том, что отвержденные материалы на их основе невозможно повторно использовать. Потеря растворимости и плавкости таких композиций приводит к необходимости утилизации дефектных изделий без возможности ремонта клеевых соединений.

В связи с этим разработка и синтез термопластичных полиэфиров, сохраняющих высокие адгезивные свойства эпоксидов и остающихся при этом растворимыми в органических растворителях, является важной задачей химиков-синтетиков. В отличие от низкомолекулярных эпоксисоединений, дающих при отверждении трехмерные сшитые продукты, высокомолекулярные эпоксиды, чаще называемые полигидроксиэфирами (ПГЭ), являются термопластичными линейными полимерами с высоким (до 6 %) содержанием гидроксильных групп. Выпуск таких полимеров освоен в промышленных масштабах в некоторых странах. Так, в США компания InChem Co производит полигидроксиэфиры под торговой маркой «Phenoxy resin», Phenoxy Associates (США) выпускает данные полимеры под маркой «Paphen» и т.д.

В России полигидроксиэфир в промышленном масштабе не производится, но существуют опытные установки, которые вырабатывают небольшие количества полимера в виде раствора в толуол-бутанольной смеси. Исследования показывают, что полимеры неоднородны по составу, обладают недостаточно высокими молекулярными массами и прочностными характеристиками. Содержание ионных примесей ухудшает диэлектрические свойства полигидроксиэфиров, что ограничивает области их применения.

Анализ литературных данных показывает, что ПГЭ можно получать двумя способами: 1) реакцией диглицидиловых эфиров с диолами; 2) прямым взаимодействием диолов с эпихлоргидрином. При проведении процесса по первому способу схемы протекающих реакций могут быть представлены следующим образом:



где R – остаток дифенола, например, бисфенола A (ДФП):



Процесс проводят обычно в две стадии: сначала получают и выделяют п-диглицидиловый эфир диола (а), при большом избытке эпихлоргидрина, иногда в весьма жестких условиях. На второй стадии (b), сплавлением пдиглицидилового эфира с диолом получают ПГЭ. Такой способ длителен, трудоемок и менее выгоден.

Одностадийный способ осуществляют прямым взаимодействием эпихлоргидрина и диола по реакции:

$$nHO-R-OH + nNaOH + nCH_2CH-CH_2Cl \longrightarrow O$$

$$\longrightarrow -O-CH_2-CH-CH_2-O-R_n + nNaCl OH$$

Последний способ более предпочтителен в экономическом и экологическом отношениях, но особой практической реализации не нашел ввиду загрязненности конечного продукта эмульгаторами и катализаторами, а также из-за получения в ряде случаев нерастворимых, сшитых продуктов.

Нами разработан способ получения растворимых высокомолекулярных ПГЭ высокой

степени чистоты прямым одностадийным методом [1].

Реакцию осуществляли в водно-изопропанольной среде в присутствии избытка гидроксида натрия при эквимольном соотношении бисфенола А и эпихлоргидрина. В ходе синтеза полимер при достижении определенной молекулярной массы осаждался в виде термопластичной массы и реакция роста цепи продолжалась в твердой фазе, что, по нашему мнению, снижало вероятность обрыва цепи и предотвращало ее разветвление.

Строение полученных полиэфиров подтверждается результатами элементного анализа (табл.), данными ИК-спектроскопии, турбидиметрического титрования и рентгеноструктурного анализа.



Рис. 1. ИК спектры полигидроксиэфира на основе бисфенола A Fig. 1. IR spectra of polyhydroxyester on the base of bisphenol A

Таблица Характеристики полигидроксиэфира на основе бисфенола А Table. Characteristics of polyhydroxyester based on

bisphenol A

Прирадациал	Содержание	Содержание [*] , %			
вязкость, дл/г	эпоксидных групп, %	-OH	С	Н	
0,75	0,04	5,73/6,00	75,95/76,03	7,13/7,09	
Примечание: * Числитель – найлено, знаменатель – вы-					

Примечание: * Числитель – найдено, знаменатель – вычислено

Note: * numerator - was found, denominator - was calculated

На ИК спектрах (рис. 1) имеются полосы колебаний, характерные для ароматических фрагментов (1605, 3050-3020 см⁻¹), простой эфирной связи (840-750, 1075-1020, 1217-1200, 950-810 см⁻¹), изопропилиденовой группы в остатках дифенилолпропана (1370, 1385, 1145 см⁻¹), метильной группы в изопропилиденовом мостике (2872 см⁻¹), метиленовой группы в глицидиловом (–CH₂–CH(OH)–CH₂–O–) фрагменте (1465, 2872 см⁻¹). В области гидроксильных групп происходит уширение полосы пропускания (3600-3200 см⁻¹), что

объясняется участием гидроксильных групп в образовании полимерных ассоциатов посредством водородных связей.

В таблице даны некоторые характеристики синтезированного полигидроксиэфира на основе бисфенола А.

Для изучения однородности полученного ПГЭ использовали метод турбидиметрического титрования. На рис. 2 приведены дифференциальные кривые зависимости оптической плотности раствора полимера в диоксане -1,4 от объемной доли осадителя (воды).





(1) and industrial (2) polyhydroxyester based on bisphenol A

Унимодальный характер полученной кривой свидетельствует об однородном составе синтезированного полигидроксиэфира. В то же время кривая титрования для промышленного полигидроксиэфира на основе дифенилолпропана, полученного методом сплавления, носит бимодальный характер. Это можно объяснить образованием наряду с полимерами линейного строения, полимеров с разветвленной структурой. Разветвление полигидроксиэфирной цепи приводит к уменьшению количества гидроксильных групп и, как следствие, к снижению адгезионных показателей. Для полной характеристики синтезированных образцов были рассчитаны молекулярные массы по уравнению Марка-Хаувинка по известным в литературе [2] К и α. Вычисленные значения молекулярной массы составили для различных образцов от 20000 до 130000. Молекулярно-массовые характеристики, определенные экспериментально в среде циклогексанона при температуре 25°С на ультрацентрифуге 3170В фирмы МОМ (Будапешт) по методу Арчибальда, находятся в соответствии с рассчитанными данными.

Фазовое состояние и морфология в значительной степени определяют физико-химические свойства полимеров, они необходимы для понимания процессов, происходящих при эксплуатации и переработке материалов.

В работе были проведены рентгенографические исследования полигидроксиэфиров с помощью автоматического дифрактометра «Дрон» в режиме шагового сканирования с использованием излучения с длиной волны 1,7889 Å.



Рис. 3. Рентгенограмма синтезированного полигидроксиэфира на основе бисфенола А

Fig. 3. X-ray pattern of synthesized polyhydroxyester based on bisphenol A

Для всех образцов синтезированных эпоксиполиэфиров наблюдается аморфное гало (рис. 3), отсутствуют пики кристаллической фазы, что позволяет говорить о них как о полностью аморфных полимерах.

Таким образом, разработанный способ синтеза полигидроксиэфиров бисфенола А осадительной поликонденсацией позволяет получать полимеры бисфенола А высокой молекулярной массы с узким ММР и улучшенными показателями.

