

УДК 546.27-3.1:533.9:620.2

А.М. Борисов*, С.М. Кузьмин**, В.Г. Востриков*, Н.В. Ткаченко*, В.И. Парфенюк**

ЭЛЕКТРОДУГОВОЙ СИНТЕЗ КАРБОНИТРИДА БОРА И ЕГО ОКИСЛЕНИЕ
ПРИ НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

(*Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В.Скобельцына МГУ им. М.В. Ломоносова,
**Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)
e-mail: anatology_borisov@mail.ru, smk@isc-rus.ru, vip@isc-rus.ru, nicki_tkak@mail.ru

Приводятся результаты исследования высокодисперсного карбонитрида бора, синтезированного методом электродугового испарения реагентов. Показано, что в процессе синтеза происходит эффективное допирование углеродных структур гетероатомами, в результате чего соотношение элементов В:С:N:О в полученном продукте составляет 24:66:6:2, соответственно. Процесс низкотемпературного окисления карбонитридов протекает в две стадии: первая характеризуется накоплением фазы кубического нитрида бора, вторая – накоплением оксида бора.

Ключевые слова: карбонитрид бора, метод электродугового испарения реагентов, низкотемпературное окисление

Важное место среди новых функциональных материалов занимают соединения, принадлежащие к тройным системам В-С-N. В зависимости от способа и условий синтеза полученные материалы могут иметь различные состав и структуру. При этом, с одной стороны, имеется возможность получить различный состав, от нитридов и карбидов и их смесей до тройных соединений $B_xN_yC_z$ самой различной стехиометрии при практически одинаковом строении вещества [1-3]. С другой стороны, в рамках одного и того же состава могут существовать различные структурные модификации. В частности для нитрида бора BN, в дополнение к кубической и гексагональной формам, наблюдают формирование нанотрубок [4-6], наноконусов [7], полых фуллереноподобных частиц [8-10] и наноструктурированного объемного материала [11-13] и т.д. Широкое применение наноструктурных материалов в различных технологических процессах сдерживается низкой производительностью методов их получения. В связи с этим актуальной задачей в настоящее время является создание эффективных методов синтеза подобных наноструктур. Данная работа является продолжением разработки метода синтеза гибридных $B_xN_yC_z$ и неорганических B_xN_y наноструктур, основанного на атомизации реагентов дугowym разрядом и конденсации образующегося пара в химически инертной среде [14, 15].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1. и описана ранее [14, 15]. Реактор для электродугового испарения реагентов представляет собой вакуумируемую камеру (1), снабженную системами для контроля и поддержания дугowego разряда. Контроль давления в рабочей камере осуществляется манометром (8) или вакуумметром. Для проведения синтеза рабочую камеру заполняют инертным газом (He) из баллона (16) до рабочего давления при помощи натекателя (9). С помощью блока питания разряда (10) на распыляемый анод подают напряжение по токоведущей штанге (13). Затем электроды (4) замыкают путем перемещения катода с помощью микролифта (5). При этом зажигается дуговой разряд, приводящий к испарению заполненного смесью реагентов анода. Для изготовления анода использовали цилиндрические графитовые стержни длиной 10 см с внешним диаметром 10 мм со сквозным цилиндрическим отверстием диаметром 6 мм, которое заполняли смесью реагентов (меламин, мочеви́на и борная кислота). Соотношение компонентов в смеси задавали таким образом, чтобы получить в приготовленном электроде соотношение азота и бора равное 3:1.

В реакторе предусмотрена система водяного охлаждения (3), которая обеспечивает осаждение образующихся в результате конденсации

пара частиц на холодную подложку (2). Элементный анализ синтезированного вещества (представляющего собой высокодисперсный порошок) проводили с помощью методов спектрометрии обратного рассеяния α -частиц (POP) и протонов энергии 2.2 и 7.6 МэВ (ЯОР) [16, 17]. Спектрометрия ядерного обратного рассеяния протонов обладает повышенной чувствительностью к легким элементам. Дифференциальные сечения обратного рассеяния протонов на С, N и О в этой области энергии почти в 100 раз больше соответствующих значений для элементов средних атомных номеров периодической таблицы. Глубина анализа достигает несколько десятков микрометров. Дополнительным преимуществом метода ЯОР является неразрушающий образец характер анализа, позволяющий проводить последующий анализ исследуемого образца другими методами. ИК спектры в области $400 - 4000 \text{ см}^{-1}$ регистрировали на спектрофотометре «Avatar 360 FT-IR ESP» используя осушенный КВг квалификации 99+% IR grade (производство ACROS ORGANICS) в качестве иммерсионной среды.

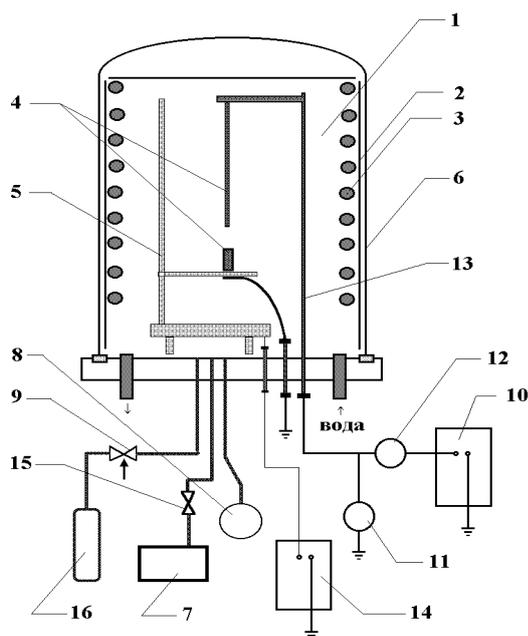


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 – реактор, 2 – охлаждаемая стенка реактора, 3 – охлаждающий контур, 4 – электроды, 5 – микролифт, 6 – вакуумный колпак, 7 – вакуумный пост, 8 – манометр, 9 – натекатель, 10 – блок питания разряда, 11 – вольтметр, 12 – амперметр, 13 – тоководущая штанга, 14 – блок питания микролифта, 15 – вакуумный кран, 16 – баллон с гелием

Fig. 1. The experimental set-up: 1 – reactor, 2 – reactor cooling wall, 3 – cooling line, 4 – electrodes, 5 – microlift, 6 – vacuum vessel, 7 – vacuum pump, 8 – manometer, 9 – inlet valve, 10 – power supply, 11 – voltmeter, 12 – amperemeter, 13 – conductor rod, 14 – power supply of micro lift, 15 – vacuum valve, 16 – helium bomb

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В условиях проведенного электродугового синтеза образование парообразной фазы происходит вследствие термического испарения анода. Образующийся пар поступает в пространство между катодом и анодом, где вследствие дугового разряда величина температуры газа превышает 8000 К [18]. Поэтому в результате испарения электрода происходит образование пара, который состоит, в основном, из малых молекулярных фрагментов и атомов, входящих в исходные вещества. Формирование продуктов синтеза происходит в струе пара, покидающего межэлектродный зазор. Полагают [18, 19], что в струе происходит адиабатическое расширение пара, приводящее к его быстрому охлаждению. Энергия связи, выделяющаяся при присоединении каждого последующего атома к формирующимся частицам, трансформируется первоначально в колебательное возбуждение. Образование и стабилизация энергетически напряженных или каркасных структур с высокой степенью вероятности может происходить только при условии эффективной диссипации колебательного возбуждения при соударениях с атомами инертного газа. В этих условиях процесс встраивания атома в образующуюся частицу тем вероятнее, чем более энергетически выгодно образование химической связи. Это позволяет предложить набор наиболее вероятных структурных единиц (цепочек атомов), из которых должна состоять получающаяся частица, на основании известных значений энтальпии образования связей [20].

Из анализа энтальпий образования связей при парных взаимодействиях атомов В, С и N (представлено на диаграмме, рис. 2) следует, что наиболее энергетически выгодной реакцией с участием атома бора является реакция $B+C=BC$. В то же время, для атома углерода наибольший энергетический эффект будет у реакции $C+N=CN$, а с участием атомарного азота – у реакции $N+N=N_2$. Такое соотношение энтальпий образования связей приводит к накоплению BC и CN радикалов в результате первого шага конденсации. Образование высокостабильного газообразного азота N_2 уводит активный азот из цепочки реакций, однако, на наш взгляд, это не является принципиальной проблемой метода синтеза при достаточном избытке азота в испаряемом веществе. При взаимодействии двухатомных радикалов с атомами наиболее энергетически выгодным процессом оказывается образование карбонитрида бора BCN в результате взаимодействия CN радикала с атомом бора. Таким образом, эффективное образование цепочки атомов $B-C-N$ происходит в двухстадийном процессе:



удаление из карбонитридных $B_xN_yC_z$ структур избыточного углерода:



и только при температурах выше 800°C происходит разрушение образовавшихся в низкотемпературной стадии нитридов бора:

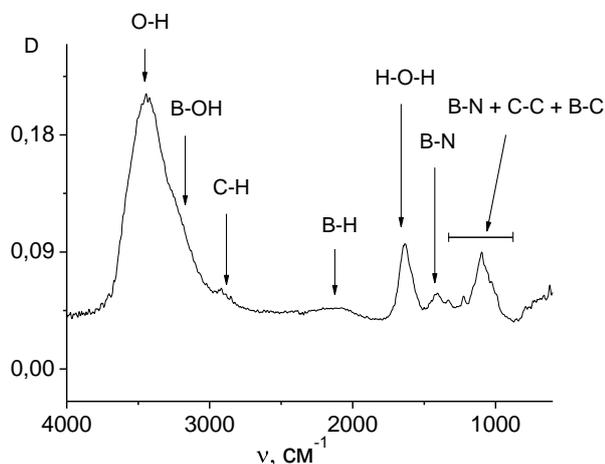
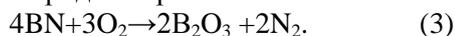
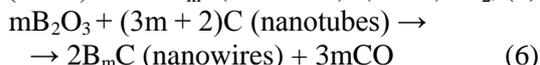
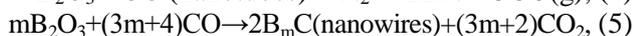
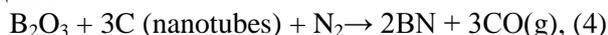
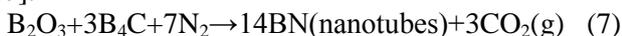


Рис. 4. Колебательный спектр продукта электродугового синтеза
Fig. 4. IR spectrum of arc-discharge synthesized superfine boron carbonitride

В то же время имеются сведения о конверсии оксида бора в нитриды и карбиды при высоких температурах [26], протекающей согласно реакциям:



Набор реакций 4-6 может быть дополнен реакцией между карбидом и оксидом бора, которая в присутствии молекулярного азота приводит к образованию наноструктурированных нитридов [27]:



Очевидно, что в результате окисления карбонитрида доля углерода в образце должна уменьшаться. При этом увеличение интенсивности пика в области 1100 cm^{-1} (рис. 5, образцы 2 и 3) может быть объяснено накоплением в процессе низкотемпературного отжига карбонитридов с низким содержанием углерода и кубического нитрида бора [28]. Отметим также возрастание интенсивности плеча в области 3200 cm^{-1} , свидетельствующее о повышении способности термоокисленного вещества к химической адсорбции воды. При этом отсутствуют линии, которые можно было бы отнести к оксидам бора, углерода или азота. Дальнейшее окисление вещества при тех же условиях приводит к появлению полос 1190 и 1460 cm^{-1} ,

относящихся к оксиду бора (рис. 5, образец 4). Для этого образца также наблюдается существенное возрастание интенсивности полосы около 3200 cm^{-1} (валентные колебания B-O-H), и явное усиление поглощения в области 2200 cm^{-1} (валентные колебания B-H), что может быть объяснено высокой гигроскопичностью оксида бора.

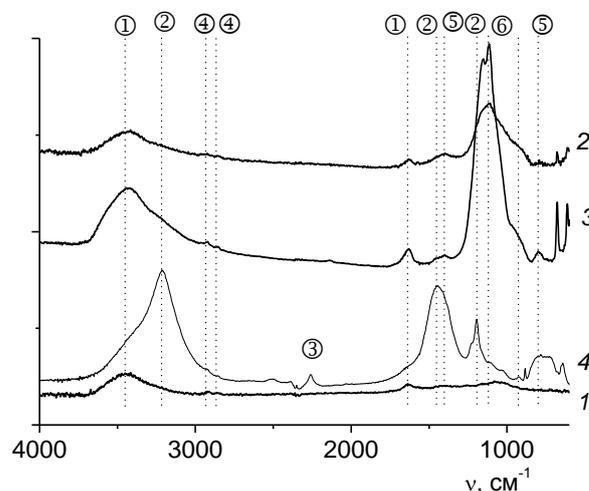


Рис 5. Изменение колебательного спектра продукта плазмохимического синтеза при окислении на воздухе в течение
 $1 - 0$ часов, $2 - 100$ часов, $3 - 300$ часов, $4 - 400$ часов. Отношение линий ① - O-H и H-O-H (вода); ② - B-O и B-O-H; ③ - B-N; ④ - C-H; ⑤ - h B-N; ⑥ - c B-N

Fig. 5. The evolution of IR spectrum of the product of arc-discharge synthesis at oxidation in air for $1 - 0$ hours, $2 - 100$ hours, $3 - 300$ hours, $4 - 400$ hours. The lines reference is: ① - O-H and H-O-H (water); ② - B-O and B-O-H; ③ - B-N; ④ - C-H; ⑤ - h B-N; ⑥ - c B-N

Элементный анализ, проведенный методом ЯОР, доказывает существенное увеличение концентрации кислорода в образце при длительных временах окисления. Соотношение элементов B:C:N:O для образца 4 (спектр ЯОР на рис. 3b) становится равным 20:29:13:32, соответственно. Полученный результат плохо согласуется с мнением о высокой термической стабильности нитридов бора [29]. Данное расхождение объяснимо. Во-первых, окисление частиц нитрида бора в результате отжига на воздухе при температуре около 400°C может быть связано с повышенной реакционной способностью наночастиц [30, 31]. Другой причиной образования оксида бора может быть участие воды в окислительном процессе, приводящее как к снижению температуры, при которой происходит окисление нитрида бора до оксида бора, так и к увеличению скорости окисления [32,33].

Выражаем благодарность за участие в проведении исследования и обсуждении результатов В.С. Куликаускасу, Е.А. Романовскому и С.В. Силкину.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки по мероприятию 1.1 «Проведение научных исследований коллективами научно-образовательных центров», контракт № 02.740.11.0389.