ЛИТЕРАТУРА

- Beeva D.A., Beev A.A., Zaikov G.E., MikitaevA.K. // J. Balkan Tribologigal Association. 2005. V. 11. N 2. P. 280-284.
- 2. Бюллер К.У. Тепло- и термостойкие полимеры. М.: Химия.1984. 1056 с.;
 - **Byuller K.U**. Heat and hermo stable polymers. M.: Khimiya. 1984. 1056 p. (in Russian).

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 55 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2012

ПРОФЕССОР ЭДУАРД ГРИГОРЬЕВИЧ РОЗАНЦЕВ – 60 ЛЕТ В НАУКЕ

На вопрос друзей, о чем думает человек, которому исполнилось ХХС лет, юбиляр ответил словами популярного российского поэта Игоря Губермана:

И приятно подумать, Что все-таки был... И кому-то бывал даже нужен...

Один из профессоров Московского государственного университета прикладной биотехнологии Станислав Васильевич Кайдаков, отвечая на тот же вопрос (это было незадолго до кончины ученого), сказал: «Видишь ли, человек

рожден для мысли и действия на общее благо». По мнению юбиляра, эта глубокая мысль и есть жизненное кредо настоящего человека.

В середине прошлого столетия в химической науке укоренилось убеждение, что все превращения, в которых принимают участие свободные радикалы, уже по определению являются реакциями радикальными, поскольку после их завершения всегда образуются молекулярные продукты с насыщенными валентностями (с четным числом электронов)

$\dot{R} + \dot{R} \rightarrow R : R \ (R - R)$

Принципиально иным классом свободных радикалов оказались азоторганические радикалы, открытые Э.Г. Розанцевым с сотрудниками (Диплом на открытие: «Экспериментально установлено неизвестное ранее явление образования локализованного свободнорадикального центра, термодинамически устойчивого к реакциям димеризации и диспропорционирования на примере замещенных оксильных радикалов и их аналогов»).

Это открытие высоко оценили авторитетные представители мировой науки: К. Димрот, У. Уотерс, К. Фукуи, М. Баллестер, И.Л. Кнунянц, В.Ф. Толубко, В.Н. Кондратьев, Н.М. Эмануэль и Н.Н. Семёнов. Новые свободные радикалы, в отличие от классических, могут вступать не только в радикальные, но и в «нерадикальные» реакции радикалов (НРР). Эти парадоксальные свойства сразу же нашли разнообразные применения в нау-



ке и технологии, расширяя области использования радиоспектроскопии. Первое авторское свидетельство в СССР по получению иминоксильного (нитроксильного) радикала было опубликовано в 1962 г. (Э.Г. Розанцев, А. с. СССР, №166032), а первая книга в мире по нитроксильным радикалам была издана им же в США в 1970 г. (E.G. Rozantsev, Free Nitroxyl Radicals, Plenum Press, New York-London). В многотомном издании фундаментального труда по спиновым меткам (Spin Labeling) отмечен исключительный вклад профессо-

ра Э.Г. Розанцева, которому принадлежат многочисленные публикации в зарубежных и отечественных журналах (ДАН СССР; ИАН СССР, Nature; Tetrahedron; Synthesis; J. Chem. Res.; Mol. Phys.; Oxidation Com.).

Эдуард Григорьевич с серебряной медалью закончил 273 московскую школу, а после – с отличием химфак МГУ им. М.В. Ломоносова, где и защитил кандидатскую диссертацию по гетерогенному катализу под руководством профессора Юрьева Юрия Константиновича, некоторое время работал старшим научным сотрудником в НИИ Синтетических спиртов и органических продуктов, исполнял обязанности начальника лаборатории Новокуйбышевского филиала НИИСС, успешно и оперативно решая технологические вопросы непосредственно в условиях заводского цеха.

Следующий важный этап жизни Э. Г. Розанцева связан с Институтом химической физики АН СССР, куда он поступил по конкурсу на замещение вакантной должности старшего научного сотрудника лаборатории меченых атомов (зав. лаб. М. Б. Нейман). Благодаря продуктивной работе в области химии свободных радикалов, исследовательская группа Э.Г. Розанцева быстро приобрела авторитет в Советском Союзе и за его пределами. В институт химической физики приезжали на стажировку молодые ученые из Финляндии, Германии, Франции, Канады, США, Румынии и Польши. На 34 году жизни Эдуард Григорьевич подготовил докторскую диссертацию на тему «Исследования в области химии парамагнитных производных окиси азота», которая была блестяще защищена на Ученом совете ИХФ АН СССР, в котором преобладали выдающиеся ученые Советского Союза. Официальными оппонентами были И.Л. Кнунянц, Н.М. Эмануэль и Б.М. Михайлов.

Магнитные свойства стабильных радикалов Розанцева открыли им широкое применение в устройствах квантовых генераторов и магнитометров. Эдуард Григорьевич убежден, что неустойчивые на воздухе вещества (в том числе радикалы) нет необходимости относить к стабильным соединениям, если они могут существовать только в виде сольватных комплексов, в атмосфере инертного газа или в вакууме.

В 1977 г. Эдуарду Григорьевичу за создание нового класса стабильных органических радикалов и их применение в химии и молекулярной биологии была присуждена Государственная премия СССР.

В 1979 г. ректор МТИ ММП (теперь МГУ Прикладной биотехнологии), профессор Николай Петрович Янушкин, предложил Эдуарду Григорьевичу возглавить кафедру биохимии. В должности зав. кафедрой биохимии профессор Э.Г. Розанцев 10 августа 2011 г. отметил свой 80-летний юбилей. Списки его основополагающих работ, выполненных им лично и с соавторами, приведены в Российском химическом журнале (том XLIII, № 6 за 1999 г.).

Неослабевающий интерес к иминоксильным (нитроксильным) радикалам объясняется не только их спектрами ЭПР с простой СТС, чувствительной к молекулярному окружению, но и другими уникальными физико-химическими свойствами: легкостью рекомбинации с углеводородными радикалами, стойкостью к действию кислорода, совместимостью с органическими и водными средами, незначительной токсичностью, способностью к регенерации в окислительно-восстановительных процессах, доступностью химически чистых образцов, их относительно низкой себестоимостью.

Как технологические добавки иминоксильные радикалы находят применение в качестве антиоксидантов и светостабилизаторов полимеров (полистирола, полиуретанов, полиэфиров, ацетата целлюлозы и др.), как эффективные ингибиторы полимеризации или окисления мономеров и других полупродуктов промышленного синтеза (акрилонитрила, акриловых эфиров, винилацетата, винилиденхлорида, стирола, дивинилацетилена, олигоэфиракрилатов, фурфурола, метилметакрилата, неопрена), для стабилизации технических и природных продуктов (трансформаторных и смазочных масел, олиф, анаэробных герметиков, бутадиенстирольных каучуков, жидких кристаллов, ацетатцеллюлозного текстиля, порохов, каротина и каротинсодержажих кормов, эпоксидных смол, алифатических аминов и спиртов), как эффекторы химических процессов (полимеризации этилена при низком давлении, полимеризации циклоолефинов, синтеза метакриловой кислоты, аллилирования ароматических углеводородов, получения оксида пропилена).

Малотоксичные функциональные производные пиперидин-1-оксила обладают выраженной противоопухолевой активностью, а парамагнитные продукты нерадикальных реакций (Неймана – Розанцева реакции) иминоксильных радикалов с обычными канцеролитиками оказались на порядок менее токсичными, чем исходные противоопухолевые аналоги (актиномицин Д. рубомицин, ТЭФ, ТЭМ, тио-ТЭФ и др.), и в большинстве случаев они более эффективно подавляли рост раковых клеток. Спинмеченые опиаты, получаемые с помощью НРР иминоксильных радикалов, используются в массовой диагностике разнообразных видов наркомании. Многие иминоксильные радикалы запатентованы в качестве технологических добавок (фотоэмульсии, проявители, сигаретные фильтры, эффекторы металлизации полимеров) и рабочих веществ (квантовые генераторы, прецессионные магнитометры, индикаторы обводнения нефтяных месторождений, дозиметры облучения).

Несомненно, что ЭПР способствовал открытию и практическому использованию новых парамагнетиков в различных областях науки и техники, но, с другой стороны, столь же очевидно, что прогресс в области химии иминоксильных радикалов весьма способствовал популярности самого метода электронного парамагнитного резонанса, расширяя области его применения. Таким образом, иминоксильные радикалы и метод ЭПР органически взаимосвязаны друг с другом.

Убедительной иллюстрацией плодотворности этой взаимосвязи может служить 14-томное издание – "Spin Labeling. Theory and Applications" Ed. by L.J. Berliner. Plenum Press. New York and London. Русский перевод первого тома этого фундаментального труда под редакцией Э.Г. Розанцева был выпущен издательством «Мир» уже в 1979 г.

В предисловии к четырнадцатому тому "Spin Labeling. The Next Millenium" издатель профессор Л. Берлинер отмечает исключительный вклад в методологию спиновых меток и зондов профессоров Э. Розанцева (Россия) и Х. Макконелла (США), причем последний уже стал золотым медалистом Международного общества ЭПР.

Оставляя в стороне физические основы методов спиновых меток и парамагнитного зонда, можно с уверенностью сказать, что химической основой этих методов служат иминоксильные (нитроксильные) радикалы и спинмеченые высокомолекулярные соединения, при получении которых чаще всего используются нерадикальные реакции свободных радикалов. Основополагающим вкладом в химию спиновых меток и зондов послужили работы Э.Г. Розанцева.

Так как же оценивает Эдуард Григорьевич свое жизненное кредо? На этот наш вопрос ученый снова ответил стихами уже упомянутого поэта: «...Совершенно не важно, чего я достиг, но важней для меня, что я жил для людей». Сотрудники Института биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова, кафедры «Биохимия» Московского государственного университета прикладной биотехнологии, многочисленные друзья и еще более многочисленные коллеги сердечно поздравляют Заслуженного деятеля науки и техники Российской Федерации, профессора Эдуарда Григорьевича Розанцева с днем Рождения и желают ему доброго здоровья и дальнейшего плодотворного труда на ниве просвещения.

Эдуард Григорьевич встречает свое 80летие полон творческих сил и новых научных замыслов. Долгие лета!

Г.Е. Заиков, Г.В. Лисичкин*, Д.В. Лошадкин**

(Институт биохимической физики им. Н. М. Эммануэля РАН, *Московский Государственный Университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, ** ВИНИТИ РАН) e-mail: Chembio@sky.chph.ras.ru, Lisich@petrol.chem.msu.ru,

LoshadkinDV@hotmail.com

IV МЕЖДУНАРОДНАЯ НАУЧНО – ПРАКТИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ «СОВРЕМЕННЫЕ ЭНЕРГОСБЕРЕГАЮЩИЕ ТЕПЛОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ (СУШКА И ТЕРМОВЛАЖНОСТНАЯ ОБРАБОТКА МАТЕРИАЛОВ) СЭТТ – 2011», ПОСВЯЩЕННАЯ 100-ЛЕТИЮ ПРОФЕССОРА АЛЕКСАНДРА НИКОЛАЕВИЧА ПЛАНОВСКОГО

Конференция была проведена 20 – 23 сентября 2011 г. в ФГБОУ ВПО «Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина (МГАУ) в соответствии с планом работы Комитета РосСНИО по проблемам сушки и термовлажностной обработки материалов при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 11-08-06060).

Организаторы конференции: Министерство образования и науки РФ, Министерство сельского хозяйства РФ, Российская академия сельскохозяйственных наук, Комитет РосСНИО по проблемам сушки и термовлажностной обработки материалов, ФГБОУ ВПО «Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина», ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный архитектурно-строительный университет», ФГБОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет», ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный технологический университет», Институт технической теплофизики НАН Украины, г. Киев, Институт теплои массообмена им. А.В. Лыкова, Р. Беларусь, г. Минск.

В работе конференции приняли участие специалисты из НИИ и учебных организаций (отечественных и зарубежных), работники промышленных предприятий, исследователи и руководители организаций из России, Украины, Р. Беларусь, Германии, Польши и Канады, Р. Молдовы, Латвии, Казахстана, Узбекистана, Таджикистана. На конференцию поступило, было заслушано и опубликовано в двух томах 182 доклада, в том числе: 6 пленарных, 136 секционных и 46 стендовых доклада. Было представлено 44 доклада из зарубежья - Украины, Белоруссии, Молдовы, Канады, Германии, Польши, Латвии, Таджикистана, Кыргызстана, Узбекистана.

С пленарными докладами, посвященными актуальным вопросам совершенствования техники и технологии процессов сушки, массопереноса при зимнем бетонировании, энергосбережения, выступили:

1. Рудобашта С.П. Александр Николаевич Плановский. К 100-летию со дня рождения. (Московский государственный агроинженерный университет им. В.П. Горячкина);

2. Долинский А.А., Малецкая К.Д. Теоретические основы сушки распылением и воз-

можности совершенствования техники и технологии (Институт технической теплофизики НАН Украины);

3. Konovalov V.I., Gatapova N.Z., Kudra T. Heat pump and vortex tube drying in chemical and related technology (Tambov State Technical University, Canmet Energy Technology Centre, Montreal, Canada);

4. Федосов С.В., Ибрагимов А.М. Проблемы тепло- и массопереноса при зимнем бетонировании: теория и практика (Ивановский государственный архитектурно-строительный университет);

5. Снежкин Ю.Ф. Некоторые пути повышения энергетической эффективности теплотехнологий (Институт технической теплофизики НАН Украины);

6. Акулич П.В., Акулич А.В. Влияние низкочастотных колебаний скорости газа на теплообмен частиц и выбор оптимальной частоты (ГНУ «Институт тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Р. Беларусь, УО «Могилевский государственный университет продовольствия»).

На конференции работали 7 тематических секций. Научные секции конференции были организованы в соответствии с развивающимися экономикой, энергетикой, новыми теплотехнологиями и требованиями к энергосбережению.

Рассмотрение представленных на них докладов позволяет отметить следующее.