ЛИТЕРАТУРА

- Zhang Y.F., Tang Y.H., Lee C.S., Bello I., Lee S.T. // *Diamond and Related Materials*. 1999. V. 8. P. 610–613.
- Mattesini M., Matar S.F. // *Computational Materials Science*. 2001. V. 20. P. 107–119.
- Gammer K., Kolber T., Piplits K., Nowikow K., Tang X., Haubner R., Hutter H. // *Thin Solid Films*. 2002. V. 406. P. 98–102.
- Rao C.N.R., Nath M. // *Dalton Trans*. 2003. V. 1. P. 1–24
- Wu J., Han W.Q., Walukiewicz W., Ager III J.W., Shan W., Haller E.E., Zettl A. // *Nano letters*. 2004. V. 4. N 4. P. 647–650.
- Kim S.Y., Park J., Choi H.C., Ahn J. P., Q. H. Jin, Kang H.S. // *J. Am. Chem. Soc*. 2007. V. 129. P. 1705–1716.
- Han W.Q., Bourgeois L., Bando Y., Kurashima K. Sato T. // *Appl. Phys. A*. 2000. V. 71. P. 83–85.
- Narita I., Oku T. // *Diamond and Related Materials*. March-July 2003. V. 12. Issues 3-7. P. 1146-1150.
- Oku T., Nishiwaki A., Narita I., Gonda M. // *Chem. Phys. Lett*. 2003. V. 380. P. 620–623.
- Wang X., Xie Y., Guo Q. // *Chem. Commun*. 2003. P. 2688–2689.
- Бацанов С.С., Блохин Г.Е., Дерibas А.А. // *ЖСХ*. 1965. Т. 6. С. 227-232;
Batsanov S.S., Blokhin G.E., Deribas A.A. // *Zhurn. Struct. Khim*. 1965. V. 6. P. 227-232 (in Russian).
- Покропивный В.В., Смоляр А.С., Покропивный А.В. // *ФТТ*. 2007. Т. 49. Вып. 3. С. 562-568;
Pokropivnyi V.V., Smolyar A.S., Pokropivnyi A.V. // *Fiz. Tverd.Tela*. 2007. V. 49. N 3. P. 562-568 (in Russian).
- Matxain J. M., Eriksson L. A., Mercero J. M., Lopez X., Piris M., Ugalde J.M., Poater J., Matito E., Sola M. // *J. Phys. Chem. C*. 2007. V. 111. P. 13354-13360.
- Милеев М.А., Кузьмин С.М., Парфенюк В.И. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2007. Т. 50. Вып. 8. С. 93–97;
Mileev M.A., Kuzmin S.M., Parfenyuk V.I. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2007. V. 50. N 8. P. 93-27 (in Russian).
- Кузьмин С.М., Силкин С.В., Парфенюк В.И., Борисов А.М., Востриков В.Г., Романовский Е.А. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 23-26;
Kuzmin S.M., Silkin S.V., Parfenyuk V.I., Borisov A.M., Vostrikov V.G., Romanovskiy E.A. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol*. 2009. V. 52. N 3. P. 23-26 (in Russian).
- Романовский Е.А., Беспалова О.В., Борисов А.М., Горяга Н.Г. // *Наука в России*. 1997. № 3. С. 4-12;
Romanovskiy E.A., Bepalova O.V., Borisov A.M., Goryaga N.G. // *Nauka v Rosii*. 1997. N 3. P. 4-12 (in Russian)
- Беспалова О.В., Борисов А.М., Востриков В.Г., Романовский Е.А., Серков М.В. // *Ядерная физика*. 2009. Т. 72. № 10. С. 1721-1729;
Bepalova O.V., Borisov A.M., Vostrikov V.G., Romanovskiy E.A., Serkov M.V. // *Yadernaya Phizika*. 2009. V. 72. N 10. P.1721-1729 (in Russian).
- Bilodeau J.-F., Pousse J., Gleizes A. // *Plasma Chem. and Plasma Proc*. 1998. V. 18. N 2. P. 285 – 303.
- Лозовик Ю.Е., Попов А.М. // *УФН*. 1997. Т. 167. № 7. С. 751-774;
Lozovik Yu.E., Popov A.M. // *UFN*. 1997. V. 167. N 7. P. 751-774 (in Russian)
- Гурвич Л.В., Карачевцев Г.В., Кондратьев В.Н., Лебедев Ю.А., Медведев Ю.А., Потапов В.К., Ходеев Ю.С. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: «Наука». 1974. 351 с.;
Gurvich L.V., Karachevtsev G.V., Kondrat'ev V.N., Lebedev Yu.A., Medvedev Yu.A., Potapov V.K., Khodeev Yu.S. Energy of Chemical Bonds Breaking. Ionization potentials and electron affinities. M.: Nauka. 1974. 351 p. (in Russian).
- Файнер Н.И., Косинова М.Л., Румянцев Ю.М. // *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. 2001. Т. XLV. № 3. С. 101-108;
Faiyner N.I., Kosinova M.L., Romyantsev Yu.M. // *Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva*. 2001. T. XLV. N 3. P. 101-108 (in Russian).
- Oku T., Kuno M. // *Diamond and Related Materials*. 2003. V. 12. P. 840–845.
- Xu F., Xie Y., Zhang X., Zhang S., Liu X., Tian X. // *Inorg. Chem*. 2004. V. 43. P. 822–829.
- Кузьмин С.М., Милеев М.А., Силкин С.В., Парфенюк В.И. Тез. докл. I Международной конференции (НАНСИС-2007) «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии». Украина. Киев. 21-23 ноября 2007. С. 546;
Kuzmin S.M., Mileev M.A., Silkin S.V., Parfenyuk V.I. Proc. Proceedings of I International Conference on Nanoscale Systems: Structure. Properties. and Technology". Ukraine. Kiev. November 21-23. 2007. P. 546 (in Russian).
- Han W.-Q., Mickelson W., Cumings J., Zettl A. // *Appl. Phys. Lett*. 2002. V. 81. N 6. 5. P. 1110-1112.
- Han W.-Q., Kohler-Redlich P., Ernst F., Ruhle M. // *Chem. Mater*. 1999. V. 11. P. 3620-3623.
- Pokropivny V., Lohmus R., Hussainova I., Pokropivny A., Vlassov S. Introduction to nanomaterials and nanotechnology. University of Tartu. 2007. 225 p.
- Kurooka S., Ikeda T., Suzuki M., Tanaka A. // *Diamond and Related Materials*. 2003. V. 12. P. 1122–1126.
- Cofer C. G., Economy J. // *Carbon*. 1995. V. 33. N 4. P. 389-395.
- Сергеев Г.Б. // *Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева*. 2002. Т. XLVI. № 5. С.22-29;
Sergeev G.B. // *Zhurn. Ross. Khim. ob-va im. D.I. Mendeleeva*. 2002. T. XLVI. № 5. С. 22-29 (in Russian).
- Valmalette J.Ch., Isa M. // *Chem. Mater*. 2002. V. 14. P. 5098-5102.
- Подобедя Л.Г., Царик А.К., Буравов А.Д. // *Порошковая металлургия*. 1976. № 9(165). С. 44-47.
Podobeda L.G., Tsarik A.K., Buravov A.D. // *Poroshkovaya Metallurgiya*. 1976. N 9(165). P. 44-47 (in Russian).
- Naslain R., Guette A., Rebillat F., Le Gallet S., Lamoureux F., Filipuzzi L., Louchet C. // *Journal of Materials Science*. 2004. V. 39. P. 7303 – 7316.

С.П. Макарова*, Е.В. Румянцев*, Е.В. Антина***

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ АЛКИЛИРОВАННЫХ БИЛАТРИЕНОВ С Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) И Pb(II) В ДИМЕТИЛФОРМАМИДЕ

(*Ивановский государственный химико-технологический университет,

**Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)

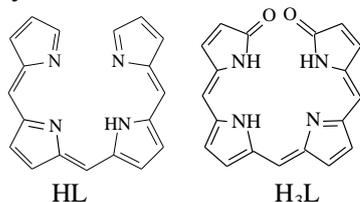
e-mail: makarova@isuct.ru

Методом электронной спектроскопии исследованы процессы комплексообразования 7,8,12,13-тетраэтилбилатриена-а,б,с и 7,13-диметил-8,12-дибутилбилатриена-а,б,с с ацетатами Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) и Pb(II) в диметилформамиде при 298.15 К. Во всех системах наблюдалось образование металлокомплексных частиц, что позволило определить их составы, предположить структуру и определить константы процессов комплексообразования. Установлено, что координация билатриенов ионами d-металлов сопровождается образованием моноядерных комплексов, а ионом Pb²⁺ – билигандного комплекса. Рассмотрены закономерности влияния катиона-комплексообразователя на термодинамическую устойчивость моноядерных билатриеновых хелатов.

Ключевые слова: комплексообразование, билатриены, d-металлы, свинец (II), моноядерные комплексы, билигандный комплекс, электронные спектры, устойчивость

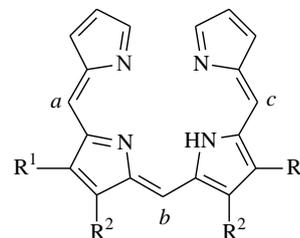
Комплексообразование линейных олигопирролов, структурной единицей которых является молекула дипирролилметена, привлекает большой интерес [1]. Это связано, в первую очередь, с широкими возможностями структурного дизайна металлокомплексов. В частности, линейные тетрапирролы, вследствие высокой конформационной подвижности, склонны к формированию как моно-, так и биядерных гомо- и гетеролигандных комплексов. Весьма привлекательными для практики являются спектральные и фотофизические свойства как самих лигандов и их протонированных форм, так и металлокомплексов [2]. В настоящее время линейные олигопирролы и их металлокомплексы находят применение во многих областях науки и техники, например, в качестве оптических преобразователей [3], фотосенсибилизаторов [4], мембранных переносчиков ионов тяжелых металлов [5] и др.

Среди представителей линейных тетрапирролов наиболее полно изучена координационная химия билирубина [6-8], биладиенов [9, 10], биливердина [11, 12], в то время как сведения о билатриенах практически отсутствуют и ограничены работами [13, 14]. В молекулах билатриенов (HL) и их окисленных форм – билиндионов (H₃L) происходит полное объединение ароматических систем пиррольных колец в единую π-электронную систему:



В результате спектральные характеристики билатриенов и их изменения при протонировании и комплексообразовании отличны от таковых для дипирролилметеновых и биладиеновых хромофоров [1]. Окисленные аналоги билатриенов – билиндионы образуют с двух- и трехзарядными ионами металлов преимущественно моноядерные хелаты за счет трех ковалентных и одной донорно-акцепторной связей M–N [15, 16]. Возможности координации восстановленной формы билатриена HL ограничены образованием одной ковалентной и трех донорно-акцепторных связей, что создает необходимость присутствия в координационной сфере дополнительного аниона – ацидолиганда исходной соли металла.

Цель настоящей работы – определение состава и констант образования комплексов алкилированных билатриенов – 7,8,12,13-тетраэтилбилатриена-а,б,с (**1**) и 7,13-диметил-8,12-дибутилбилатриена-а,б,с (**2**) с Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) и Pb(II).



1 (R¹ = R² = Et), **2** (R¹ = Me, R² = Bu)

В качестве растворителя для проведения реакций комплексообразования был выбран диметилформамид (ДМФА) ввиду его удовлетворительной сольватирующей способности по отношению к реагентам и продуктам реакции [17].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

7,8,12,13-тетраэтилбилатриен-*a,b,c* и 7,13-диметил-8,12-дибутилбилатриен-*a,b,c* получали окислением исходных билатриенов-*a,c* (в составе бромистоводородных солей) в соответствии с традиционными схемами синтеза подобных соединений [18, 19].

Тригидробромид 7,8,12,13-тетраэтилбилатриена-*a,b,c*, [C₂₇H₃₃Br₃N₄]: ИК спектр (KBr, ν , см⁻¹): 3437 с, 3377 с, 3123 с, 2972 сл, 2454 сл, 2322 сл, 1723 с, 1462 с, 1367 с, 1263 ср, 1121 ср, 1070 ср, 992 с, 953 ср, 864 с, 810 с, 701 с, 667 с, 622 с, 558 с, 538 ср, 509 ср, 461 сл. ЭСП (λ_{max} , нм/лге): для HL·3HBr: 741/4.63, 680 (пл.), 415/4.89 (ДМСО); для HL: 633/4.17, 380/4.61 (ДМФА).

Тригидробромид 7,13-диметил-8,12-дибутилбилатриена-*a,b,c*, [C₂₇H₃₃Br₃N₄]: ИК спектр (KBr, ν , см⁻¹): 3445 с, 3371 с, 3121 с, 2918 сл, 2449 сл, 2362 с, 1731 с, 1455 ср, 1360 ср, 1263 ср, 1139 ср, 1065 ср, 997 с, 952 ср, 865 с, 701 сл, 621 с, 536 ср, 515 ср, 467 сл. ЭСП (λ_{max} , нм/лге): для HL·3HBr: 741/4.58, 676 (пл.), 415/4.86 (ДМСО); для HL: 633/4.23, 380/4.62 (ДМФА).

Ацетаты Zn(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II) и Pb(II) квалификации «ч.», «х.ч.» («Химмед», Россия) перекристаллизовывали из ледяной уксусной кислоты [20] с последующим обезвоживанием и определением состава гидратов термogravиметрическим методом (дериватограф MOM 1000D).

Диметилформамид квалификации «ос. ч.» осушали над молекулярными ситами 4 Å и перегоняли при пониженном давлении [21]. Содержание остаточной воды (менее 0.02 масс. %) контролировали амперометрическим титрованием по методу Фишера. Очищенный растворитель хранили над молекулярными ситами.

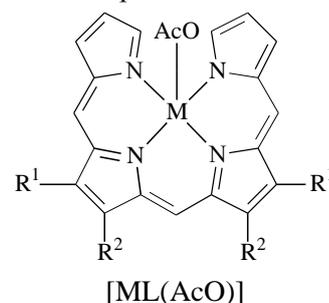
Электронные спектры поглощения (ЭСП) лигандов и их металлокомплексов в растворах ДМФА регистрировали в области 350–800 нм на спектрофотометре СФ-104 («Аквилон», Россия), управляемого с ПК при помощи программного комплекса «UVWin 5.1.0». Исследования проводились в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя 2 и 10 мм, помещенных в термостатируемую при 298.15±0.05 К ячейку (модуль переноса тепла Пельтье).

Для определения стехиометрического состава, равновесных концентраций и кажущихся молярных коэффициентов поглощения образующихся комплексов применяли метод молярных отношений [22]. Диаграммы метода молярных отношений получали, определяя независимо коэффициенты молярного поглощения ϵ_M и ϵ_L и от-

кладывая на оси ординат величину поглощения металлокомплекса за вычетом поглощения лиганда при данной длине волны: $\Delta A = A_{\text{ML}} - A_{\text{HL}}$. Концентрации реагентов варьировали в интервале $10^{-6} - 10^{-4}$ моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образование металлокомплексных частиц сопровождается существенным преобразованием двухполосного спектра лиганда с сохранением семейства изобестических точек во всей области составов реакционной смеси (рис. 1–3). В случае взаимодействия билатриенов с ацетатами Zn(II) и Cd(II) наблюдается расщепление одной полосы поглощения лиганда, вызванной π - π^* -электронным переходом, на несколько компонент. Возникновение новых возбужденных состояний хромофора может быть вызвано только сильным экситонным взаимодействием объединенных в единый контур π -орбиталей пиррольных циклов. Это возможно для случая образования моноядерных хелатов следующего строения:



При образовании комплексов меди(II) в ЭСП реакционных смесей наблюдаются специфические изменения (рис. 2). При соотношениях $c_M/c_L < 2.0$ в спектре появляется длинноволновый максимум поглощения (563 ÷ 564 нм) и узкий пик в ближней УФ-области (408 нм). Последний вызван эффективным переносом заряда с лиганда на комплексобразователь по системе координационных связей и является достаточно характерным для комплексов Cu(II) с линейными олигопирролами [1]. В условиях $c_M/c_L \geq 2.0$ наблюдается гипсохромное смещение длинноволнового максимума и полосы переноса заряда, что свидетельствует об образовании нового координационного соединения в растворе. Фиксируемое увеличение энергии электронного перехода вследствие переноса электронной плотности с лиганда на металлический центр вызвано возникновением координационных связей с еще одним ионом Cu(II), что подтверждается данными, обсуждаемыми ниже.

При взаимодействии исследуемых билатриенов с ацетатом Pb(II) в ЭСП появляется интенсивная полоса поглощения при 515 нм (рис. 3). Отличия ЭСП комплекса Pb(II), по сравнению с

рассматриваемыми выше, свидетельствуют об образовании металлокомплексной частицы другой структуры.

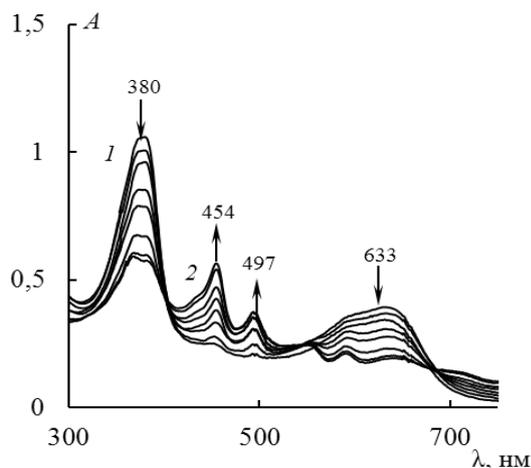


Рис. 1. ЭСП растворов 1– $\text{Cd}(\text{AcO})_2$ –ДМФА; $c_{\text{HL}}^0 = 2.39 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{Cd}(\text{AcO})_2}^0 : 0.48 \cdot 10^{-5}$ (1) моль/л, $7.26 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2); остальные кривые соответствуют промежуточным значениям концентраций $\text{Cd}(\text{AcO})_2$

Fig. 1. UV-vis spectra of solutions for system 1– $\text{Cd}(\text{AcO})_2$ –DMF; $c_{\text{HL}}^0 = 2.39 \cdot 10^{-5}$ M, $c_{\text{Cd}(\text{AcO})_2}^0 : 0.48 \cdot 10^{-5}$ (1) M, $7.26 \cdot 10^{-5}$ M (2); other curves correspond to intermediate values of $\text{Cd}(\text{AcO})_2$ concentrations

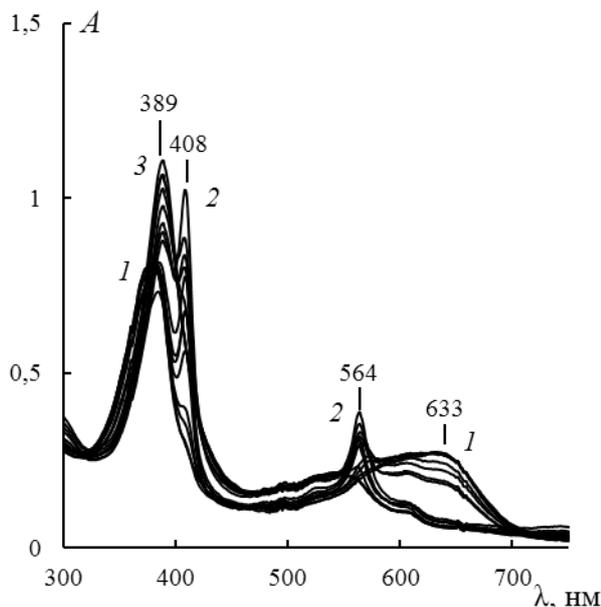


Рис. 2. ЭСП растворов 2– $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ –ДМФА; $c_{\text{HL}}^0 = 2.22 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{Cu}(\text{AcO})_2}^0 : 0.23 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1); $2.77 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2); $6.93 \cdot 10^{-5}$ моль/л (3); остальные кривые соответствуют промежуточным значениям концентраций $\text{Cu}(\text{AcO})_2$

Fig. 2. UV-vis spectra of solutions for system 2– $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ –DMF; $c_{\text{HL}}^0 = 2.22 \cdot 10^{-5}$ M, $c_{\text{Cu}(\text{AcO})_2}^0 : 0.23 \cdot 10^{-5}$ M (1); $2.77 \cdot 10^{-5}$ M (2); $6.93 \cdot 10^{-5}$ M (3); other curves correspond to intermediate values of $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ concentrations

Как следует из диаграмм молярных отношений (рис. 4 а), в исследуемых системах при

комплексобразовании с $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Mn}(\text{II})$ образуются комплексы состава 1:1 со структурой, приведенной выше – $[\text{ML}(\text{AcO})]$.