Секция 1 - Теория и математическое моделирование процессов сушки и термовлажностной обработки материалов (33 доклада устных и 8 стендовых).

Подавляющее количество докладов было посвящено математическому моделированию процессов. Математическое моделирование и численный анализ процессов гидродинамики, тепломассообмена и сопутствующих явлений, протекающих при сушке и термовлажностной обработке материалов, стали в настоящее время неотъемлемой частью эффективного исследования этих процессов. Они позволяют изучать закономерности этих процессов, их характерные особенности, залачи оптимального аппаратурнорешать технологического оформления процессов. Физическое моделирование остается важным компонентом исследования процессов, решения задач энерго- и ресурсосбережения. При этом особенно большое значение имеет переход от результатов лабораторных исследований к промышленным аппаратам – решение проблемы масштабного перехода. Не меньшее значение имеет сохранение высоких качественных показателей продукта.

Для успешного решения этих задач необходимы дальнейшие усилия по развитию теории и методов математического моделирования, накоплению экспериментальных данных по теплофизическим и технологическим характеристикам материалов, требующимся для реализации моделей, разработке новых моделей, методов и подходов к решению задач математического моделирования с применением аналитических, численных методов, моделей на основе и

, математического аппарата случайных марковских процессов, теории нечетких множеств и др.

Секция 2 — Сушка и термовлажностная обработка материалов химической, целлюлознобумажной, микробиологической, медицинской промышленности (17 докладов устных и 7 стендовых).

Широкий спектр материалов химической, целлюлозно-бумажной, микробиологической, медицинской промышленности, имеющих различную природу структурных и физических свойств и связей влаги в материале, требует применения различных типов теплотехнологий и установок. В настоящее время имеются большие резервы повышения эффективности сушильного оборудования за счет совершенствования тепловых схем сушильных установок, конструкций сушилок, более экономного использования энергоресурсов, применения нетрадиционных и возобновляемых источников энергии. Экологические показатели оборудования для сушки и термовлажностной обработки материалов также во многих случаях низки. Имеется отставание отечественного сушильного оборудования от зарубежных аналогов по энергетической эффективности, материалоемкости, экологичности.

Секция 3 - Сушка и термовлажностная обработка материалов пищевой промышленности (14 докладов устных и 13 стендовых)

Важными направлениями дальнейшего совершенствования сушильных установок являются разработка комбинированных сушилок с использованием новых физических методов обработки (инфракрасный нагрев, СВЧ- и ТВЧ-сушка, использование вибрации, ультразвука для разрушения гидродинамических и тепловых пограничных слоев на поверхности высушиваемого материала и др.), повышение тепловой эффективности сушилок за счет рециркуляции отработанных теплоносителей, применение тепловых насосов и т.п. Необходимо интенсифицировать работу по дальнейшему развитию теории и методов расчета, которые могли бы лечь в основу разработки систем автоматизированного проектирования различных видов сушильных установок и оптимизации их конструкторских параметров.

Производство сублимированных продуктов питания, сырья, различных ингредиентов и специй является важнейшим сектором зарубежной пищевой промышленности. В настоящее время сформировалась устойчивая тенденция роста аналогичной продукции в нашей стране. Следует возродить организацию, занимающуюся проектированием, изготовлением, оказанием сервисных услуг по монтажу и вводу в эксплуатацию установок для сублимационной сушки.

Секция 4 - Сушка и термовлажностная обработка зерна и других сельскохозяйственных материалов (16 докладов устных и 6 стендовых)

Секция отмечает, что за последнее время в развитии зерносушильной техники в Российской Федерации не произошло существенных изменений. Отечественные зерносушилки имеют низкий уровень автоматизации и показатели материалоемкости ниже, чем в зарубежных аналогах. В ряде отечественных зерносушилок используется при сжигании жидкого топлива смесь топочных газов с воздухом, а не нагретый воздух как в большинстве зарубежных зерносушилок, не применяется утилизация отработавшего сушильного агента и охлаждающего воздуха, другие теплотехнические приемы для сокращения энергозатрат на сушку.

Переоснащение морально и физически устаревшего зерносушильного парка по прежнему осуществляется медленно, в основном, за счет импортной техники, поставляемой из-за рубежа или изготавливаемой отечественными производителями по лизингу. Большинство поступающей по импорту техники представляет собой блочномодульные прямоточные зерносушилки разработки 70-80х годов и по ряду показателей не отвечает современным требованиям, в том числе по энергоэффективности.

Конструкция импортных зерносушилок ориентирована на низкий влагосъем и не обеспечивает сушку высоковлажного зерна, характерного для многих регионов России, особые требования предъявляются к высокой степени очистки зерна.

Вместе с тем, не находят развития в отечественных НИИ и вузах ранее проведенные отечественные исследования различных прогрессивных технологий сушки зерна, в том числе рециркуляционной с предварительным нагревом сырого зерна и осциллирующими режимами сушки, утилизации тепла при сушке, активного вентилирования зерна и другие. Это объясняется частичным распадом коллективов исследователей, конструкторских организаций, нежеланием потенциальных инвесторов, производителей зерносушильной техники вкладывать деньги в новые разработки.

Вместе с тем, актуальность задачи сушки и активного вентилирования зерна на современном этапе возросла вследствие изменения климатических условий, связанных с перераспределением осадков, неравномерностью вызревания зерновых из-за больших колебаний температур в летний период, увеличения производства зерна, в том числе культур, требующих обязательной сушки.

Секция 5 — Сушка и термовлажностная обработка древесины, текстильных, строительных, керамических материалов (17 докладов устных и 5 стендовых).

В деревообрабатывающей промышленности проводятся прикладные исследовательские работы по совершенствованию существующих и созданию новых технологий сушки и термовлажностной обработки пиломатериалов, шпона и измельченной древесины, термомодификации и других термовлажностных процессов. Вместе с тем, существующие установки для сушки и термовлажностной обработки этих материалов имеют во многих случаях не высокую энергетическую эффективность. Новые способы и технологии сушки пиломатериалов, вторичное использование тепловой энергии в сушильных камерах пиломатериалов, обеспечивающих экономию тепловой и электрической энергии, применяются недостаточно. Сушильные установки во многих случаях оснащены морально устаревшими устройствами контроля состояния сушильного агента с помощью традиционного психрометрического метода. Для решения стоящих перед отраслью задач приоритетным должно быть развитие фундаментальных исследований тепло - и массобмена в процессах сушки и термовлажностной обработки и переработки древесины.

В текстильной и легкой промышленности секция отмечает тот положительный факт, что в 2010-м году Россия вышла на положительную динамику роста объемов производства, работают 16 тысяч малых и средних предприятий, наиболее высокими темпами идет внедрение инновационных технологий в подотрасли нетканых материалов. Однако, остаются многие факторы, сдерживающие активное развитие производства материалов текстильной и легкой промышленности, в частности, разрушение отраслевой науки, имеет место существенная разница в энергопотреблении отечественных и зарубежных текстильных предприятий. Все это в полной мере относится к сушильному оборудованию отрасли как наиболее энергоемкому.

В отношении строительных материалов секция констатирует, что современные научнотехнические разработки в области термовлажностной обработки и сушки древесины позволяют в ряде случаев приблизить прочность изделий к прочности стали. Развитие химической промышленности, со своей стороны, положительно повлияло на создание новых строительных материалов, вследствие разработки новых видов клеев, позволяющих на принципиально новой основе повышать характеристики клеевых соединений.

Секция 6 – Энерго- и ресурсосбережение в процессах сушки и термовлажностной обработки материалов (32 доклада устных и 2 стендовых).

Вопросы энергосбережения рассматривались в докладах, представленных на секции, в пленарных докладах, а также прямо или косвенно - в ряде докладов, представленных на других секциях.

Секция отмечает, что энергосбережение в сушильных и других теплотехнологических установках стало одним из важных направлений работы конференции. Широкая распространенность процессов сушки, их высокая энергоемкость и недостаточное техническое совершенство используемых сушильных установок обусловливают значительный потенциал энергосбережения в сушильной отрасли. Разработка мер по его реализации позволит внести заметный вклад в осуществление государственных мер, направленных на повышение энергетической эффективности отечественной экономики, предусмотренный в таких документах, как «Энергетическая стратегия России на период до 2030 года», федеральный закон № 291 «Об энергосбережении и повышении энергетической эффективности».

Предложенные на конференции мероприятия могут быть включены в программы энергосбережения, которые разрабатываются согласно федеральному закону № 291 «Об энергосбережении и повышении энергетической эффективности» для регионов, промышленных и агропромышленных предприятий, использующих тепловые технологии сушки и термической обработки материалов. Организационный комитет и участники конференции считают, что результаты должны быть востребованы отечественной промышленностью. С этой целью материалы конференции будут отправлены в заинтересованные организации.

Секция 7 – Теплофизические измерения, контроль, приборное оформлениие и автомати-

зация процессов сушки и термовлажностной обработки материалов (7 докладов устных и 5 стендовых).

Секция отмечает, что на отечественном рынке доминируют приборы зарубежных производителей, не всегда адаптированные к отечественным материалам и условиям производства. В частности, большое разнообразие импортной зерносушильной техники на отечественном рынке, не изученной в российских условиях применения с точки зрения управления, не позволяет достигнуть цели по обеспечению качества материалов и энергосбережения при его производстве. Это делает необходимым решения ряда актуальных задач, приведенных в решении конференции. Проведение 5-й Международной научнопрактической конференции «Современные энергосберегающие тепловые технологии (сушка и термовлажностная обработка материалов) - СЭТТ-2014» планируется в конце июня 2014 г. в г. Иванове на базе двух университетов: Ивановского химико-технологического университета и Ивановского архитектурно-строительного университета.

Организационный комитет и участники конференции считают, что отечественная промышленность должна более активно использовать результаты научных разработок. С этой целью материалы конференции будут предоставлены всем заинтересованным лицам.

Председатель конференции, д.т.н., профессор С.П. Рудобашта

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 55 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2012

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Глазко И.Л.
Идентификация и количественное определение диоксановых спиртов и их сложных эфиров
Пестовский Ю.С.
Кинетика и механизм роста золотых наночастиц в процессе автометаллографии
Ефремов А.М., Давлятшина А.А., Светцов В.И.
Электрофизические параметры плазмы тлеющего разряда постоянного тока в смесях HCl-O2 71
Самаров А.А., Назмутдинов А.Г., Мощенский Ю.В.
Исследование термической стабильности н-алкилформиатов в области критических температур 75
Смирнова Н.Н., Ширкин Л.А.
Надмолекулярное структурообразование в водных растворах интерполиэлектролитных комплексов
сульфонатсодержащих полифениленфталамидов различного строения 79
Смолин Р.А., Батыршин Н.Н., Елиманова Г.Г., Харлампиди Х.Э.
Кинетика взаимодействия молибденовой сини с органическими гидропероксидами
Катышева А.С., Маскаева Л.Н., Чукин А.В., Марков В.Ф.
Гидрохимическое осаждение пленок твердых растворов PbS _y Se _{1-y} : состав, структура, морфология 87

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ,

теоретические основы)

Фесик Е.В., Заражевский В.И., Мальчиков Г.Д.

Ренийсодержащие катализаторы процессов нейтрализации выхлопных газов автомобиля.	
II. Каталитические системы на оксидном композиционном носителе	92
Аксютёнок М.В., Москвичёв А.А., Гунько Ю.Л., Козина О.Л., Михаленко М.Г.	
Моделирование зарядно-разрядных процессов на кадмиевом электроде никель-кадмиевого	
аккумулятора	96
Котова Д.Л., До Тхи Лонг, Крысанова Т.А., Болотова М.С., Васильева С.Ю.	
Кислотная активация клиноптилолитового туфа месторождения приполярного Урала Югры	100
Волков Е.М., Орлов В.Ю., Орлова Т.Н., Люткин А.С., Котов А.Д., Дворецкий Н.В.	
Влияние оксида железа (III) на протекание процесса синтеза дифениловых эфиров в присутствии	
карбоната калия	104
Дружинина Ю.А., Глазко И.Л., Леванова С.В.	
Получение сложных эфиров дикарбоновых кислот из отходов производства капролактама	107
Аверьянов В.А., Севостьянова Н.Т., Баташев С.А.	
Активность и кинетический аспект влияния палладийсодержащих катализаторов на реакцию	
гидрокарбометоксилирования циклогексена	111
Беева Д.А., Беев А.А., Микитаев А.К., Беева З.А.	
Синтез термопластичных линейных полигидроксиэфиров	115

ПЕРСОНАЛИИ

Профессор Эдуард Григорьевич Розанцев – 60 лет в науке	11	8
--	----	---

ХРОНИКА

IV Международная научно – практическая конференция «Современные энергосберегающие	
тепловые технологии (сушка и термовлажностная обработка материалов) СЭТТ – 2011»,	
посвященная 100-летию профессора Александра Николаевича Плановского	121

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 55 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2012