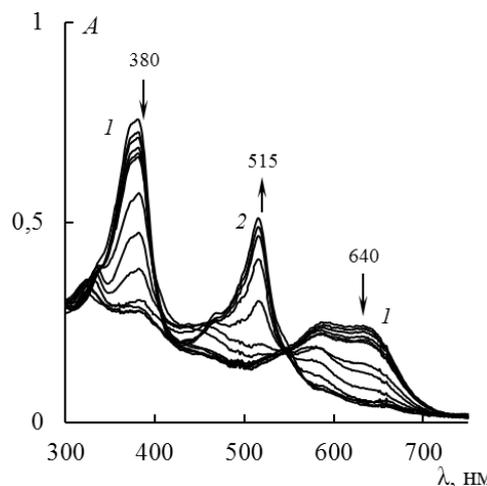
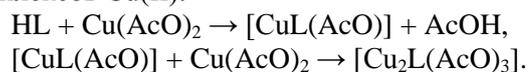


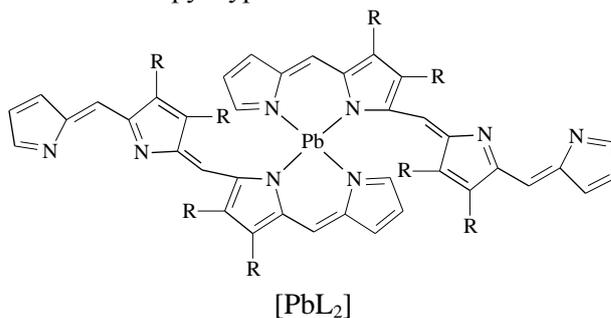
Рис. 3. ЭСП растворов 2– $\text{Pb}(\text{AcO})_2$ –ДМФА; $c_{\text{HL}}^0 = 2.42 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $c_{\text{Pb}(\text{AcO})_2}^0 : 0.26 \cdot 10^{-5}$ моль/л (1); $7.87 \cdot 10^{-5}$ моль/л (2); остальные кривые соответствуют промежуточным значениям концентраций $\text{Pb}(\text{AcO})_2$

Fig. 3. UV-vis spectra of solutions for system 2– $\text{Pb}(\text{AcO})_2$ –DMF; $c_{\text{HL}}^0 = 2.42 \cdot 10^{-5}$ M, $c_{\text{Pb}(\text{AcO})_2}^0 : 0.26 \cdot 10^{-5}$ M (1); $7.87 \cdot 10^{-5}$ M (2); other curves correspond to intermediate values of $\text{Pb}(\text{AcO})_2$ concentrations

На диаграммах молярных отношений для системы $\text{HL}–\text{Cu}(\text{AcO})_2$ (рис. 4 б) наблюдаются четкие изломы при соотношениях $c_{\text{M}}/c_{\text{L}}=1.0$ и 2.0 , соответствующим формальным составам $[\text{Cu}_2\text{L}]$ и $[\text{Cu}_2\text{L}_2]$. Таким образом, анализ спектральных данных и диаграмм «состав – свойство» показывает, что в исследуемых растворах в зависимости от соотношения концентраций реагентов происходит последовательное образование моно- и биядерного комплексов $\text{Cu}(\text{II})$:



В случае образования комплекса свинца(II) диаграммы молярных отношений (рис. 4 в) имеют единственную точку перегиба при соотношении $c_{\text{M}}/c_{\text{L}} = 0.5$, что соответствует билигандному комплексу формального состава $[\text{PbL}_2]$ с предполагаемой структурой:



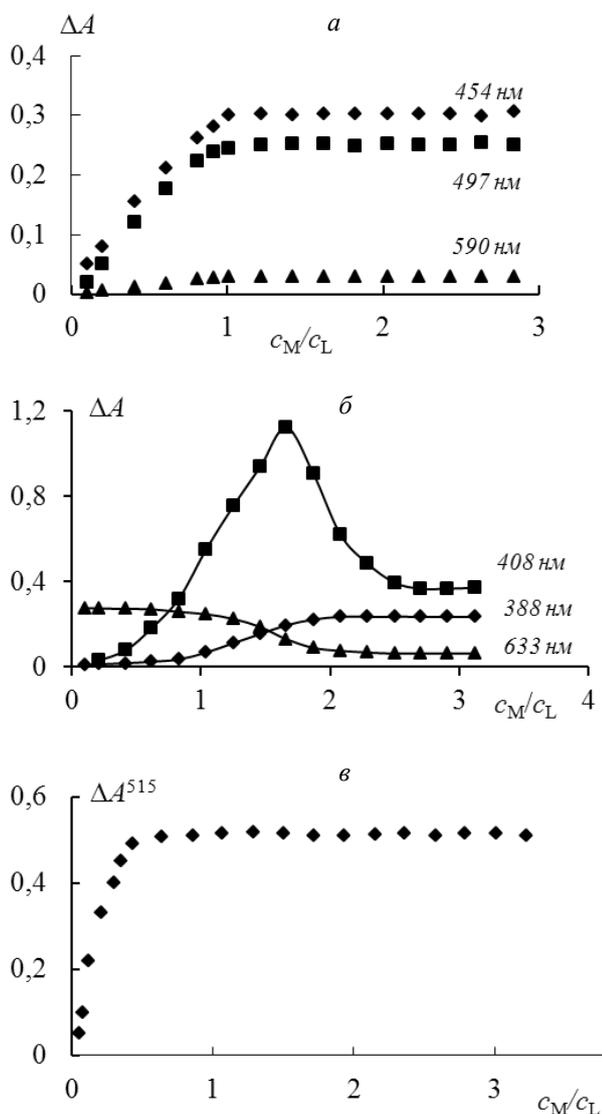
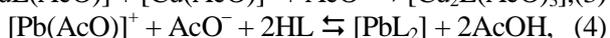
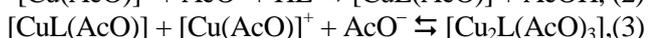
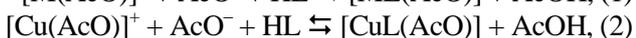
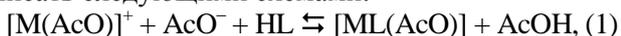


Рис. 4. Кривые молярных отношений для систем: $\text{Cd}(\text{AcO})_2$ -ДМФА (а), $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ -ДМФА (б), $\text{Pb}(\text{AcO})_2$ -ДМФА (в) при $c_{\text{HL}} = \text{const}$ и варьируемой концентрации соли металла
Fig. 4. Molar ratio curves for systems: $\text{Cd}(\text{AcO})_2$ -DMF (a), $\text{Cu}(\text{AcO})_2$ -DMF (б), $\text{Pb}(\text{AcO})_2$ -DMF (в) at $c_{\text{HL}} = \text{const}$ and variable concentration of metal salt

Основываясь на полученных данных, а также результатах работ [23] по исследованию диссоциативных и сольволитических процессов ацетатов металлов в полярных электронодонорных растворителях, равновесия образования металлокомплексов билатриенов в ДМФА можно описать следующими схемами:



в соответствии с которыми были определены концентрационные константы (K^c) исследуемых процессов комплексообразования. Рассчитанные из спектральных данных константы равновесий про-

являют зависимость от начальной концентрации соли металла. Применяя подход, используемый в работах [24], экстраполяцией зависимостей $\lg K^c$ от квадратного корня из значения ионной силы раствора, создаваемой за счет внешнесферной диссоциации сольватосоединений металлов, были определены соответствующие термодинамические константы ($\lg K^\circ$), численные значения которых приведены в таблице.

Таблица

Характеристики ЭСП и термодинамические константы образования комплексов $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$ и $\text{Pb}(\text{II})$ с билатриенами **1** и **2** в ДМФА при 298.15 К

Table. Characteristics of UV-vis spectra and thermodynamic constants of complex formation of $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{II})$ и $\text{Pb}(\text{II})$ with bilatrienes **1** and **2** in DMF under 298.15 K

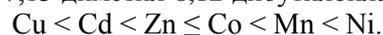
Комплекс	λ_{max} , нм	$\lg K^\circ$
HL = 1		
$[\text{ZnL}(\text{AcO})]$	369, 456, 510, 562, 600	5.97 ± 0.17
$[\text{CdL}(\text{AcO})]$	369, 454, 497, 555, 590	5.37 ± 0.15
$[\text{CoL}(\text{AcO})]$	367, 399, 525, 568	5.98 ± 0.13
$[\text{NiL}(\text{AcO})]$	395, 551, 580	7.38 ± 0.15
$[\text{MnL}(\text{AcO})]$	405, 467	9.61 ± 0.11
$[\text{CuL}(\text{AcO})]$	408, 563	5.15 ± 0.15
$[\text{Cu}_2\text{L}(\text{AcO})_3]$	388, 530	10.77 ± 0.16
$[\text{PbL}_2]$	515	8.70 ± 0.10
HL = 2		
$[\text{ZnL}(\text{AcO})]$	369, 427, 454, 497, 596	6.08 ± 0.16
$[\text{CdL}(\text{AcO})]$	364, 454, 497, 594, 710	5.98 ± 0.16
$[\text{CoL}(\text{AcO})]$	367, 523, 567	7.28 ± 0.14
$[\text{NiL}(\text{AcO})]$	395, 553, 584	10.19 ± 0.13
$[\text{MnL}(\text{AcO})]$	407	9.71 ± 0.10
$[\text{CuL}(\text{AcO})]$	408, 564	5.61 ± 0.11
$[\text{Cu}_2\text{L}(\text{AcO})_3]$	389, 540	12.00 ± 0.17
$[\text{PbL}_2]$	515	8.76 ± 0.16

В целом, исследуемые координационные соединения билатриена являются достаточно стабильными соединениями. Увеличение численных значений $\lg K^\circ$ для однотипных по составу металлокомплексов билатриенов наблюдается в следующих рядах комплексообразователей:

для 7,8,12,13-тетраэтилбилатриена-*a,b,c*:



для 7,13-диметил-8,12-дибутилбилатриена-*a,b,c*:



Различия в характере алкилирования лигандов не влияют на общую закономерность увеличения устойчивости билатриеновых комплексов *d*-металлов. Более высокие значения K° для реакций с лигандом **2** можно объяснить индукционно-стерическими эффектами бутильных заместителей в сравнении с этильными у лиганда **1**.

Ранее были исследованы процессы комплексообразования ацетатов ряда *d*-металлов с

декаметилзамещенным биладиена-*a,c* [25, 26]. По сравнению с однотипными по строению биладиеновыми комплексами, хелаты билатриенов значительно менее устойчивы. Так, логарифм константы образования $\lg K^\circ$ моноядерного комплекса цинка(II) с биладиеном в идентичных условиях проведения эксперимента составляет почти вдвое большую величину (10.21 ± 0.37). Различия в стабилизации рассматриваемых комплексов связаны с неэквивалентностью донорных атомов координационных центров билатриена и биладиена: в первом случае образуется одна ковалентная связь M–N, во втором – две.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что координация билатриенов двухзарядными ионами *d*-металлов приводит, преимущественно, к образованию моноядерных металлокомплексов – [ML(АсО)]. В то время как при взаимодействии исследуемых лигандов с ионом *p*-элемента (Pb^{2+}) наблюдается образование билигандного комплекса – [PbL₂].

Авторы выражают признательность профессору А.С. Семейкину (Ивановский государственный химико-технологический университет, кафедра органической химии) за любезно предоставленные исходные соединения – соли алкилированных биладиенов.

Работа поддержана грантом Президента Российской Федерации для молодых российских ученых – кандидатов наук (№ МК-401.2011.3) и ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы (госконтракты № 14.740.11.0617 и 02.740.11.0253).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Антина Е.В., Румянцев Е.В.** Химия билирубина и его аналогов. М.: Красанд. 2009. 352 с.;
Antina E.V., Rumyantsev E.V. The chemistry of bilirubin and its analogs. M.: Krasand. 2009. 352 p. (in Russian).
2. **Wood T.E., Thompson A.** // Chem. Rev. 2007. V. 107. N 5. P. 1831-1861.
3. **Mackey M.S., Sisk W.N.** // J.Dyes and Pigments. 2001. V.51. N 2-3. P.79-85.
4. **Killoran J., Allen L., Gallagher J.F., Gallagher W.M., O'Shea D. F.** // Chem. Commun. 2002. N 17. P. 1862-1863
5. **Falk H., Flödl H.** // Monatsh. Chem. 1988. V. 119. N 10. P. 1155-1160.
6. **Van Norman J.D., Yatsko E.T.** // Bioinorg. Chem. 1978. V. 9. N 4. P. 349-353.
7. **Pirone C., Quirke M.E., Priestap H.A., Lee D.W.** // J. Am. Chem. Soc. 2009. V. 131. N 8. P. 2830-2834.
8. **Falk H.** The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments. New York: Wien. 1989. 567 p.
9. **Sheldrick W.S., Engel J.** // Acta Cryst. 1981. B. 37. P. 250-252.
10. **Khoury R.G., Jaquinod L., Smith K.M.** // Tetrahedron. 1998. V. 54. N 11. P. 2339-2346.
11. **Zahedi M., Bahrami H., Shahbazian S., Safari N., Ng. S.W.** // Journal of Molecular Structure (Theochem). 2003. V. 633. N 1. P. 21-33.
12. **Krois D., Lehner H.** // J. Chem. Soc. Perkin. Trans 2. 1993. N 7. P. 1351-1360.
13. **Nittler M.P., Desai R.A., Salikof D.A., Kurtin W.E., Michelle M.** // Journal of Chromatography A. 1997. N 779 (12). P. 205-214.
14. **Boiadjev S.E., Lightner D.A.** // Tetrahedron: Asymmetry. 1999. N 10. P. 607-655.
15. **Balch A.L., Mazzanti M., Noll B.C., Olmstead M.M.** // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. N 20. P. 9114-9122.
16. **Koerner R., Olmstead M.M., Ozarowski A., Phillips S.L., Van Calcar P.M., Winkler K., Balch A.L.** // J. Am. Chem. Soc. 1998. V. 120. N 6. P. 1274-1284.
17. **Десоки А., Румянцев Е.В., Антина Е.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 16-20;
Desoky A., Rumyantsev E.V., Antina E.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N. 11. P. 16-20. (in Russian).
18. Успехи химии порфиринов. / Под ред. О.А. Голубчикова. СПб.: НИИ Химии СПбГУ. 2004. Т. 4. С. 7-30;
Advances of chemistry of porphyrins. Edited by O.A. Golubchikov. SPb.: Research institute of chemistry of SPbSU. 2004. V. 4. P. 7-30 (in Russian).
19. **McDonagh A.F., Palma L.A.** // Biochem. J. 1980. V. 189. N 2. P. 193-208.
20. **Гордон А., Форд Р.** Спутник химика. М.: Мир. 1976. 447 с.;
Gordon A., Ford R. Guide of chemist. M.: Mir. 1976. 447 p. (in Russian).
21. **Вайсберг А., Проскауэр Э., Риддик Дж.** Органические растворители. Физические свойства и методы очистки. М.: Иностр. лит. 1958. 505 с.;
Vaiysberg A., Proscauer E., Riddick J. Organic solvents. Physical properties and method of cleaning. M.: Inostr. lit. 1958. 505 p. (in Russian).
22. **Бек М., Надьпал И.** Исследование комплексообразования новейшими методами. М.: Мир. 1989. 413 с.;
Bek M., Nadypal I. Investigation of complex formation by up-to-date methods. M.: Mir. 1989. 413 p. (in Russian).
23. **Голубчиков О.А., Березин Б.Д.** // Журн. физ. химии. 1986. Т. LX. В. 9. С. 2113-2126;
Golubchikov O.A., Berezin B.D. // Zhurn. Phiz. Khimii. 1986. V. LX. N 9. P. 2113-2126 (in Russian).
24. **Миронов И.В.** Влияние среды и комплексообразование в растворах электролитов. Новосибирск: ИНХ СО РАН. 2003. 239 с.;
Mironov I.V. The effect of medium and complex formation of electrolytes in solutions. Novosibirsk: ИС SD RAS. 2003. 293 p. (in Russian).
25. **Антина Е.В., Захарова С.П., Румянцев Е.В.** // Коорд. Химия. 2006. Т. 32. № 7. С. 547-551;
Antina E.V., Zakharova S.P., Rumyantsev E.V. // Koord. Khimiya. 2006. V. 32. N. 7. P. 547-551 (in Russian).
26. **Макарова С.П., Румянцев Е.В., Антина Е.В.** // Журнал физ. химии. 2008. Т. 82. № 12. С. 2255-2259;
Makarova S.P., Rumyantsev E.V., Antina E.V. // Zhurn. Phiz. Khimii 2008. V. 82. N. 12. P. 2255-2259 (in Russian).

Кафедра неорганической химии

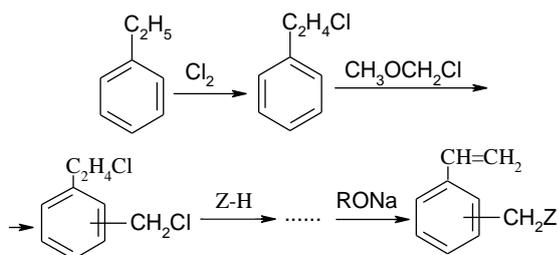
А.М. Магеррамов, Г.Ш. Дурускари, Х.А. Гаразаде, А.Г. Лютфалиев, И.А. Алиев, М.Н. Магеррамов

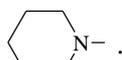
СИНТЕЗ НЕКОТОРЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ СТИРОЛА

(Бакинский государственный университет)
e-mail: xatire-qarazade@rambler.ru*Дегидрохлорирование продуктов замещения атома хлора хлорметильной группы в соединениях хлорметилирования 1-фенил-2-хлорпропана приводит к образованию азотсодержащих производных стирола с выходом до 70%.***Ключевые слова:** стирол, этилбензол, хлорметилирование, пиперидин, хлорирование

Производные стирола в качестве мономеров и сополимеров имеют важное значение в получении полимеров с заданными свойствами. В этой связи синтезу производных стирола посвящены многочисленные работы [1]. Учитывая вышеизложенное, в продолжение наших прежних работ [2-10], изучена возможность применения продуктов хлорирования этилбензола в боковую цепь с последующим хлорметилированием полученных монохлорэтилбензолов в синтезе азотсодержащих производных стирола.