CONTENTS

VI International Symposium on Theoretical and Applied Plasmachemistry	3
Zhovtvansky V.A.	
Non-equilibrium of dense electric arc plasma cased by resonance radiation transfer	4
Smirnov S.A., Titov V.A., Rybkin V.V.	
Influence of heterogeneous processes on parameters of oxygen-containing plasma	12
Vasilets V.N., Shekhter A.B.	
Medical and biological applications of plasma sources of nitrogen oxides	21
Choukourov A., Gordeev I., Arzhakov D., Serov A., Solař P., Drábik M., Polonskyi O., Artemenko A.	,
Kousal J., Kylián O., Slavínská D., Biederman H.	
Nanostructured plasma polymers and their nanocomposites	26
Messerle V.E., Ustimenko A.B.	
Plasma chemical technologies of fuel processing	30
Piskarev M.S., Batuashvili M.R., Yablokov M.Yu., Kechek'yan A.S., Gilman A.B., Kuznetsov A.A.	
Surface modification of poly(fluoroolefine) polymer films by glow DC discharge	35
Akishev Yu.S., Gilman A.B., Grushin M.E., Drachev A.I., Karalnik V.B., Petryakov A.V., Trushkin N	I.I.
Time change of surface properties of polymers treated by plasma	42
Petrov A.E., Shikova T.G., Titov V.A., Fedorova A.D.	
Surface modification of polymer films in flowing afterglow of atmospheric pressure air DC discharge	51
Mosse A.L., Savchenko G.E., Savchin V.V., Lozhechnik A.V.	
Mobile plasma set-up for toxic waste destruction	56
CHEMISTRY	
(inorganic, organic, analytical, physical, colloid	
and high-molecular compounds)	
	(2)
Identification and quantitative determination of dioxane alcohols and their esters	63
Pestovskiy Yu.S.	C 0
Kinetics and mechanism of growth of gold nanoparticles in the process of autometallography	68
Eiremov A.M., Daviyatsnina A.A., Svettsov V.I.	71
Electro-physical parameters of dc glow discharge plasma in HCI-O ₂ mixtires	/ 1
Samarov A.A., Nazinuumov A.G., Mosichenskiy 10.V.	75
Smirnovo N.N. Shirkin I.A.	13
Simifiova IN.IN., Simifkin L.A. Dermalagular structure forming in aquagus solutions of internalvalactrolyte complexes	
of sulfonate containing nelvebanylanghthalamides of different structure	70
Smelin D A Deturchin N N Elimeneye C C Kheylempidi Kh E	19
Kinetics of interaction of molybdanum blue and organic hydronerovides	83
Kincucs of Interaction of moryouchum blue and organic hydroperoxides	03
Nacysheva A.D., Maskaeva L.N., Chukin A.V., Markuv V.F. Hydrochemical deposition of PhS Se. solid solutions films. Composition. Structure. Morphology	87
$11y_{a10}$ encoded a constraint of 1 $00y_{y}$ solutions mins. Composition, structure, worphology	07
CHEMICAL TECHNOLOGY	

(inorganic and organic substances. Theoretical fundamentals)

Fesik E.V., Zarazhevskiy V.I., Mal'chikov G.D.

Rhenium-containing catalysts of neutralization proce	sses of exhaust g	gases of car. II.	Catalytic systems	on oxide
composite carrier				

Aksyutenok M.V., Moskvichev A.A., Gunko Yu.L., Kozina O.L., Mikhalenko M.G.	
Modeling of charge-discharge processes on cadmium electrode of cadmium-nickel accumulator	96
Kotova D.L., Do Thi Long, Krysanova T.A., Bolotova M.S., Vasilieva S.Yu.	
Acid activation of clinoptilolite tuff of polar Ural Ugra deposit	100
Volkov E.M., Orlov V.Yu., Orlova T.N., Lyutkin A.S., Kotov A.D., Dvoretskiy N.V.	
Influence of iron (III) oxide on synthesis process of diphenyl ethers in potassium carbonate presence	104
Druzhinina Yu.A., Glazko I.L., Levanova S.V.	
Obtaining esters of dicarboxylic acids from waste of caprolactam production	107
Aver'yanov V.A., Sevost'yanova N.T., Batashev S.A.	
Activity and kinetic aspect of palladium-contained catalysts influence on reaction of cyclohexene	
hydrocarbomethoxylation	111
Beeva D.A., Beev A.A., Mikitaev A.K., Beeva Z.A.	
Synthesis of linear thermoplastic polyhydroxyesters	115

PERSONALS

Professor Eduard Grigorievich Rozantsev - 60 years in sci	nce
---	-----

CHRONICLE

Fourth International Scientific-Practical Conference "Modern energy saving heat technologies"	
devoted to one-hundredth anniversary of professor Alexandr Nikolaevich Planovskiy	. 121

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 55 (4)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2012

A B S T R A C T S

V.A. ZHOVTYANSKY NON-EQUILIIBRIUM OF DENSE ELECTRIC ARC PLASMA CASED BY RESONANCE RADIATION TRANSFER

The role of resonance radiation of plasma forming atoms in problem of the plasma state deviation from the equilibrium state is evaluated on the example of wall-stabilized electric arc between melting copper electrodes in atmosphere. Unlike known accounting radiation losses out of arc the radiation transfer in plasma was taken into consideration. The results of numerical modeling demonstrate the effects of nonequilibrium between the ground, metastable and resonant levels of copper atoms. The role of radiation transfer is discussed from viewpoint of efficiency of various devices which use the electrical arc plasma as an operating body.

Key words: plasma chemistry technology, electric arc, dense plasma, radiation transfer, partial local thermodynanic equilibrium

S.A. SMIRNOV, V.A. TITOV, V.V. RYBKIN INFLUENCE OF HETEROGENEOUS PROCESSES ON PARAMETERS OF OXYGEN-CONTAINING PLASMA

The results of interaction studies of non-equilibrium plasma and polymers, including the mechanism of active species formation in a direct-current discharge in oxygen, air, oxygen mixtures with nitrogen and argon, are reported. The formation regularities of gaseous products of reactions of these species with polymer are discussed. The influence of the gaseous products on the physical characteristics of plasma and the rates of the processes involving electrons is considered.

Key words: loading effect, plasma etching, heterogenic reactions, low temperature plasma, oxygen, air, nitrogen-oxygen-argon mixtures

V.N. VASILETS, A.B. SHEKHTER

MEDICAL AND BIOLOGICAL APPLICATIONS OF PLASMA SOURCES OF NITROGEN OXIDES

Nitrogen oxide forming in atmospheric plasma of a gas discharge possesses antibacterial and antiinflammatory properties and ability to stimulate the regeneration processes of damage tissues. In article the plasma sources of nitrogen oxide and medical-biologikal aspects of their applications were considered.

Key words: arc discharge, plasma medicine, nitrogen oxide, regenerative medicine, sterilization, NO therapy

A. CHOUKOUROV, I. GORDEEV, D. ARZHAKOV, A. SEROV, P. SOLAŘ, M. DRÁBIK, O. POLONSKYI, A. ARTEMENKO, J. KOUSAL, O. KYLIÁN, D. SLAVÍNSKÁ, H. BIEDERMAN NANOSTRUCTURED PLASMA POLYMERS AND THEIR NANOCOMPOSITES

The methods of structuring of plasma polymers at nano-level are reviewed with special attention paid to deposition by magnetron sputtering, both in normal and in glancing angle configuration. Possible applications of such materials are discussed.

V.E. MESSERLE, A.B. USTIMENKO PLASMA CHEMICAL TECHNOLOGIES OF FUEL PROCESSING

The technologies of plasma pyrolysis, cracking, hydrogenation, thermochemical preparation for combustion, gasification and complex processing of fuels are presented. The application of these technologies to produce the desired products (hydrogen, carbon black, hydrocarbon gases, synthesis gas, valuable components of coal mineral mass) corresponds to the modern ecological and economic requirements of the basic industries.

Key words: fuel, plasma, processing, conversion

M.S. PISKAREV, M.R. BATUASHVILI, M.YU. YABLOKOV, A.S. KECHEK'YAN, A.B. GILMAN, A.A. KUZNETSOV

SURFACE MODIFICATION OF POLY(FLUOROOLEFINE) POLYMER FILMS BY GLOW DC DISCHARGE

The effect of dc discharge treatment on the surface properties of poly(fluoroolefine) polymers was studied. The treatment of the films at the anode and cathode was established to result in the significant enhancement of the surface energy and in the increase of the adhesive bonding strength of the plasma treated films. The efficiency of the plasma treatment was shown to connect with the chemical structure of fluoropolymers. The changes in the composition and structure of the films were studied by means of X-ray photoelectron spectroscopy and Fourier-IR spectroscopy. New oxygen-containing groups were shown to form on the polymer surface as a result of dc discharge treatment.

Key words: poly (fluoroolefines), surface modification, DC glow discharge, cathode, anode, contact wetting angle

Yu.S. AKISHEV, A.B. GILMAN, M.E. GRUSHIN, A.I. DRACHEV, V.B. KARALNIK, A.V. PETRYAKOV, N.I. TRUSHKIN

TIME CHANGE OF SURFACE PROPERTIES OF POLYMERS TREATED BY PLASMA

The process of induced decrease in hydrophilic properties of polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) films modified by plasma was studied. The treatment of modified films with the UVirradication and the glow discharge products in hydrogen was shown to result in the sample hydrophilic properties that is to ageing. The ageing kinetics of samples was studied. The processes proceeding onto PP and PET films surface were analyzed.

Key words: polypropylene, polyethylene terephthalate, glow discharge, non-equilibrium plasma, UV irradiation, hydrophilicity, ageing

A.E. PETROV, T.G. SHIKOVA, V.A. TITOV, A.D. FEDOROVA SURFACE MODIFICATION OF POLYMER FILMS IN FLOWING AFTERGLOW OF ATMOSPHERIC PRESSURE AIR DC DISCHARGE

Physical characteristics were experimentally obtained for the atmospheric pressure dc discharge in air flow. The treatment of polymer films in the discharge flowing afterglow was shown to result in surface oxidation of polymers and improvement of their wettability.

Key words: atmospheric pressure glow discharge, polymer, modification, polyethylene, polypropylene, polytetrafluoroethylene, poly(ethylene)terephthalate

A.L. MOSSE, G.E. SAVCHENKO, V.V. SAVCHIN, A.V. LOZHECHNIK MOBILE PLASMA SET-UP FOR TOXIC WASTE DESTRUCTION

The experimental mobile plasma set-up was developed and created for treatment of toxic wastes of various natures. Technologies of treatment and destruction of model mixtures of reactive mass and precipitates of waste water were tested.

Key words: mobile set-up, toxic wastes, technologies testing

I.L. GLAZKO IDENTIFICATION AND QUANTITATIVE DETERMINATION OF DIOXANE ALCOHOLS AND THEIR ESTERS

Dioxane alcohols from industrial fraction and their esters obtained by the interesterification of dibutyladipate with dioxane alcohols were identified by the method of the gas chromatography-mass spectrometry. The method of determination of the calibration coefficients was proposed. Calibration coefficients for dioxane alcohols and their esters were determined with respect to standard. Dioxane alcohols fraction and mixture of their esters were qualitative and quantitative analysed.

Key words: dioxane alcohols, esters, interesterification, gas-liquid chromatography, mass spectrometry

Yu.S. PESTOVSKIY

KINETICS AND MECHANISM OF GROWTH OF GOLD NANOPARTICLES IN THE PROCESS OF AUTOMETALLOGRAPHY

The growth of gold nanoparticles by tetrachloroauric acid reduction with hydrogen peroxide was studied by means of atomic force microscopy and spectrophotometry. All the kinetic curves obtained tend to saturation. The process is not accompanied by nucleation. The dependence of the absorbance of the nanoparticles solution on hydrogen peroxide concentration is linear. The average size of the nanoparticles after 10 min of autometallography grows with the hydrogen peroxide concentration increase. In the isystem under study the divergent growth of the nanoparticles can be observed.

Key words: atomic force microscopy, gold nanoparticles, autometallography

A.M. EFREMOV, A.A. DAVLYATSHINA, V.I. SVETTSOV ELECTRO-PHYSICAL PARAMETERS OF DC GLOW DISCHARGE PLASMA IN HCl-O₂ MIXTIRES

The experimental investigation and the model-based analysis of the influence of initial composition of the $HCl-O_2$ mixtures on the steady-state plasma parameters (reduced electric field strength, electron energy distribution, rate constants for electron impact processes) in the direct current glow discharge system was carried out. The calculated data on the concentrations of charged particles were obtained

Key words: plasma, modeling, rate, concentration

A.A. SAMAROV, A.G. NAZMUTDINOV, YU.V. MOSHCHENSKIY INVESTIGATION OF THERMAL STABILITY OF N-ALKYL FORMATES IN AREA OF CRITICAL TEMPERATURES

The rate constants of thermal decomposition of n-butylformate, n-amylformate, n-gexylformate, n-heptylformate and n-octylformate were experimentally determined in the supercritical region at fixed temperatures. The prediction of alkylformates thermal stability in the subcritical region was carried out. Recommendations were given on the conditions of the experimental determination of critical properties.

Key words: formic acid esters, thermal stability, thermal decomposition kinetics

N.N. SMIRNOVA, L.A. SHIRKIN

PERMOLECULAR STRUCTURE FORMING IN AQUEOUS SOLUTIONS OF INTERPOLYELEC-TROLYTE COMPLEXES OF SULFONATE-CONTAINING POLYPHENYLENPHTHALAMIDES OF DIFFERENT STRUCTURE

The structure forming in dilute aqueous solutions of sulfonate-containing polyphenylenphthalamides obtained on the base of chloranhydrytes of iso- and terephthalic acids and poly-N-(2-aminoethyl) acrylamide was studied by the method of dynamic light scattering. On the base of analysis of distribution character of particles size of forming interpolyelectrolyte complexes it was discovered that along with the ratio between reacting polyelectrolytes and ionization degree of polybase the structure forming in investigated systems is determined with the structure of sulfonate-containing polyphenylenphthalamides.

Key words: sulfonate-containing polyphenylenphthalamides, interpolymer reactions, interpolyelectrolyte complexes

R.A. SMOLIN, N.N. BATYRSHIN, G.G. ELIMANOVA, Kh.E. KHARLAMPIDI KINETICS OF INTERACTION OF MOLYBDENUM BLUE AND ORGANIC HYDROPEROXIDES

At the treatment of molybdenum blue by organic hydroperoxides and hydrogen peroxide the reaction occurs accompanied by a color change to yellow. In this study the kinetic regularities of interaction of molybdenum blue and ethylbenzene and cumene hydroperoxides were investigated using the method of photocalorimetry. The kinetic and activation parameters of reaction were determined. The mechanism of process including the attack of alkoxy oxygen of a hydroperoxide on atoms of molybdenum connecting molecule fragments of molybdenum blue was offered.