Предложенный метод основывается на различии в реакционных способностях атомов хлора в хлорметильной и 1-хлорэтильной группах. Установлено, что в зависимости от степени экранирования атома азота в реагентах реакция протекает или только по хлорметильной группе, или частично по 1-хлорэтильной группе, дегидрохлорирование полученных продуктов приводит к образованию, главным образом, производных стирола:



где $Z = \text{ArNH-}, (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N-},$ .

Предварительно установлено, что хлорирование этилбензола в боковую цепь достаточно эффективно протекает при 105-110°C. Поэтому для установления оптимальных условий при этой температуре изучено влияние различных факторов на ход реакции.

Установлено, что оптимальными условиями реакции являются: температура 105-110°C, молярное соотношение этилбензола к хлору 1:2 и

скорость подачи хлора 2 л/ч. При этих условиях содержание монохлорэтилбензолов в продуктах хлорирования достигает 55,8%. По данным ¹H ЯМР спектра монохлорэтилбензола состоят из 90% 1-фенил-1-хлор- и 10% 1-фенил-2-хлорэтанов, что хорошо объясняется большей подвижностью атомов водорода в α-положении этилбензола.

В дальнейшем изучено хлорметилирование монохлорэтилбензолов. Хлорметилирование проводилось как по методу Блана, так и с использованием в качестве хлорметилирующего агента хлорметилового эфира. Установлено, что в условиях реакции Блана во взаимодействии участвует и атом хлора 1-фенил-1-хлорэтана, что приводит к образованию побочных продуктов. Поэтому в дальнейшем хлорметилирование осуществлено хлорметилловым эфиром в присутствии ZnCl₂.

Таблица

Влияние различных факторов на ход реакции хлорметилирования монохлорэтилбензолов

Table. The influence of various factors on a reaction course of chlormethylation of monochlorethylbenzenes

T, °C	Молярное соотношение монохлорэтилбензолов к хлору	Количество ZnCl ₂ , от массы реагирующих компонентов, % мас.	Продолжительность реакции, ч	Выход продукта хлорметилирования, %
50	1:2	15	1	63,0
50	1:2	17	1	45,0
50	1:2	10	1	53,0
50	1:1,5	15	1	60,0
50	1:2	15	2	63,1
60	1:2	15	1	63,2
40	1:2	15	1	51,0
50	1:2,5	15	1	67,0
50	1:3	15	1	67,6

Для выявления оптимальных условий изучено влияние температуры, молярного соотношения монохлорэтилбензолов к хлорметиловому эфиру, количество $ZnCl_2$ и продолжительности опыта на ход реакции. Полученные результаты показаны в таблице.

Из данных таблицы следует, что уже при $40^\circ C$, молярном соотношении монохлорэтилбензолов к хлору 1:2, количестве $ZnCl_2$ 15% и продолжительности реакции 1 ч выход продукта хлорметилирования составляет 51%. Примерно такой же результат был получен при проведении реакции при $50^\circ C$ и использовании $ZnCl_2$ в количестве 10%. Увеличение количества $ZnCl_2$ от 15% до 17% приводит к снижению продукта хлорметилирования до 45%. В тех же условиях, но при использовании $ZnCl_2$ в количестве 15% выход целевого продукта достигает 63,0%. Примерно такой же результат был получен и в случае проведения реакции в молярном соотношении монохлорэтилбензолов к хлору 1:1,5, а при 1:2,5÷3 выход целевого продукта не превышает 67%. Таким образом, оптимальными условиями реакции были приняты: температура $50^\circ C$, молярное соотношение монохлорэтилбензолов к хлорметиловому эфиру 1:1,5, количество $ZnCl_2$ 15% (от весов реагирующих компонентов) и продолжительность реакции 1 ч. При этих условиях выход продукта хлорметилирования составляет 60,0%.

Прежде чем перейти к синтезу производных стирола были изучены реакции монохлорэтилбензолов с диэтиламино, анилином и пиперидином. Реакции проводили при $75-80^\circ C$, молярном соотношении монохлорэтилбензолов к реагентам 1:10 и продолжительности реакции 3 ч. Установлено, что монохлорэтилбензолы практически не вступают в реакцию с анилином и диметиламином, а с пиперидином выход продукта замещения атома хлора в 1-хлор-1-фенилэтана на пиперидиновый фрагмент составляет 64%.

Далее с целью получения азотсодержащих производных стирола проводили реакции продуктов хлорметилирования монохлорэтилбензолов с анилином, пиперидином и диэтиламино. После соответствующей обработки реакционной смеси и отгонки растворителя дегидрохлорированием остатка раствором КОН в диэтиленгликоле получены производные стирола с выходом до 70%.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры были сняты на спектрофотометре UR-20.

Хлорметилирование хлорэтилбензолов. Смесь 14,1 г (0,1 моль) хлорэтилбензолов, 12,1 г (0,15 моль) хлорметилового эфира и 43,9 г (15%

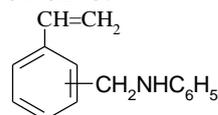
от массы реагирующих компонентов) $ZnCl_2$ при перемешивании нагревали до $50^\circ C$ и при этой температуре перемешивание продолжали 1 ч. По окончании опыта к реакционной смеси прибавляли 50 мл бензола, промывали водой и сушили $CaCl_2$. После отгонки бензола и избытка хлорметилового эфира разгонкой под вакуумом выделяли 11,9 г (63,0%) продукта хлорметилирования с $T_{кип.}$ $60-62^\circ C/1,5$ мм, d_4^{20} 1.1540, n_D^{20} 1.5318. MR_D 50.54, вычислено 49.89.

Взаимодействие хлорэтилбензолов с пиперидином. К раствору 42,5 г (0,5 моль) пиперидина в 50 мл бензола при $75-80^\circ C$ и перемешивании постепенно прибавляли 7 г (0,05 моль) хлорэтилбензолов, затем при этой температуре перемешивание продолжали 3 ч. По окончании опыта реакционную смесь промывали водой до нейтральной реакции и сушили $CaCl_2$. После отгонки бензола и избытка пиперидина разгонкой под вакуумом выделяли 6 г (63,8%) 1-пиперидил-1-фенилэтана с $t.кип.$ $100-102^\circ C/3$ мм, d_4^{20} 0.9645, n_D^{20} 1.5270. MR_D 60.06, вычислено 60.31.

В ИК спектре кроме полос поглощения в области $700-760\text{ см}^{-1}$, характерных монозамещению в бензоле, обнаружена полоса поглощения 1120 см^{-1} , соответствующая валентным колебаниям C-N связи.

ФЕНИЛ-, ПИПЕРИДИЛ- И ДИМЕТИЛАМИНОМЕТИЛСТИРОЛЫ

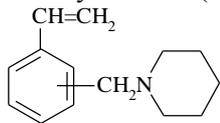
Фениламинометилстиролы. К нагретому до $70^\circ C$ 46,2 г (0,5 моль) анилина при перемешивании постепенно прибавляли раствор 9,5 г (0,05 моль) продукта хлорметилирования хлорэтилбензолов в 50 мл бензола, затем при $70-80^\circ C$ перемешивание продолжали 3 ч. По окончании опыта реакционную смесь промывали водой до нейтральной реакции и сушили $CaCl_2$. После отгонки бензола к смеси прибавляли концентрированный раствор 8,4 г (0,15 моль) КОН в диэтиленгликоле и при слабом кипячении смесь перемешивали 3 ч. Затем к смеси прибавляли 50 мл бензола, промывали водой до нейтральной реакции, сушили Na_2SO_4 . После отгонки бензола разгонкой под вакуумом выделяли 7 г (67 %) соединения с $T_{кип.}$ $175-180^\circ C/2$ мм, $T_{пл.}$ $81-82^\circ C$.



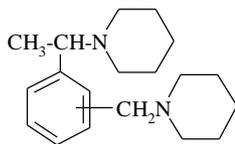
В ИК спектре кроме интенсивной полосы поглощения 3350 см^{-1} , характерной для валентных колебаний N-H связи, обнаружены полосы поглощения 920 см^{-1} , соответствующие деформационным колебаниям $-\text{CH}=\text{CH}_2$ группы.

Пиперидиламинометилстиролы.

Аналогичным образом из 9,5 г (0,05 моль) продукта хлорметилирования хлорэтилбензола с 42,5 г (0,5 моль) пиперидина получено 7 г (70%) соединения



с $T_{\text{кип}}$ 145-150°C/3 мм, d_4^{20} 0.9829, n_D^{20} 1.5224. MR_D 64.53, вычислено 63.41 и 4 г (28%), соединения с двумя пиперидиновыми фрагментами:



с $T_{\text{кип}}$ 180-190°C/3 мм, d_4^{20} 0.9823, n_D^{20} 1.5278. MR_D 89.82, вычислено 89.63.

В ИК спектрах этих продуктов наблюдалось исчезновение полосы поглощения 3350 cm^{-1} , характерной для валентного колебания N-H связи во вторичных аминах.

Диэтиламинометилстиролы. К нагретому до 50-52°C раствору 13,8 г (0,075 моль) продукта хлорметилирования монохлорэтилбензолов в 30 мл бензола при перемешивании постепенно прибавляли раствор 6,6 г (0,09 моль) диэтиламина в 20 мл бензола, затем при этой температуре перемешивание продолжали 3 ч. После соответствующей обработки реакционной смеси и отгонки бензола и избытка диэтиламина к смеси прибавляли концентрированный раствор 11,2 г (0,2 моль) КОН в диэтиленгликоле и при слабом кипении перемешивали 3 ч. Затем к смеси прибавляли 30 мл бензола, промывали водой до нейтральной реакции и сушили Na_2SO_4 . После отгонки бензола разгонкой под вакуумом выделяли 8,0 г (56%) диэтиламинометилстирола с $t_{\text{кип}}$ 150-155°C/2 мм, d_4^{20} 1.0210, n_D^{20} 1.5770. MR_D 61.34, вычислено 62.33.

В ИК спектре наблюдались полосы поглощения 920 и 1640 cm^{-1} , характерные для винильной группы.

Кафедра органической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. Колесников Г.С. Синтез винильных производных ароматических и гетероциклических соединений. М.: АН СССР. 1960. 302 с.;
Kolesnikov G.S. Synthesis of vinyl derivatives of aromatic and heterocyclic compounds. M: AN USSR. 1960. 302 с. (in Russian).
2. Магеррамов М.Н., Лютфалиев А.Г., Ахмедов Ш.Т., Халилова Р.А., Садыхов З.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1973. Т. 16. Вып. 10. С. 1513-1515;
Magerramov M.N., Lyutfaliev A.G., Akhmedov Sh.T., Khalilova R.A., Sadykhov Z.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol 1973. V. 16. N 10. P. 1513-1515 (in Russian).
3. Магеррамов М.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. Вып. 3. С. 330-336;
Magerramov M.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1978. V. 21. N 3. P. 330-336 (in Russian).
4. Магеррамов М.Н., Фархадова С.М., Зохрабова Э.З., Усубова Э.Н. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1979. Т. 24. Вып. 3. С. 275-278;
Magerramov M.N., Farkhadova S.M., Zokhrabova E.Z., Usubova E.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1979. V. 24. N 3. P. 275-278 (in Russian).
5. Магеррамов М.Н., Юсифов Ч.А., Садыхов Н.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1982. Т. 25. Вып. 1. С. 1059-1062;
Magerramov M.N., Yusifov Ch.A., Sadykhov N.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1982. V. 25. N 1. P. 1059-1062 (in Russian).
6. Магеррамов М.Н., Лютфалиев А.Г., Рамазанов Ш.А., Рудь М.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1984. Т. 23. Вып. 11. С. 1293-1296;
Magerramov M.N., Lyutfaliev A.G., Ramazanov Sh.A., Rud M.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1984. V. 23. N 11. P. 1293-1296 (in Russian).
7. Магеррамов М.Н. // ЖПХ. 1995. Т. 68. Вып. 2. С. 335-337;
Magerramov M.N. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1995. V. 68. N 2. P. 335-337 (in Russian).
8. Магеррамов М.Н., Магеррамов А.М., Махмудова Х.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 3. С. 32-34;
Magerramov M.N., Magerramov A.M., Makhmudova Kh.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 3. P. 32-34 (in Russian).
9. Магеррамов А.М., Магеррамов М.Н., Ализаде Г.И., Махмудова Х.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2004. Т. 47. Вып. 8. С. 154-158;
Magerramov A.M., Magerramov M.N., Alizade G.I., Makhmudova Kh.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2004. V. 47. N 8. P. 154-158 (in Russian).
10. Магеррамов А.М., Магеррамов М.Н., Махмудова Х.А., Ализаде Г.И. // ЖПХ. 2005. Т. 78. Вып. 8. С. 1324-1328;
Magerramov A.M., Magerramov M.N., Makhmudova Kh.A., Alizade G.I. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2005. V. 78. N 8. P. 1324-1328 (in Russian).

В.Г. Амелин, И.В. Подколзин, А.В. Третьяков*

ПРИМЕНЕНИЕ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ ИДЕНТИФИКАЦИИ ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ВЫЯВЛЕНИЯ ФАКТА ФАЛЬСИФИКАЦИИ ПРИРОДНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД

(Владимирский государственный университет,
*Федеральный центр охраны здоровья животных)
e-mail: amelinvg@mail.ru

Показана принципиальная возможность применения метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) для установления географического региона происхождения и выявления факта фальсификации природной минеральной воды по результатам элементного анализа и соотношению концентраций Li/U, Mn/Ge, Li/Mo, Li/Sr, B/Ba, Rb/Th.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, природная минеральная вода, микроэлементный состав

Природная минеральная вода характеризуется содержанием определенных минеральных солей в определенных относительных пропорциях и присутствием следов элементов или других составляющих. Разрешенная обработка такой воды включает отделение нестабильных составляющих, таких как соединения, содержащие железо, марганец, серу или мышьяк, путем декантации и/или фильтрации. Обработку диоксидом углерода допускается проводить в условиях, при которых состав воды не изменяется по основным минеральным составляющим, придающим данной воде ее свойства [1, 2].

В зависимости от степени минерализации и назначения природная минеральная вода может быть отнесена к одному из следующих видов: минеральная питьевая (столовая), лечебно-столовая, лечебная, а по химическому составу минеральные воды подразделяют на 52 группы, имеющие внутреннюю классификацию на типы по наиболее значимым источникам минерализации.

Фальсификация природных минеральных вод в настоящее время имеет большие масштабы на потребительском рынке. Наиболее распространенным видом является ассортиментная фальсификация – за минеральную питьевую воду выдают столовую воду или питьевую с добавлением неконтролируемых количеств солей и искусственно насыщенную диоксидом углерода. Решающая роль в ассортиментной идентификации в настоящее время отводится исследованию химического состава воды, в основе которого лежит принцип специфичности и постоянства химического состава (общая минерализация, ионный состав, определение специфических компонентов: боратов, силикатов, мышьяка, железа). Учитывая высокую стоимость и продолжительность полного химического анализа воды, в настоящее время ведется

поиск экспресс-методов идентификации, пригодных для проведения серийных анализов. Как правило, для таких исследований применяют ионометрию, фотометрию, титриметрию, гравиметрию, атомно-абсорбционную спектрометрию.

На наш взгляд, применение метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой позволит не только идентифицировать природную минеральную воду, но и установить географическое место ее происхождения по специфическому макро- и микроэлементному составу воды и по соотношению концентраций микроэлементов. В настоящее время такой подход уже используется для идентификации географического происхождения вин [3-6], чая [7], фруктовых соков и оливкового масла [8].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой «Elan 9000 DRC II» (Perkin-Elmer, США). Полученные данные обрабатывали с использованием программы «Elan ICP-MS Instrument Control ver. 3.4» (Perkin-Elmer, США).

В качестве стандартов использовали сертифицированные 1 г/л моно- (K, Mg, Ca, Zn, Fe, Na) (Panreac, Испания) и мультиэлементные растворы для ИСП-МС (Perkin-Elmer, США). Разбавления проводили ультрачистой деионизованной водой (15-18 МОм·см², ТУ 2123-002-00213546-2004) и в пластиковой посуде. Для подготовки образцов и холостых проб использовали концентрированную азотную кислоту «ос.ч.» (ГОСТ 11125-84). Градуировочные растворы готовили разбавлением соответствующих стандартов (табл. 1).

Для обзорного анализа и идентификации минеральных вод использовали полуколичественный режим сбора данных «TotalQuant», преимущество которого заключается в определении полного

изотопного элементного состава пробы за относительно короткое время измерения (2-3 мин).

Таблица 1

Состав градуировочных растворов
Table 1. Reference solutions composition

Элемент	с, мкг/л	Элемент	с, мкг/л	Элемент	с, мкг/л
Li	20	Zn	1020	Eu	10
Be	20	Ga	20	Gd	10
Mg	1020	Rb	20	Tb	10
Al	20	Sr	20	Dy	10
Na	10020	Y	10	Ho	10
K	5020	Cd	20	Er	10
Ca	10020	In	20	Tm	10
Sc	10	Cs	20	Yb	10
V	20	Ba	20	Lu	10
Mn	20	La	10	Tl	20
Fe	1020	Ce	10	Pb	20
Co	20	Pr	10	Bi	20
Ni	20	Nd	10	Th	10
Cu	20	Sm	10	U	20

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Идентификация вод по основным элементам. Минеральные воды содержат, как правило, большие количества хлоридов, сульфатов, гидрокарбонатов, которые реагируют с аргоном и

другими газами плазмы и формируют полиатомные ионы, мешающие определению Si, Ca, Ti, V, Cr, Zn, As (табл. 2).

Поскольку минеральные воды имеют постоянный состав хлоридов, сульфатов, гидрокарбонатов, то относительные концентрации Si, Ca, Ti, V, Cr, Zn и As будут характеризовать матрицу

Таблица 2

Наложение молекулярных ионов, вызванных матрицей минеральных вод и ионами плазмы

Table 2. Molecular ions superposition caused with matrix of mineral waters and plasma ions

Определяемый изотоп	Относительная распространенность изотопа, %	Мешающий полиатомный ион
$^{28}\text{Si}^+$	92,2	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$
$^{44}\text{Ca}^+$	2,0	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$
$^{48}\text{Ti}^+$	73,8	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^+$
$^{51}\text{V}^+$	99,7	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$
$^{52}\text{Cr}^+$	83,8	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$
$^{64}\text{Zn}^+$	48,6	$^{32}\text{S}^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$, $^{32}\text{S}^{32}\text{S}^+$
$^{75}\text{As}^+$	100,0	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$
$^{32}\text{S}^+$	95,0	$^{16}\text{O}^{16}\text{O}^+$
$^{39}\text{K}^+$	93,3	$^{38}\text{ArH}^+$
$^{56}\text{Fe}^+$	91,7	$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$
$^{80}\text{Se}^+$	49,6	$^{40}\text{Ar}^{40}\text{Ar}^+$

Таблица 3

Содержание основных компонентов минеральных вод (*курсив*) и найденные относительные концентрации элементов (мг/л, среднее значение из трех различных партий воды). В скобках указано содержание элемента в воде, хранящейся в пластиковой таре

Table 3. Content of principal components of mineral waters (*italic font*) and found relative concentrations of elements (mg/L, average value from three different lots of water). The element content in water keeping in plastic package is denoted in brackets

Компонент	Нарзан	Эссентуки №17	Эссентуки № 4	Рычал-Су	Perrier	Суздальские напитки	Серебряный сокол	Липецкий бювет
Cl ⁻	100-150	1400-2100	1500-1900	450-550	25	5-7	<10	500-850
SO ₄ ²⁻	300-500	<25	<25	<25	48	8-15	<25	1200-1700
HCO ₃ ⁻	1000-1500	5200-6500	3600-4500	2500-3000	445	130-160	200-300	200-400
Na+K	130-200	2800-3500	2500-2900	1200-1450	11,8	6-18	<15	<100
Ca ²⁺	300-400	<100	<150	<25	158	30-45	35-70	120
Mg ²⁺	80-120	<100	<75	<25	68	7-12	<35	<50
Si	7(8)	26(23)	11	27(31)	11	(16)	(17)	(6)
Ca	456 (455)	53(48)	35	24(25)	313	(45)	(58)	(145)
Ti	0,013 (0,013)	0,010 (0,007)	0,038	0,0022 (0,0021)	0,0023	(0,0003)	(0,0002)	(0,046)
V	0,0077 (0,0021)	0,008 (0,007)	0,016	0,0007 (0,0008)	0,00076	(0,0004)	*	(0,0069)
Cr	0,082 (0,073)	0,13(0,12)	0,022	0,11(0,12)	0,067	-	(0,061)	(0,040)
Zn	0,097(0,098)	0,0031 (0,0038)	0,031	0,0007 (0,0008)	0,032	(0,0011)	(0,0036)	(0,022)
As	0,022 (0,0086)	0,013 (0,012)	0,010	0,0031 (0,0031)	-	(0,0012)	(0,0029)	(0,0016)
K	10 (11)	20(29)	13	23(25)	2,0	(2,9)	(2,9)	(23)
Fe	2(2)	0,33(0,77)	0,13	0,17(0,19)	0,67	(0,21)	(0,33)	(0,28)
Se	0,0013(-)	-	-	0,005 (0,003)	-	-	-	(0,0012)

Примечание: * не обнаружено

Note: * was not found

данной воды и ее значительное изменение приведет к изменению относительных концентраций указанных элементов. В связи с этим, для идентификации вод мы использовали этот эффект и не проводили коррекцию помех, вызываемых полиатомными ионами матрицы пробы. Профили относительных концентраций Si, Ca, Ti, V, Cr, Zn и As формируют индивидуальный облик для каждой минеральной воды (рис.). Не проводили также коррекцию помех от полиатомных ионов плазмы при определении S, K, Fe и Se (табл. 2) – поэтому приведенные значения концентраций этих элементов также относительны.

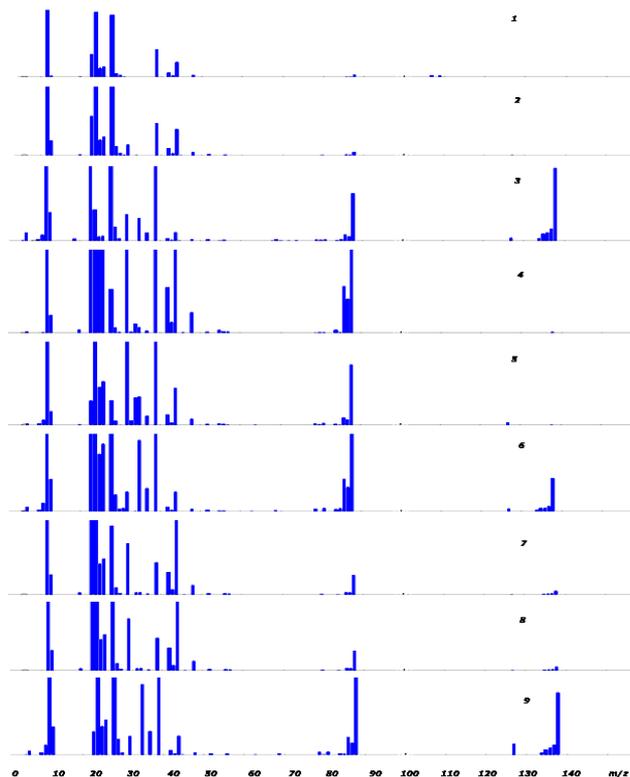


Рис. Масс-спектры минеральных вод: Суздальские напитки (1), Серебряный сокол (2), Рычал-Су (3), Нарзан (4), Липецкий бювет (5), Эссентуки № 17 (6), Galvanina (7), Perrier (8), Эссентуки № 4 (9)

Fig. Mass-spectra of mineral waters: Suzdalskie napitki (1), Serebryaniy Sokol (2), Rychal Su (3), Narzan (4), Lipetskiy Buvet (5), Essentuki N 17 (6), Galvanina (7), Perrier (8), Essentuki N4 (9)

Изменение состава природных минеральных вод в процессе хранения. Минеральные воды хранят в стеклянной или пластиковой таре (срок годности 12 месяцев). В процессе хранения воды в стеклянной таре в ней увеличивается содержание элементов, входящих в состав стекла, таких как Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na, Cr [9]. Поскольку концентрации этих элементов в воде изначально велики (кроме Al и Cr), то переход указанных элементов в воду незначительно сказывается на результатах идентификации. Увеличение концен-

траций Al и Cr также незначительно. Использование кронен-пробок для стеклянных бутылок приводит к увеличению в воде содержания олова или хрома (табл. 2, 3).

Необходимо учитывать, что при хранении воды в пластиковой таре наблюдается увеличение содержания сурьмы и органических веществ. Содержание сурьмы увеличивается в 20-40 раз от первоначального значения, а присутствие органических веществ оказывает влияние на определение Cr, Al, Si.

Для консервирования питьевой воды используют серебро и йод [1]. Такие консерванты допустимы только для расфасованной питьевой воды (но не для природной минеральной) – серебро не более 0,025 мг/л для первой и не более 0,0025 мг/л для высшей категории, йод не более 0,06 мг/л [1]. Однако, как видно из табл. 4, в природные минеральные воды «Нарзан» (пластиковая бутылка) и «Суздальские напитки» введено серебро и йод, причем выше нормативных содержаний для питьевой воды.

Географическое место происхождения вод. Нами установлено, что географическое место происхождения природных минеральных вод можно определить по их макро- и микроэлементному изотопному составу, поскольку последний уникален для каждой воды (табл. 4). Для этих целей выбраны 29 элементов (выделены курсивом в табл. 4), концентрации которых меняются в широких диапазонах и зависят от региона происхождения вод: Li, B, Al, Sc, Mn, Co, Ni, Cu, Ge, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Mo, Rh, Ag, Te, I, Cs, Ba, La, Ce, Eu, W, Tl, Pb, Th и U (табл. 5). Профили распределения макро- и микроэлементов представлены на рисунке.

Как видно из масс-спектра (рисунок) и табл. 3 для каждой природной минеральной воды характерен свой «отпечаток пальцев» по содержанию и набору химических элементов, который практически невозможно искусственно создать. Установлено, что еще большую информативность об индивидуальности каждой конкретной воды дают соотношения концентраций химических элементов. Выбраны пары химических элементов, не образующих совместных минералов Li/U, Mn/Ge, Li/Mo, Li/Sr, B/Ba, Rb/Th (табл. 6) и создана база данных для идентификации следующих природных минеральных вод по соотношению концентраций указанных элементов: Нарзан, Эссентуки № 17, Эссентуки № 4, Рычал-Су, Липецкий бювет (минеральная), Perrier (Франция), Серебряный сокол, Суздальские напитки, Живой ручей, Я (минеральная), Vitasnella (Италия), SanBenedetto (Италия), Levissima® (Италия), Maniva (Италия), Mandali (Латвия), Galvanina (Италия), DonatMg® (Словения).

Результаты обзорного анализа природных минеральных вод (мкг/л, среднее значение из трех различных партий воды)

Table 4. Results of review analysis of natural mineral waters ($\mu\text{g/L}$, average value from three different lots of water)

Определяемый элемент (ПрО, мг/л)	Нарзан (стекло пластик)	Эссентуки № 17 (стекло пластик)	Эссентуки № 4	Рычал-Су (стекло пластик)	Серебряный сокол (пластик)	Суздальские напитки (пластик)	Липецкий бювет (пластик)	Vitasnella (пластик)	Livissima (пластик)	Perrier (стекло)
Li (0,1)	140 150	1010 990	1100	1600 1500	9,5	3,8	160	1,5	2,0	7,6
Be (0,1)	0,042 0,031	0,021 *	-	0,37 0,27	-	-	0,011	-	-	-
B (1)	400 420	5900 5800	6600	4400 4500	7,7	3,6	3300	10	36	51
Al (0,1)	1,2 1,7	2,9 3,1	5,2	4,9 3,3	5,6	4,8	3,8	3,0	4,6	7,4
P (10)	21 15	29 30	25	38 64	346	550	0,23	0,14	0,18	10
Sc (1)	4,5 4,7	5,3 5,8	3,9	13 14	5,9	6,4	1,9	2,2	1,4	3,5
Mn (0,1)	120 110	30 20	8,4	15 17	0,26	0,40	59	0,35	0,62	0,18
Co (0,05)	0,22 0,12	0,11 0,092	0,12	0,23 0,20	0,032	0,032	0,18	0,086	0,038	0,15
Ni (0,1)	4,1 3,8	2,5 2,9	3,1	1,8 2,1	3,0	1,3	2,1	1,6	0,77	1,0
Cu (0,05)	3,1 3,5	2,1 1,8	3,7	2,2 1,9	0,71	0,81	9,5	0,52	0,32	3,6
Ga (0,05)	0,019 0,014	0,020 -	0,048	0,012 -	-	-	-	-	-	-
Ge (0,1)	0,18 0,20	6,7 6,1	13	53 56	0,042	0,058	0,051	0,018	0,0006	0,015
Br (10)	1250 1280	13500 14000	13700	3800 3850	35	38	7100	0,012	18	190
Rb (0,05)	9,0 11	16 15	18	20 26	1,8	1,1	2,5	0,02	0,21	1,2
Sr (0,05)	12000 11000	10600 9100	4400	2300 2400	134	85	1700	2000	51	960
Y (0,05)	0,048 0,052	0,081 0,087	0,045	0,097 0,091	0,0004	0,0004	0,0014	0,011	0,023	0,0023
Zr(0,05)	0,20 0,16	2,3 1,7	1,3	1,5 1,3	0,0055	0,0009	0,0007	0,076	0,0095	0,042
Nb(0,05)	0,046 0,041	0,016 0,011	0,024	0,016 0,012	-	0,0003	0,0037	-	-	0,0010
Mo (0,1)	4,8 3,8	0,68 0,59	0,084	0,030 0,029	1,5	0,38	0,60	0,95	0,94	2,7
Ru (0,1)	0,0058 0,0019	0,091 0,097	0,054	0,0027 0,0012	-	-	-	0,0025	-	0,0025
Rh (0,05)	0,68 0,63	0,56 0,32	0,14	0,11 0,10	0,0071	0,0003	0,059	0,16	-	0,027
Pd (0,05)	- -	0,049 0,017	0,017	0,013 0,006	-	-	-	-	-	-
Ag (0,05)	14 60	0,94 0,13	0,29	0,0007 -	0,0044	120	0,0007	0,0023	0,0031	0,0008
Cd (0,05)	0,0035 0,0043	0,0011 0,0009	0,010	0,0009	0,0071	0,011	0,0008	0,0080	0,0081	0,0009
In (0,05)	- -	0,0051 -	-	-	-	-	-	-	-	-
Sn (0,1)	0,62 -	1,1 -	0,76	0,26 -	-	-	-	0,28	0,23	0,45
Sb (0,05)	- 0,36	0,012 0,15	0,012	0,011 0,22	0,33	0,40	0,42	0,61	0,63	0,075
Te (0,05)	0,012 0,013	0,069 0,060	0,069	0,043 -	0,013	-	0,059	0,0050	0,024	-

I (5)	390 480	15000 13000	9900 8900	900 880	37	15	590	110	480	20
Cs (0,05)	2,0 2,4	1,1 1,0	0,97 0,85	0,10 0,081	0,21	0,22	0,087	0,38	0,26	0,0065
Ba (0,05)	11 12	1400 1300	2060	2500 2600	0,17	0,25	6,5	44	5,7	38
La (0,05)	0,0015 0,0011	0,016 0,012	0,024	0,017 0,015	0,0035	0,0031	0,0013	0,0022	0,021	0,0047
Ce (0,05)	0,013 0,0004	0,0052 -	0,0055	0,018 -	0,0065	0,0021	0,0005	0,0039	0,0046	0,024
Pr (0,05)	0,0017 0,0005	0,0011 -	0,0016	0,0012 -	0,0002	0,0001	-	-	0,0025	0,0004
Nd(0,05)	- 0,0011	0,0022 -	0,0036	0,0029 -	-	-	-	-	0,016	0,0007
Sm(0,05)	- 0,0003	0,0087	-	0,017 0,020	-	-	-	-	-	0,0008
Eu (0,05)	0,0027 0,0035	0,21 0,18	0,31	0,44 0,45	0,0008	0,0007	0,0003	0,0049	0,0005	0,0099
Gd(0,05)	0,0004 -	-	0,0004	0,0048 0,0009	-	-	-	-	0,0007	-
Tb(0,05)	0,0016 -	-	0,0002	0,0011 0,0007	-	-	0,0007	-	-	-
Dy(0,05)	0,0007 0,0011	-	0,0017	0,0056 0,0009	-	-	-	-	0,0042	-
Ho(0,05)	0,0007 0,0003	0,0007 -	0,0005	0,0031 0,0061	-	-	-	-	-	-
Er(0,05)	0,0008 0,0013	0,0008 -	0,0013	0,0062 0,0031	-	-	-	-	0,0010	-
Tm(0,05)	0,0002 0,0003	-	0,0013	0,0018 0,0003	-	-	-	-	-	-
Yb(0,05)	0,0008 -	0,0025 -	0,0033	0,0054 0,0074	-	-	-	-	0,0006	-
Lu(0,05)	0,0005 0,0007	0,005 0,002	0,0031	0,0056 0,0064	-	-	-	-	0,0001	-
Hf(0,05)	0,0033 0,0013	0,0092 0,0081	0,0088	0,0023 0,0023	-	-	-	0,0032	-	-
Ta(0,05)	0,0039 0,0002	0,0012 -	0,0003	0,0007 0,0007	-	-	-	-	-	-
W(0,05)	0,0169 -	0,36 0,35	0,14	0,14 0,17	0,018	0,047	0,0049	0,02	0,11	0,075
Re(0,05)	0,088 0,051	-	-	-	0,012	-	-	0,013	0,0003	0,034
Os(0,05)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Ir(0,1)	-	-	-	-	0,0008	0,0010	-	-	-	-
Pt(0,1)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Au (0,1)	-	-	-	0,0004	-	-	-	-	-	-
Hg (0,1)	-	-	0,011	0,0038 0,0016	-	-	-	-	-	-
Tl(0,05)	0,84 0,73	0,0020 0,0010	0,0021	-	0,0005	-	-	-	-	-
Pb(0,05)	0,95 0,93	0,35 0,40	0,045	0,11 0,099	0,18	0,85	0,68	0,049	0,010	0,28
Bi(0,05)	0,46 0,32	0,20 0,15	0,047	0,010 0,0089	0,39	0,077	0,0035	0,0092	0,0051	0,0082
Th(0,05)	0,0022 0,0025	0,021 0,016	0,0076	0,014 0,016	0,0019	0,0019	0,018	0,0007	0,0009	0,0010
U(0,05)	2,4 2,7	0,45 0,43	0,0048	0,020 0,014	1,1	0,32	0,11	6,5	5,0	3,9

Примечание: * не обнаружено

Note: * was not found

Таблица 5

Диапазоны содержания макро- и микроэлементов для минеральных вод Нарзан, Эссентуки № 17, Эссентуки № 4, Рычал-Су, Липецкий бювет (минеральная), Perrier, Серебряный сокол, Суздальские напитки, Живой ручей, Я (минеральная), Vitasnella, San-Benedetto, Levissima®, Maniva, Mandali, Galvanina, DonatMg®

Table 5. Content range of macro and micro elements for mineral waters: Narzan, Essentuki N 17, Essentuki N 4, Rychal-Su, Lipetskiy Buvet, Perrier, Serebryaniy Sokol, Zhivoiy Rucheiy, Ya (Mineral), Vitasnella, San-Benedetto, Levissima®, Maniva, Mandali, Galvanina, DonatMg®