Key words: kinetics, molybdenum blue, hydroperoxides, peroxocomplex

A.S. KATYSHEVA, L.N. MASKAEVA, A.V. CHUKIN, V.F. MARKOV HYDROCHEMICAL DEPOSITION OF PbS_YSe_{1-Y} SOLID SOLUTIONS FILMS. COMPOSITION. STRUCTURE. MORPHOLOGY

Thin films of PbS_ySe_{1-y} solid solutions (0 < y < 1) were received by hydrochemical co-deposition of lead sulfide and lead selenide from citric-ammoniac reaction mixture at temperature of 353 K. The formal-kinetic equation for lead salt transformation rate in PbS_ySe_{1-y} was obtained. The dependences of the crystalline structure, phase composition and morphology of the films on synthesis conditions were studied.

Key words: thin films, substitutional solid solutions, chemical deposition, lead sulfide, lead selenide

E.V. FESIK, V.I. ZARAZHEVSKIY, G.D. MAL'CHIKOV RHENIUM-CONTAINING CATALYSTS OF NEUTRALIZATION PROCESSES OF EXHAUST GASES OF CAR. II. CATALYTIC SYSTEMS ON OXIDE COMPOSITE CARRIER

Results of researches of catalytic systems (Pd-Rh. Pd-Ni. Pd-Pt. Pd-Ag. Rh-Re. Pd-Re. Pt-Re. Pd-Ag-Rh-Re. Pd-Re)/oxide composite carrier are presented. Samples of grain catalysts were obtained with a method of joint precipitation of components of oxide composite material- carrier and Re, Pt, Pd, Rh, Ag and Ni compounds. Textural-geometrical characteristics of the synthesized samples were investigated. The catalytic activity of laboratory samples was studies in modeling processes of monoxide carbon oxydation and reduction of nitrogen oxides NO_x. The synthesized catalysts were shown to manifest the high catalytic activity in the investigated processes. The catalysts obtained are inferior to similar platinum-containing catalysts.

Key words: rhenium, heterogeneous catalysts, platinum metals, oxide composite carrier, hydrothermal synthesis, catalytic care-neutralizer

M.V. AKSYUTENOK, A.A. MOSKVICHEV, YU.L. GUNKO, O.L. KOZINA, M.G. MIKHALENKO MODELING OF CHARGE-DISCHARGE PROCESSES ON CADMIUM ELECTRODE OF CADMIUM-NICKEL ACCUMULATOR

The mathematical description of charge and discharge processes of porous cadmium electrode is presented. This description allows calculating the current distribution and concentration of hydroxide ions and cadmium hydroxo complexes as well as estimating the influence of appearing gradients of cadmium hydroxo complexes concentration on mass transfer of active substance in electrode body.

Key words: cadmium electrode, charge, discharge, polarization, concentration, mass transfer

D.L. KOTOVA, DO THI LONG, T.A. KRYSANOVA, M.S. BOLOTOVA, S.Yu. VASILIEVA ACID ACTIVATION OF CLINOPTILOLITE TUFF OF POLAR URAL UGRA DEPOSIT

The change of the composition, structure and sorption properties of clinoptilolite tuff at its activation with hydrochloric acid ($C_{HCl} = 0.50 - 5.0$ M) was studied. The influence of acid concentration on the order of cations extraction and on the value of Si/Al parameter was shown. The dealumination at acid activation by 5.0 M HCl was established to result in a slight change in the crystallinity and in the partial amorphization of zeolite phase. The increase in sorption capacity of activated clinoptilolite tuff to ammonium ions and to methylene blue was determined. The changes in regularities of water vapors adsorption were revealed.

Key words: clinoptilolite tuff, acid activation, cation removal, aluminum removal, adsorption

E.M. VOLKOV, V.Yu. ORLOV, T.N. ORLOVA, A.S.LYUTKIN, A.D. KOTOV, N.V. DVORETSKIY INFLUENCE OF IRON (III) OXIDE ON SYNTHESIS PROCESS OF DIPHENYL ETHERS IN POTASSIUM CARBONATE PRESENCE

The process of diphenyl ethers formation at interaction of nitroclorinebenzenes with phenoxide anion interaction taking into account the iron (III) oxide additions was investigated. The influence of hematite genesis on reaction rate was considered. On the basis of obtained data the assumtion was done on the nature of additions action on the proceeding the process under study.

Key words: aromatic nucleophilic substitution, hematite genesis, diphenyl ether, phenoxide anion, iron(III) oxide

Yu.A. DRUZHININA, I.L. GLAZKO, S.V. LEVANOVA OBTAINING ESTERS OF DICARBOXYLIC ACIDS FROM WASTE OF CAPROLACTAM PRODUCTION

The esters of dicarboxylic acids C_4 - C_6 were obtained from residual product of caprolactam production. Physicochemical properties of dicarboxylic acid esters were determined. It was shown that these esters can be used as plasticizing agents.

Key words: adipinic acid, dicarboxylic acids, esters, esterification

V.A. AVER'YANOV, N.T. SEVOST'YANOVA, S.A. BATASHEV ACTIVITY AND KINETIC ASPECT OF PALLADIUM-CONTAINED CATALYSTS INFLUENCE ON REACTION OF CYCLOHEXENE HYDROCARBOMETHOXYLATION

The influence of the Pd-containing catalysts $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, $PdCl_2$ and $(AcO)_2Pd$ promoted by PPh_3 and p-toluenesulfonic acid on the cyclohexene hydrocarbomethoxylation rate were studied. The first reaction order on $(AcO)_2Pd$, fractional one – on $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, and the extreme rate dependence on the $PdCl_2$ concentration was established. The $(AcO)_2Pd$ activity was shown to exceed by a factor 6-7 the $Pd(PPh_3)_2Cl_2$ and $PdCl_2$ activities. The differences in precursors behaviour were interpreted by the hydride mechanism. The presence of the weakly coordinating anions in the precursor was shown to cause the first order on the precursor and high reaction rates while strongly coordinating anions to cause the fractional order and the low rates.

Key words: hydrocarbomethoxylation, cyclohexene, methylcyclohexanecarboxylate, palladiumphosphine complex, kinetic equation

D.A. BEEVA, A.A. BEEV, A.K. MIKITAEV, Z.A. BEEVA SYNTHESIS OF LINEAR THERMOPLASTIC POLYHYDROXYESTERS

The method of synthesis of polyhydroxoesters of bis-phenol A by sedimental polycondensation was developed and some properties of polyhydroxyesters of various structures were investigated. The opportunity of reception of linear polyesters of high molecular weight with a narrow molecular-mass distribution unlike methods which are used now was shown.

Key words: polycondensation, molecular weight, epichlorohydrin, polyhydroxyether

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.

3. Экологические проблемы химии и химической технологии.

- 4. Обзорные статьи.
- 5. Краткие сообщения.
- 6. Научные и методические проблемы.
- 7. Письма в редакцию.

8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены 14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (не более 4, ширина - 8,4 см) и рисунки (ширина – 8 см), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. Поля: верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи, содержацие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДО-ГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian). (см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

• <u>Для журнальной статьи</u> должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125; **Martynov M.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- <u>Для книг</u> должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгено-графия полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 р.
- <u>Тезисы докладов и труды конференций</u>: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- <u>Диссертации</u>: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*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.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией

не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: CTJ.isuct.ru