Элемент	с, мкг/л	Элемент	с, мкг/л
Li	2-1600	B	4-5900
Br	10-14000	Sr	50-12000

I	10-15000	Ba	5-2500
Al	1-10	Sc	1-15
Mn	0,2-120	Ni	1-4
Cu	0,3-4	Ge	0,0006-56
Rb	1-20	Mo	0,4-5
Cs	0,08-2	U	0,1-7
Co	0,03-0,2	Y	0,0005-0,05
Zr	0,0007-0,2	Rh	<0,0003-0,7
Ag*	0,0007-120	Te	<0,005-0,07
La	0,001-0,02	Ce	0,0005-0,01
Eu	0,0005-0,4	W	0,01-0,4
Tl	<0,0005-0,8	Pb	0,01-1
Th	0,007-0,02		

Примечание: * в некоторые воды элемент введен искусственно

Note: * element was introduced artificially

Таблица 6

Соотношение концентраций химических элементов для природных минеральных вод ($n=3, P=0,95$)

Table 6. Correlation of chemical elements concentrations for natural mineral water ($n=3, P=0,95$)

Соотношения элементов	Нарзан	Эссентуки № 17	Эссентуки № 4	Рычал-Су	Серебряный сокол	Суздальские напитки	Липецкий бювет	Vitasnella	Livissima	Perrier
Li/U	58±9	2244±100	229100±2000	80000±1000	9±2	12±1	1450±50	0,23±0,08	0,40±0,09	1,95±0,09
Mn/Ge	660±60	4,5±0,9	0,65±0,07	0,28±0,04	6,2±0,2	6,9±0,1	1150±30	19±3	1030±20	12±2
Li/Mo	29±6	1490±50	13100±200	53330±300	6,3±0,8	10±2	280±60	1,6±0,6	2,2±0,5	2,8±0,9
Li/Sr	0,012±0,002	0,095±0,003	0,25±0,04	0,70±0,05	0,071±0,004	0,044±0,006	0,094±0,007	0,00075±0,00008	0,039±0,008	0,0079±0,0009
B/Ba	36±3	4,2±0,8	3,2±0,09	1,76±0,08	45±3	24±5	507±10	0,23±0,07	6,3±0,6	1,34±0,07
Rb/Th	4090±50	760±30	2400±100	1430±50	950±10	580±30	140±20	30±5	230±30	1200±80

ЛИТЕРАТУРА

1. **Зуев Е.Т., Фомин Г.С.** Питьевая и минеральная вода. Требования мировых и европейских стандартов к качеству и безопасности. М.: Протектор. 2003. 320 с.; **Zuev E.T., Fomin G.S.** Drinking and mineral water. The Requirements of world and european standards to quality and safety. M.: Protector. 2003. 320 p. (in Russian).
2. **Бубнов А.Г., Буймова С.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 3. С. 19; **Bubnov A.G., Buiymova S.A.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 3. P. 19 (in Russian).
3. **Coetzee P. P., Steffens F. E., Eiselen R. J., Augustyn O. P., Balcaen L., Vanhaecke F.** // J. Agric. Food Chem. 2005. V. 53. N 13. P. 5060.
4. **Coetzee P.P., Augustyn O.P.** // Wynboer. A Technical for Wine Producers. 2006. N 1. P. 1.
5. **Almeida M.R., Vasconcelos T.S.** // J. Agric. Food Chem. 2003. V. 51. N 16. P. 4788.
6. **Greenough J.D., Mallory-Greenough L.M., Fryer B.J.** // Geoscience Canada. 2005. V. 32. N 3. P. 129.
7. **Moreda-Pizeiro A., Fisher A., Yill S.J.** // J. Food Composition Anal. 2003. V. 16. P. 195.
8. **Ogrinc N.** // Anal. Bioanal. Chem. 2003. V. 376. P. 424.
9. Химическая технология стекла и ситаллов. / Под ред. Н.М. Павлушкина. М.: Стройиздат. 1983. 432 с; Chemical technology of glass and glassceramics. / Ed. N.M. Pavlushkin. M.: Stroyizdat. 1983. 432 p. (in Russian).

Кафедра химии

Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, С.В. Натарева, Е.А. Соловьева, Н.А. Ефимов

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ (II) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЦЕЛЛЮЛОЗОСОДЕРЖАЩИМ СОРБЕНТОМ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: nikiforova@isuct.ru; kozlov@isuct.ru; natoret@mail.ru

Исследована сорбция ионов Cu^{2+} полисахаридным биосорбентом из водного раствора $CuSO_4$. Определены равновесные характеристики процесса сорбции. Изотермы сорбции ионов Cu^{2+} в интервале температур 293-363 К свидетельствуют об экзотермическом характере процесса. Определены удельная поверхность сорбента и средний радиус пор. Экспериментальные данные по сорбции ионов меди(II) обработаны в рамках модели ТОЗМ. Установлено, что сорбция ионов металла происходит на анионных центрах сорбента по механизму ионного обмена.

Ключевые слова: ионный обмен, ионы меди, целлюлозосодержащий сорбент

С целью расширения ассортимента сорбционных материалов для очистки водных растворов различной природы, в том числе пищевых систем, а также энтеросорбентов, пищевых и биологически активных добавок актуальным является определение сорбционных свойств биополимерных целлюлозосодержащих материалов и установление закономерностей протекания сорбционных процессов с их участием. В связи с этим особое внимание привлекают разнообразные продукты растительного происхождения, получаемые на основе возобновляемого сырья - древесины, льна, хлопка, а также отходы агропромышленного комплекса - целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей и пищевой промышленности, характеризующиеся доступностью и низкой стоимостью [1, 2].

Исследование термодинамических закономерностей процессов адсорбции является одной из самых сложных задач классической феноменологической термодинамики. Как показывает анализ литературных данных [3, 4], в настоящее время не существует обобщающей модели процессов адсорбции из растворов на твердых поверхностях. В литературе представлены различные взгляды по поводу механизма сорбции ионов тяжелых металлов целлюлозосодержащими сорбентами, а также математического описания процесса сорбции. В качестве возможных механизмов сорбции ионов металлов на целлюлозосодержащих материалах различные авторы рассматривают процессы ионного обмена на группах $-COOH$, комплексообразование за счет взаимодействия с группами $-OH$, а также комплексообразование с участием всех атомов кислорода элементарного звена целлюлозы [5]. При этом описание экспериментальных изотерм проводится с помощью моделей сорбции

Лэнгмюра, Фрейндлиха, с позиции теории мембранного равновесия Доннана, закона действующих масс (уравнения Никольского) [5], а также теории объемного заполнения микропор [6]. Таким образом, как показывает анализ литературных данных, теория сорбции из растворов находится в развитии, что объясняется сложностью самого явления [7]. Однако исследование закономерностей сорбционных процессов на биосорбентах полисахаридной природы представляют несомненный практический и научный интерес.

Целью настоящей работы явилось установление закономерностей распределения ионов $Cu(II)$ в гетерогенной системе водный раствор $CuSO_4$ – целлюлозосодержащий биосорбент.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сорбента использовали аморфную целлюлозу, полученную из сердцевины стеблей топинамбура. Выбор материала обусловлен его высокопористой структурой. Сорбент готовили следующим образом: стебли топинамбура [8] предварительно очищали от внешнего слоя (эпидермиса, пробки, коры, флоэмы), после чего белую губчатую сердцевину высушивали, измельчали и просеивали через сито с диаметром отверстий 300 мкм. Используемые образцы были воздушно сухими с влажностью 8 %. $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ имел квалификацию «х.ч.».

Для получения изотерм сорбции в серию пробирок помещали навески (m) сорбента по 0,1 г, заливали их 10 мл (V) водного раствора сульфата меди с начальными концентрациями (C_0) $1,5 \cdot 10^{-4}$ - $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л и выдерживали до достижения состояния равновесия при заданной температуре. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем равновесную концентрацию

цию ионов металла (C_p) методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе «Сатурн».

Для анализа межфазного равновесия разработаны метод избытка Гиббса [9] и метод полного содержания [10]. Первый из них позволяет провести строгий термодинамический анализ изменений свойств адсорбционной системы в целом на основе экспериментально определяемых избыточных величин адсорбции. Метод Гиббса не учитывает реальное строение адсорбционной фазы и не дает возможности проведения анализа распределения адсорбата между адсорбционной и объемной фазами. В связи с этим современные представления о процессе адсорбции, в основном, построены в рамках метода полного содержания, предполагающего разделение адсорбционной системы на две фазы, описание свойств последних с использованием абсолютных концентраций компонентов в каждой из равновесных фаз. В работе [11] показана возможность применения метода полного содержания для описания адсорбции в набухающих полимерных сорбентах. Для ионообменных высокомолекулярных соединений, ограниченно набухающих в растворах электролитов, характерно наличие в фазе ионита свободно диффундирующих (подвижных) и связанных с функциональными группами (неподвижных) ионов [12]. При адсорбции из растворов значение избыточной адсорбции определяют экспериментально. Наиболее часто используется следующая формула:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_p)}{m} V.$$

По экспериментально измеренным значениям величин адсорбции можно получить и проанализировать соотношения для расчета абсолютных (полных) величин адсорбции. Уравнение связи между абсолютной и избыточной адсорбцией для сорбируемых ионов может быть записано так:

$$a = \Gamma + \bar{C}.$$

Здесь a и Γ – значения абсолютной и избыточной адсорбции, соответственно; \bar{C} – концентрация подвижных ионов в сорбенте, определяемая по формуле:

$$\bar{C} = \frac{\omega C_p}{m},$$

где ω – объем раствора в набухом адсорбенте, л.

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных равновесных опытов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из трех параллельных опытов [13]. Погрешность прибора «Сатурн» при определении концентрации ионов металлов составляет 3%. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

Величину удельной поверхности $S_{уд}$ и распределение пор по размерам определяли по адсорбции азота при 77 К на приборе Quantochrome NOVA 1200e, США. Подготовку образца сорбента из стеблей топинамбура с этой целью проводили путем его дегазации под вакуумом в течение 3 часов при 60°C [14].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Элементный состав биополимерного сорбента с содержанием влаги 8%, определенный с помощью анализатора Flash EA 1112 (C – 41,1%; H – 6,1%), свидетельствует о его полисахаридной природе ($-C_6H_{10}O_5-$)_n. Предыдущие исследования целлюлозосодержащих сорбентов, таких как хлопковая целлюлоза, отходы переработки льняного волокна, древесные опилки различных пород деревьев, сердцевина стеблей топинамбура и других показали, что полисахаридный сорбент на основе топинамбура обладает существенными преимуществами перед остальными материалами, такими как малое время установления сорбционного равновесия и высокая сорбционная способность по отношению к катионам металлов [15]. Это, вероятно, обусловлено его рыхлой, аморфной структурой, поскольку структура целлюлозосодержащих материалов во многом определяет их сорбционное поведение в водных и водно-солевых растворах. От соотношения аморфной и кристаллической областей в образце целлюлозы напрямую зависят его набухаемость и активность [16].

Для оценки сорбционной способности сорбента из стеблей топинамбура были проведены исследования на приборе Quantochrome NOVA 1200e, которые по адсорбции азота позволили определить величину его удельной поверхности, средний диаметр пор и общий объем пор. Установлено, что удельная поверхность сорбента достигает 29,25 м²/г, средний диаметр пор – 2,03 нм и общий объем пор сорбента составляет 1,488·10⁻² см³/г для пор с диаметром менее 180,5 нм.

Изотермы адсорбции-десорбции азота сорбентом из стеблей топинамбура, а также распределение пор по размерам в интегральной и дифференциальной форме представлены на рис. 1-3.

Сравнивая полученное значение с удельной поверхностью ряда других целлюлозосодержащих материалов (солома пшеницы – 10 м²/г, шелуха гречихи – 11 м²/г, лузга подсолнечника – 20 м²/г) [2], можно заключить, что изучаемый биополимер обладает довольно развитой для целлюлозосодержащих материалов поверхностью. Это свидетельствует о перспективности использования стеблей топинамбура для извлечения ионов

тяжелых металлов из водных растворов различной природы, в том числе, пищевых систем, а также в качестве энтеросорбента и пищевых добавок.

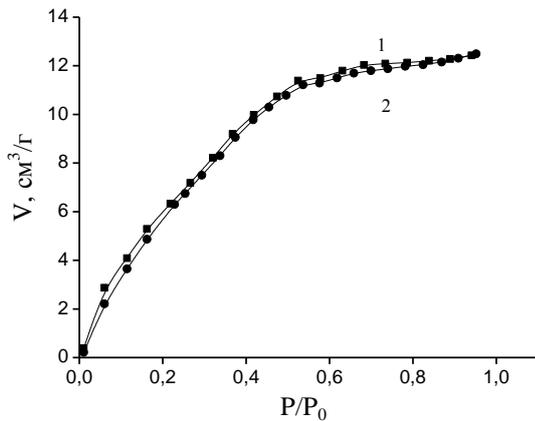


Рис. 1. Изотерма адсорбции – десорбции азота сорбентом из стеблей топинамбура

Fig. 1. Isotherm of nitrogen adsorption-desorption with the sorbent from topinambour stalk

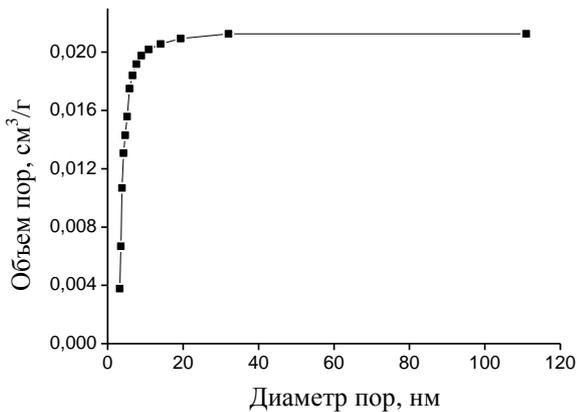


Рис. 2. Интегральная кривая распределения пор по размерам

Fig. 2. The integral curve of pore distribution on sizes

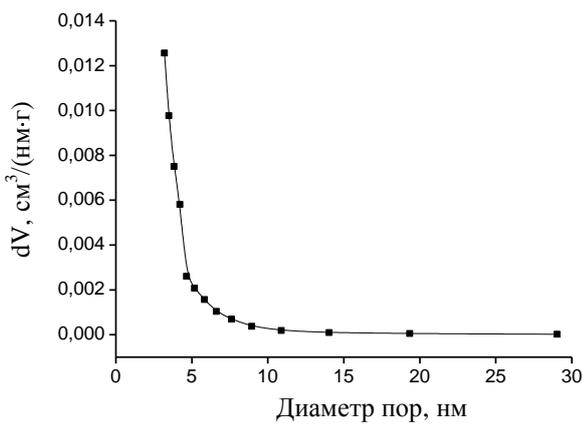


Рис. 3. Дифференциальная кривая распределения пор по размерам

Fig. 3. The differential curve of pore distribution on sizes

Количество карбоксильных групп сорбента определяли классическим методом [17], основанным на взаимодействии кислотных групп с

ацетатом кальция и титриметрическом определении выделившейся уксусной кислоты. Ее содержание, отнесенное к единице массы, принимают равной величине карбоксильной кислотности. Кривые потенциометрического титрования в интегральной и дифференциальной формах представлены на рис. 4 и 5. Величина карбоксильной кислотности сорбента составила 0,82 мг-экв/г.

Величина $pK_a = 3,83$ (табл. 1) кислотных групп целлюлозного сорбента достаточно хорошо согласуется с pK_a карбоновых кислот с гидроксильной группой в α -положении (гликолевая, глюконовая, молочная):

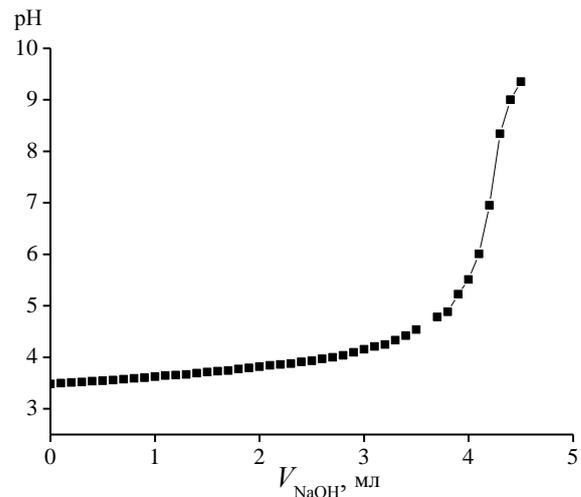
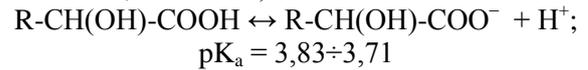


Рис. 4. Определение содержания карбоксильных групп сорбента

Fig. 4. Determination of content of sorbent carboxylic groups

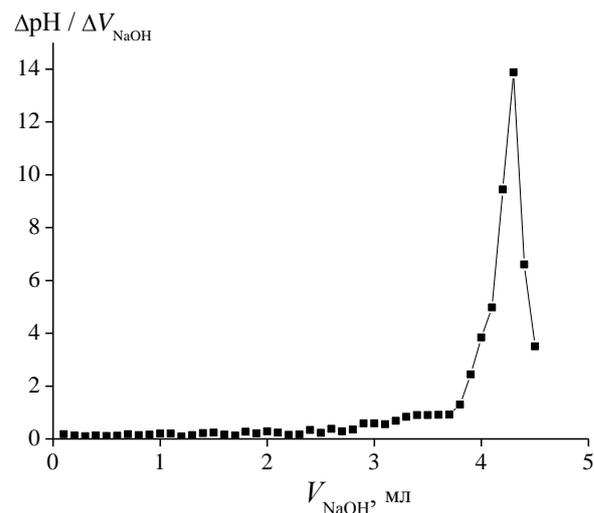


Рис. 5. Дифференциальная кривая титрования сорбента на основе стеблей топинамбура

Fig. 5. Differential curve of sorbent titration on the base of topinambour caulis

Для определения предельной сорбционной емкости сорбента и исследования влияния темпе-

ратуры на распределение ионов меди в гетерогенной системе водный раствор – сорбент были получены изотермы сорбции Cu(II) из водных растворов CuSO₄ при 20°C, 40°C, 60°C, 75°C и 90°C (рис. 6).

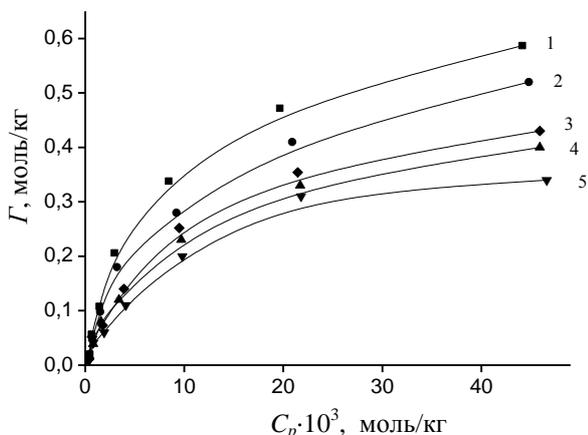


Рис. 6. Изотермы сорбции ионов меди(II) при 20°C (1), 40°C (2), 60°C (3), 75°C (4) и 90(5)°C

Fig. 6. Sorption isotherms of copper (II) ions at 20°C (1), 40°C (2), 60°C (3), 75°C (4) and 90(5)°C

На основании экспериментальных значений избыточной адсорбции Γ и рассчитанных величин концентраций подвижных ионов в сорбенте \bar{C} были вычислены значения абсолютной адсорбции ионов меди (II) (табл. 1).

Таблица 1

Значения Γ , \bar{C} , a для ионообменной сорбции ионов меди

Table 1. Values of Γ , \bar{C} , a for ion-exchange sorption of copper ions

Значение показателя	Температура, К				
	293	313	333	348	363
Γ , моль·кг ⁻¹	0,587	0,523	0,414	0,371	0,342
\bar{C} , моль·кг ⁻¹	0,441	0,448	0,459	0,463	0,466
a , моль·кг ⁻¹	1,028	0,971	0,873	0,834	0,808

Из табл. 1 видно, что в исследованных процессах ионного обмена на сильно набухающем целлюлозном сорбенте концентрация подвижных ионов в фазе сорбента при равновесии соизмерима с избыточной адсорбцией.

В последнее время к описанию сорбции различных веществ (неполярных, полярных и ионогенных соединений) на микропористых сорбентах, в том числе, на сорбентах целлюлозной природы, все чаще подходят с позиций теории объемного заполнения микропор (ТОЗМ), разработанной Дубининым, Радушкевичем и Астаховым [18]. Согласно литературным данным, целлюлозные сорбенты можно отнести к твердым адсорбентам с развитой микропористой структурой,

поскольку большая часть внутреннего пространства целлюлозного волокна приходится на поры диаметром 3 нм [19], при этом его свободный объем достигает 0,13-0,26 см³/г [20]. В ряде работ [7, 21] под объемом порового пространства микропористого адсорбента принято понимать объем эффективно действующего адсорбционного поля. Такой подход позволяет применить ТОЗМ для описания сорбционного равновесия к гетерогенной системе водный раствор соли металла – целлюлозный сорбент, согласно которому фиксация растворенного вещества происходит не только на внутренней поверхности пор, но и в объеме внутрипорового пространства. ТОЗМ устанавливает зависимость между степенью заполнения объема микропор (θ) адсорбированными частицами и дифференциальной молярной работой адсорбции (ε) в безразмерной форме:

$$\theta = \exp(-\varepsilon/E)^n,$$

где E – характеристическая энергия сорбции, n – коэффициент, показывающий, во сколько раз адсорбционный потенциал, соответствующий среднему объему пор сорбента, больше адсорбционного потенциала поверхности сорбента (целое число, преимущественно 1, 2, 3). При подстановке выражений для θ и ε :

$$\theta = A/A_\infty$$

$$\varepsilon = RT \ln(p_s/p),$$

где p_s и p – равновесное давление и давление насыщенного пара в отсутствие адсорбента, A и A_∞ – равновесная и предельная сорбция, получается уравнение, известное как уравнение Дубинина – Радушкевича [22]:

$$A = A_\infty \exp(-\varepsilon/E)^n$$

или

$$\ln A = \ln A_\infty - (RT/E)^n \ln(p_s/p)^n$$

Уравнение теории объемного заполнения микропор применительно к процессам сорбции из растворов имеет вид:

$$\ln A = \ln A_\infty - (RT/E)^n (\ln C_s/C_p)^n,$$

где C_s – растворимость сорбата в водном растворе.

Экспериментальные изотермы (рис. 3) были обработаны в рамках модели сорбции ТОЗМ. Параметры обработки линейных зависимостей ($\ln A - \ln(C_s/C_p)$) методом наименьших квадратов приведены в табл. 2, из которой следует, что модель ТОЗМ хорошо описывает процесс (коэффициент корреляции составляет 0,97-0,99).

Следует, однако, отметить несколько повышенные величины предельной сорбции, полученные при обработке экспериментальных изотерм. Известно, что предельная сорбция (A_∞) на немодифицированных целлюлозных сорбентах не

превышает 1 моль/кг. Эта величина согласуется с содержанием карбоксильных групп в сорбенте (0,82 мг-экв/г, рис. 1 и 2). На наш взгляд, причина завышенной величины предельной сорбции по модели ТОЗМ связана с ионообменным механизмом сорбции ионов металлов целлюлозосодержащим сорбентом. Наличие в структуре полисахаридного сорбента -COOH групп позволяет рассматривать сорбцию сильных электролитов в гетерофазной системе сорбент – водный раствор как ионный обмен на карбоксильных группах. В пользу ионного обмена свидетельствует также постоянство концентрации сульфат - анионов в растворе до и после сорбции, определяемых методом турбидиметрии, а также переход в раствор ионов натрия, что подтверждается методом атомно-абсорбционной спектроскопии:

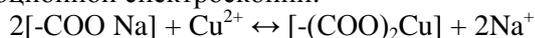


Таблица 2

Обработка изотерм сорбции ионов меди по уравнению $\ln A = \ln A_\infty - (RT/E)^n (\ln C_s / \ln C_p)^n$
Table 2. Treatment of copper (II) ions sorption isotherms on equation $\ln A = \ln A_\infty - (RT/E)^n (\ln C_s / \ln C_p)^n$

T, K	$\ln A_\infty$	RT/E	Коэффициент корреляции	A_∞ , моль/кг
293	1,52 ± 0,33	-0,55±0,06	0,98	4,57
313	1,23± 0,39	-0,54±0,07	0,97	3,42
333	1,11± 0,23	-0,54±0,04	0,99	3,03
348	1,05± 0,22	-0,54±0,04	0,99	2,86
363	0,99 ± 0,25	- 0,56±0,05	0,99	2,69

Для определения дифференциальной теплоты адсорбции из изотерм адсорбции, полученных в интервале температур 20-90°C, были построены изостеры адсорбции в координатах $\ln C - 1/T$ при различных степенях заполнения сорбента. Величина теплоты определяется по тангенсу угла наклона прямой ($\text{tg } \alpha = \Delta H/R$). Построение изостер при разных степенях заполнения поверхности адсорбента позволяет проследить изменение дифференциальной теплоты адсорбции, которую часто называют изостерической. По мере заполнения поверхностного слоя абсолютное значение изостерической теплоты уменьшается (табл. 3).

Зная ΔH и K , можно рассчитать энтропию адсорбции для каждой степени заполнения адсорбента (табл. 3) по уравнению:

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = \frac{\Delta H + RT \ln K}{T}$$

Такой характер изменения дифференциальной теплоты адсорбции наблюдается для ионных соединений [7].

Таким образом, при исследовании процесса распределения ионов Cu(II) в гетерофазной

системе водный раствор сульфата металла – целлюлозосодержащий сорбент установлено, что сорбция ионов меди целлюлозосодержащим сорбентом протекает по ионообменному механизму, то есть целлюлоза выступает в качестве катионита. Определено содержание карбоксильных групп сорбента. Сорбент на основе стеблей топинамбура представляет собой микропористый сорбент со средним диаметром пор 2 нм. Экспериментальные изотермы сорбции обработаны в рамках теории объемного заполнения микропор. Показано, что модель ТОЗМ позволяет достаточно хорошо описывать процесс сорбции, с коэффициентом корреляции 0,98-0,99, но при этом дает завышенные результаты предельной сорбции.

Таблица 3

Влияние температуры на сорбцию ионов меди из водных растворов. Параметры уравнения $\ln C = - (\Delta H/R) (1/T) + \text{const}$
Table 3. The temperature influence on sorption of copper (II) ions from water solutions. Parameters of equation of $\ln C = - (\Delta H/R) (1/T) + \text{const}$

Г, моль/кг	$-\frac{\Delta H}{R}$	$-\Delta H$, кДж/моль	const	ΔS Дж/моль·К	Коэффициент корреляции
0,25	1846 ± 173	15,34	0,06 ± 0,53	19,9	0,99
0,20	1864 ± 139	15,49	1,07 ± 0,42	18,7	0,99
0,15	1881 ± 83	15,63	0,68 ± 0,25	17,3	0,99
0,12	2178 ± 126	18,09	0,93 ± 0,39	24,5	0,99
0,10	2200 ± 200	18,28	0,67 ± 0,67	24,6	0,99
0,08	2265 ± 162	18,82	0,49 ± 0,49	26,2	0,99
0,05	2269 ± 81	18,85	0,23 ± 0,25	26,8	0,99
0,03	2413 ± 59	20,051	0,26 ± 0,18	31,4	0,99
0,01	2761 ± 147	22,95	0,76 ± 0,45	44,2	0,99

ЛИТЕРАТУРА

1. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Родионова М.В., Модина Е.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 3. С. 27-31;
 Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Rodionova M.V., Modina E.A. // Izv.Vyssh.Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 3. P. 27-31 (in Russian).
2. Ставицкая С.С., Миронюк Т.И., Картель Н.Т., Стрелко В.В. // ЖПХ. 2001. Т. 74. № 4. С. 575-578;
 Stavitskaya S.S., Mironyuk T.I., Kartel' N.T., Strelko V.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2001. V. 74. N 4. P. 575-578 (in Russian).
3. Тарасевич Ю.П., Поляков В.Е., Полякова И.Г. // Журн. Физ. Химии. 1985. Т. 59. № 7. С. 1685-1688;

- Tarasevich Yu.P., Polyakov V.E., Polyakova I.G.** // Zhurn. Phizich. Khimii. 1985. V. 59. N 7. P. 1685-1688 (in Russian).
4. **Королев В.В., Блинов А.В., Рамазанова А.Г.** // Коллоид. Журн. 2004. Т. 66. № 6. С. 784-787;
Korolyov V.V., Blinov A.V., Ramazanova A.G. // Colloid. Zhurn. 2004. V. 66. N 6. P. 784-787 (in Russian).
 5. **Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А., Лилин С.А.** // Химия растительного сырья. 2009. № 1. С. 5-14;
Nikiforova T.E., Bagrovskaya N.A., Kozlov V.A., Lilin S.A. // Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya. 2009. N 1. P. 5-14 (in Russian).
 6. **Кузьмин С.М., Алексеева О.В., Багровская Н.А.** // Тез. докл. XI Межд. научно-практич. семинара «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы SMARTEX 2008». Иваново. 2008. С. 83-85.
Kuzmin S.M., Alekseeva O.V., Bagrovskaya N.A. Theses of XI Int. sci.-pract. Seminar "Physiks of fibrous materials: structure, properties, science intensive technologies and materials SMARTEX 2008" Ivanovo. 2008. P. 83-85.
 7. **Захаров А.Г., Прусов А.Н., Воронова М.И.** Сб. тр. Проблемы химии растворов и технологии жидкофазных материалов. Иваново. 2001. С. 202-209.
Zakharov A.G., Prusov A.N., Voronova M.I. Proceedings Problems of solution chemistry and technology of liquid-phase materials. Ivanovo. 2001. P. 202-209 (in Russian).
 8. **Рязанова Т.В., Чупрова Н.А., Дорофеева Л.А., Богданов А.В.** // Лесной журнал. 1997. № 4. С. 71-75;
Ryazanova T.V., Chuprova N.A., Dorofeeva L.A., Bogdanov A.V. // Lesnoiy Zhurn. 1997. N 4. P. 71-75 (in Russian).
 9. **Гиббс Дж. В.** Термодинамика. Статистическая механика. Серия: Классические науки. М.: Наука. 1982. 584 с.;
Gibbs J. W. Thermodynamics, statistical physics. M.: Nauka. 1982. P. 463 (in Russian).
 10. **Лопаткин А.А.** Теоретические основы физической адсорбции. М.: Изд-во МГУ. 1983. 344 с.;
Lopatkin A.A. Theoretical foundations of physical adsorption. M.: MGU. 1983. P. 344 (in Russian).
 11. **Гребенников С.Ф., Гребенникова О.Д., Серпинский В.В.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1980. № 2. С. 453-456;
Grebennikov S.F., Grebennikova O.D., Serpinskiy V.V. // Izv. AN SSSR. Ser. Khim. 1980. N 2. P. 453-456 (in Russian).
 12. **Гельферих Ф.М.** Иониты. М.: ИЛ. 1962. 492 с.;
Helferikh F. Ion Exchanges. M.: ILI. 1962. 492 p. (in Russian).
 13. **Ахназарова С.Л., Кафаров В.В.** Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа. 1985. 327 с.;
Akhazarova S.L., Kafarov V.V. Experiment optimization methods in chemical technology. M.: Vysshaya shkola. 1985. 327 p. (in Russian).
 14. **Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Багровская Н.А., Родионова М.В.** // Химия растительного сырья. 2007. № 1. С. 69-73;
Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Bagrovskaya N.A., Rodionova M.V. // Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya. 2007. N 1. P. 69-73 (in Russian).
 15. **Завадский А.Е.** Обоснование и разработка эффективных способов повышения качества хлопчатобумажных материалов на основе целенаправленной модификации целлюлозы. Дис... д.т.н. Иваново: Ивановский гос. хим.-технол. университет. 2002.
Zavadskiy A.E. Foundation and development of effective methods for increasing quality of cotton materials on the base of purposeful modification of cellulose. Doctor dissertation for technical science. Ivanovo. ISUCT. 2002.
 16. **Данченко Н.Н., Гармаш А.В., Перминова И.В.** // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 3. С. 183-187;
Danchenko N.N., Garmash A.V., Perminova I.V. // Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Khimiya. 1999. V. 40. N 3. P. 183-187 (in Russian).
 17. **Дубинин М.М.** // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1991. № 1. С. 9 – 30;
Dubinin M.M. // Izv. AN SSSR. Ser. Khim..1991. N 1. P. 9-30 (in Russian).
 18. **Кленкова Н.И.** Структура и реакционная способность целлюлозы. М.: Наука. 1976. 368 с.;
Klenkova N.I. Structure and reactivity of cellulose. M.: Nauka. 1976. 368 p. (in Russian).
 19. **Мельников Б.Н., Блиничева И.Б.** Теоретические основы технологии крашения волокнистых материалов. М.: Легкая индустрия. 1978. 304 с.;
Mel'nikov B.N., Blnicheva I.B. Theoretical foundations of dyeing technology of fibrous materials. M.: Lyogkaya industriya. 1978. 304 p. (in Russian).
 20. **Серпинский В.В., Якубов Т.С.** // Журн. физ. химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1718-1723;
Serpinskiy V.V., Yakubov T.S. // Zhurn.Phis. Khimii. 1991. V. 65. N 6. P. 1718-1723 (in Russian).
 21. **Прусов А.Н., Захаров А.Г. Суров О.В., Радугин М.В.** // Журнал физической химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 706-711;
Prusov A.N., Zakharov A.G., Surov O.V., Radugin M.V. // Zhurn.Phis. Khimii. 1992. V. 66. N 6. P. 706-711 (in Russian).

Т.В. Алыкова, Н.М. Алыков, Д.Р. Асанова

ИЗУЧЕНИЕ АДСОРБЦИИ НА СОРБЕНТЕ СВ-1 ФЕРМЕНТОВ-АНТИОКСИДАНТОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ КЛУБНЕЙ КАРТОФЕЛЯ

(Астраханский государственный университет)

e-mail: dinara-as@mail.ru

Изучена адсорбция на сорбенте СВ-1 ферментов-антиоксидантов, полученных из клубней картофеля. Сорбент СВ-1 получен путем нехимической переработки опок Астраханской области. Показана возможность практического применения продукта сорбционного концентрирования ферментов-антиоксидантов для обеспечения безопасности жизнедеятельности.

Ключевые слова: энтеросорбент, ферменты-антиоксиданты, опоки

Фармакологическая коррекция оксидативного стресса осуществляется с помощью биологически-активных веществ, в частности, антиоксидантов. Растворимые или нерастворимые антиоксиданты – это необходимые вещества для защиты человека и животных при природных и техногенных катастрофах, военных действиях и в результате террористических актов.

Одним из способов защиты населения от различных оксидантов является использование энтеросорбентов, в состав которых входят и мощные биологические антиоксиданты.

Энтеросорбенты – антиоксиданты могут быть использованы для защиты желудочно-кишечного тракта человека и животных от самых разнообразных окислителей. Таковыми могут быть пероксид водорода, пероксиды металлов, гипероксиды, образующиеся при функционировании промышленных предприятий, работе транспорта с тепловыми двигателями, а также пороховые газы и газы, образующиеся при применении взрывчатых веществ.

Известно, что в водной вытяжке из сырого картофеля содержится значительное количество антиоксидантов, таких как пероксидаза, каталаза и витамин С. Адсорбцией этих антиоксидантов на сорбенте СВ-1, получаемом по специальной технологии из опок Астраханской области [1-3], создан энтеросорбент, названный нами СВ-1-АО.

В данной работе проведены исследования, целью которых было изучение адсорбции ферментов-антиоксидантов на сорбенте СВ-1 [4].

Содержание ферментов-антиоксидантов в клубнях картофеля

Нами было изучено содержание антиоксидантов с использованием метода А. Н. Баха и А.И. Опарина [5] в клубнях картофеля, выращенного в Астраханской области в летне-осенний период.

Содержание ферментов-антиоксидантов в клубнях картофеля непостоянно и зависит от кли-

матических условий, времени посадки и времени сбора урожая.

Порядок выполнения работы. Сырой картофель (2 г) растирали с кварцевым песком в ступке, постепенно добавляя 2-3 см³ воды. Для уменьшения кислой реакции добавляли на кончике шпателя карбонат кальция до прекращения выделения пузырьков углекислого газа. Растертую массу количественно переносили в мерную колбу и доводили объем раствора водой до 100 см³. Через 30 мин в коническую колбу емкостью 200 см³ вносили 25 см³ 0,1 н. раствора пероксида водорода и добавляли туда же 20 см³ картофельной вытяжки, а еще через 30 мин действие фермента прекращали прибавлением 5 см³ 10%-ного раствора серной кислоты и титровали смесь 0,1 н. раствором перманганата калия (до образования устойчивого в течение примерно 1 мин розового окрашивания). Фиксировали количество миллилитров раствора перманганата калия, пошедшего на титрование оставшегося пероксида водорода. Одновременно ставили контроль с инактивированным нагреванием в кипящей водяной бане в течение 5 мин 20 см³ картофельной вытяжки. К этому раствору после охлаждения добавляли 25 см³ 0,1 н. пероксида водорода. Смесь оставляли на 30 мин, после чего добавляли 5 см³ 10%-ного раствора серной кислоты и титровали смесь 0,1 н. раствором перманганата калия. Фиксировали количество миллилитров перманганата калия, пошедшего на титрование оставшегося количества пероксида водорода. По разности между опытным и контрольным титрованием находили количество перманганата, эквивалентное количеству разложенного ферментом пероксида водорода.

Расчет количества пероксида водорода, разложенного ферментом, вели в соответствии с уравнением реакции:



Согласно этому уравнению, 1 см³ 0,1 н раствора перманганата калия соответствует 1,7 мг пероксида водорода. Это хорошо иллюстрируется следующим примером. Из 2 г картофеля приготовлена водная вытяжка объемом 100 см³. На титрование опытной пробы (20 см³ картофельной вытяжки) затрачено 5,8 см³, контрольной – 22,6 см³ 0,1 н раствора перманганата калия. Количество разложенного пероксида водорода в пробе эквивалентно 22,6 – 5,8 = 16,8 см³ 0,1 н раствора перманганата калия и, следовательно, равно 28,56 мг пероксида водорода.

В 2 г сырого картофеля содержится количество ферментов-антиоксидантов, способное за 30 мин разложить (28,56·100)/(20·1)=142,8 мг пероксида водорода, а за 1 мин – 4,76 мг. Так как 1 мкмоль пероксида водорода составляет 0,034 мг, то в 2 г картофеля содержится 140Е ферментов-антиоксидантов (или 70Е в 1 г картофеля).

Получение энтеросорбента

Для получения энтеросорбента - антиоксиданта 5 кг тонкоизмельченного картофеля вымачивали в 10 дм³ воды в течение 1 часа. Водная вытяжка содержит практически все ферменты - антиоксиданты. В водную вытяжку, освобожденную от картофеля, вносили 1000 г сорбента СВ-1. Выдерживали смесь при постоянном перемешивании 2 часа при температуре от 5 до 10°С, далее фильтровали через бязевые фильтры. Водную вытяжку отбрасывали, а полученный мокрый сорбент переносили на стеклянную поверхность так, чтобы стекло лежало с небольшим (4 – 5°) наклоном. При этом избыток влаги легко сходит с сорбента. Сорбент высушивали в токе воздуха при 20-25°С до влажности около 5%.

Измеренная активность ферментов в водной вытяжке после адсорбции из нее ферментов-антиоксидантов, составила 0,5Е. С учетом массы сорбента установлено, что 1 г его содержит 350Е ферментов-антиоксидантов.

Были проведены опыты по изучению статической и динамической сорбции суммы антиоксидантов из водной вытяжки картофеля, среди которых подавляющее количество принадлежит пероксидазе. Так как каталаза и пероксидаза имеют сходные физико-химические характеристики, то сорбционные процессы были изучены без разделения этих веществ.

Изучение статической сорбции антиоксидантов на сорбенте СВ-1

Изотермы сорбции. В 30 конических колбочек емкостью 100 см³ вносили от 0 до 30 см³ картофельной вытяжки, от 30 до 0 см³ дистиллированной воды и по 1 г сорбента СВ-1. Встряхивали 1 час, давали отстояться, отбирали 10 см³ ос-

ветленной верхней части раствора в другие 30 конических колбочек емкостью 100 см³. В отобранные пробы вносили 1 см³ 0,05 М раствора пероксида водорода, 5 см³ 1 %-ного раствора иодида калия, 2 см³ 2 н серной кислоты, 2 капли 1%-ного раствора молибдата аммония и 3 капли 1%-ного раствора крахмала. Через 1 мин оттитровывали выделившийся йод 0,02 н. раствором тиосульфата натрия. Опыты проводили при температурах 278, 288 и 298 К. По результатам титрования строили изотермы сорбции, для чего на графиках по горизонтальной оси откладывали значения равновесных активностей [E], по вертикальной – сорбцию Г (Е/г), которую рассчитывали по формуле $G = E - [E]$,

$$E = \frac{C_0 - V_i \cdot C}{V_{\text{выт}} \cdot m}, \quad (1)$$

где V_0 – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование водной вытяжки из картофеля до сорбции, см³; V_i – объем тиосульфата натрия, пошедший на титрование водной вытяжки из картофеля после сорбции, см³; C – концентрация раствора тиосульфата натрия (0,02 н.); $V_{\text{выт}}$ – исходный объем водной вытяжки из картофеля; m – масса сорбента (1 г), E – исходная активность водной вытяжки.

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции ферментов-антиоксидантов на сорбенте СВ-1.

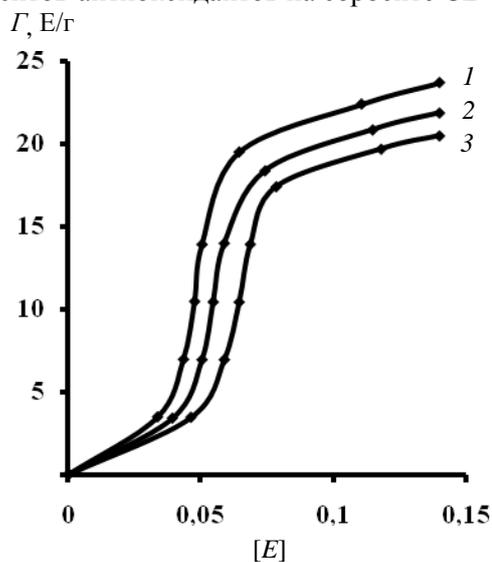


Рис.1. Изотермы сорбции ферментов-антиоксидантов сорбентом СВ-1 из водной вытяжки картофеля : 1- 298 К, 2 - 288 К, 3 - 278 К

Fig. 1. Isotherms of enzymes-antioxidants sorption with the sorbent СВ-1 from a water extract of a potato: 1- 298 К, 2 -288 К, 3 - 278 К

Вид экспериментальных изотерм соответствует типу S-2, для которых применимо уравнение Фрумкина [5]:

$$BC = \frac{\theta}{1-\theta} \exp(-2a\theta), \quad (2)$$

где B – константа сорбции; C – равновесная концентрация сорбата в растворе, величина C нами заменена на величину $[E]$; θ – степень заполнения поверхности сорбента, которая определяется из отношения Γ/Γ_∞ при данной равновесной концентрации; a – аттракционная постоянная, характеризующая энергию взаимодействия между адсорбированными молекулами.

Константа a в уравнении (2) зависит от энергии взаимодействия между молекулами сорбата (пероксидазы, E_{A-A}), молекулами растворителя в адсорбционном слое (воды, E_{S-S}), и молекулами сорбата и растворителя (E_{A-S}). Величину a можно рассчитать по формуле [6]:

$$a = - (6E_{AS} - 3E_{A-A} - 3E_{S-S}) \quad (3)$$

В нашем случае пероксидаза и каталаза образуют между собой водородные связи. Это относится также к молекулам воды и соединениям воды и пероксидазы (каталазы). В таком случае, при подстановке в уравнение (3) численных величин E_{A-A} , E_{A-S} и E_{S-S} величина a равна нулю, а уравнение (2) становится более простым (уравнение Ленгмюра):

$$BC = \frac{1}{1-\theta}; \quad B \Gamma = \frac{\theta}{1-\theta} \quad (4)$$

Изотермы на рис.1 действительно описываются уравнением Фрумкина (2), но дело в том, что преобладающим видом связи между адсорбированными молекулами является водородная связь.

С использованием уравнения (4) были рассчитаны константы сорбции B для различных температур, по которым графическим методом рассчитано изменение энтальпии (ΔH), а с использованием уравнения $\Delta G = -RT \cdot \ln B$ рассчитаны величины свободной энергии (ΔG).

По уравнению $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ рассчитаны величины изменения энтропии сорбции для трех температур. Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные термодинамические характеристики сорбции ферментов-антиоксидантов на сорбенте СВ-1 ($P=0,9$; $t_p = 2,02$; $n=6$)

Table 1. The basic thermodynamic characteristics of enzymes-antioxidants sorption on the sorbent СВ-1

T, K	Константы сорбции, B	$\Gamma_\infty, E/\Gamma$	$-\Delta H, \text{кДж/моль}$	$-\Delta G_{298}, \text{кДж/моль}$	$-\Delta S_{298}, \text{Дж/моль}\cdot\text{К}$
278	$21,4 \pm 2,1$	24,0	$25,1 \pm 2,4$	$9,4 \pm 0,9$	$52,8 \pm 5,1$
288	$34,8 \pm 3,4$				
298	$44,5 \pm 4,4$				

Как видно из табл. 1, сорбционная емкость СВ-1 по отношению к ферментам-антиоксидантам находится на высоком уровне. Термодинамиче-

ские характеристики сорбции убедительно свидетельствуют об образовании между сорбентом и сорбатом достаточно прочных связей.

Изучение кинетики сорбции антиоксидантов на сорбенте СВ-1

В прикладном плане изучение кинетики сорбции дает возможность судить о времени, при котором практически все сорбируемое вещество будет поглощено сорбентом.

Порядок выполнения работы. Изучение скорости сорбции антиоксидантов проводили при трех температурах. В колбу емк. 1000 см³ вносили 500 см³ картофельной вытяжки и 20 г сорбента СВ-1. Одновременно включали секундомер, содержимое колбы интенсивно перемешивали, отбирая по 10 см³ осветленной верхней части раствора в конические колбы емк. 250 см³. Пробы отбирали тотчас (до внесения энтеросорбента) и через 10,20,30, 60, 120, 240, 360 с. Определяли содержание ферментов антиоксидантов по методике, описанной в предыдущих опытах. Результаты опытов приведены на рис. 2.

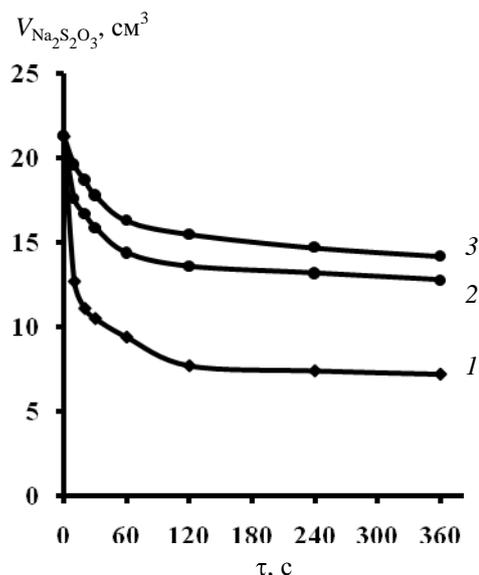


Рис.2. Кинетика сорбции ферментов-антиоксидантов сорбентом СВ-1 из водной вытяжки картофеля: 1 - 278 К, 2- 288 К, 3 - 298 К

Fig. 2. Sorption kinetics of enzymes-antioxidants with the sorbent СВ-1 from a water extract of a potato: 1 - 278 K, 2- 288 K, 3 - 298 K

Процесс сорбции представляет собой бимолекулярную реакцию, которую, в связи с избытком одного из компонентов – сорбента, можно представить как односторонний процесс, подчиняющийся кинетическому уравнению первого порядка.

Константы скоростей сорбции рассчитывали по уравнению:

$$K_i = \frac{1}{\tau_i} \ln \frac{V_0}{V_i}$$

где V_0 – объем титранта до начала сорбции ($\tau=0$); V_i – объем титранта, затраченного по истечении времени τ_i .

По результатам расчетов K_i для каждой температуры находили среднюю величину константы скорости сорбции, далее с использованием графика Аррениуса рассчитывали энергию активации и предэкспоненциальный фактор в уравнении Аррениуса ($E_{акт}$, $\ln PZ_0$). Для расчета изменения энтропии активации формирования активированного адсорбционного комплекса использовали уравнение, которое применимо как для газовых реакций, так и для растворов [7]:

$$\ln PZ_0 = 10,36 + \ln T + \frac{\Delta S^\ddagger}{R},$$

где $\ln PZ_0$ – предэкспоненциальный фактор в уравнении Аррениуса, ΔS^\ddagger – изменение энтропии активации формирования активированного комплекса, R – универсальная газовая постоянная, T – температура.

Результаты расчетов приведены в табл. 2.

Таблица 2

Основные характеристики кинетики сорбции ферментов - антиоксидантов на сорбенте СВ-1
Table 2. The main characteristics of the sorption kinetics of antioxidant-enzymes on the sorbent СВ-1

T, K	Константы скоростей сорбции, $K \cdot 10^2, c^{-1}$	$E_{акт}$, кДж/моль·К	$\ln PZ_0$	$-\Delta S^\ddagger_{298}$, Дж/моль·К
278	$3,3 \pm 0,3$	$24,2 \pm 2,4$	$2,5 \pm 0,2$	$116,2 \pm 11,4$
288	$3,4 \pm 0,3$			
298	$6,7 \pm 0,6$			

Как видно из рис. 2, для сорбционных процессов при различных температурах характерен достаточно крутой начальный участок изо-термы кинетики сорбции, уже в течение первых 5-30 минут контакта сорбируется подавляющее количество ферментов-антиоксидантов.

Изменение энтропии активации формирования активированного адсорбционного комплекса меньше чем изменение энтропии сорбции для случая наступления равновесия. Это означает, что механизм сорбции включает в себя две стадии. Первая стадия — это стадия закрепления антиоксиданта на сорбенте, согласно данным работы. Так как образуется прочное соединение, то можно считать, что присоединение антиоксидантов происходит к протонированному азоту, который захватывается комплексом силанольных и силоксановых групп кластера сорбента, представляющего собой неорганический ионофор. Так как изменение энтропии для двух процессов отличается на

небольшую величину, то возможным вариантом более устойчивого соединения является присоединение других групп к такому же кластеру.

С практической точки зрения важнейшим результатом является то, что ферменты-антиоксиданты с сорбента не вымываются водой. Это, в свою очередь, обеспечивает длительное функционирование антиоксиданта, так как он прочно закреплен на достаточно крупных частицах сорбента. Это позволяет использовать комплекс сорбент-антиоксидант как энтеросорбент.

Энтеросорбент СВ-1-АО в воде и биологических жидкостях не растворяется, это твердый компонент, вероятно, его использование может ограничиваться защитой желудочно-кишечного тракта человека и животных от самых разнообразных пероксидов и окислителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Алыков Н.М., Алыкова Т.В., Асанова Д.Р.** // Экологические системы и приборы. 2007. № 8. С. 42-45; **Alykov N.M., Alykova T.V., Asanova D.R.** // Ekologicheskie sistemy i pribory. 2007. N 8. P. 42-45 (in Russian).
2. **Алыков Н.М., Алыкова Т.В., Асанова Д.Р.** // Безопасность жизнедеятельности. 2009. № 4. С. 6 – 9; **Alykov N.M., Alykova T.V., Asanova D.R.** // Bezopasnost Zhiznedeyatelnosti. 2009. N 4. P. 6–9 (in Russian).
3. **Алыков Н.М., Алыкова Т.В., Воронин Н.И., Кляев В.И., Алыков Е.Н., Пашченко К.П., Алыков Н.Н., Садомцев К.Ю., Явороский Н.И.** Опоки Астраханской области. Астрахань: Изд. дом «Астрах. ун-т». 2005. 140 с.; **Alykov N.M., Alykova T.V., Voronin N.I., Klyayev V. I., Alykov E.N., Pashchenko K.P., Alykov N. N., Sadomtsev K.Yu., Yavorosky N.I.** Molding boxes of Astrakhan region. Astrakhan: The publ.house «The Astrakhan state university». 2005. P.140 (in Russian).
4. **Алыков Н.М., Алыкова Т.В., Шачнева Е.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 50 – 54; **Alykov N.M., Alykova T.V., Shachneva E.Yu.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N. 8. P. 50 – 54 (in Russian).
5. **Филлипович Ю.Б., Егорова Т.А., Севастьянова Г.А.** Практикум по общей биохимии. М.: Просвещение. 1975. 318 с.; **Fillipovich Yu.B., Egorova T.A., Sevastyanov G.A.** Practical work on the general biochemistry. М.: Prosvshenie. 1975. P. 318 (in Russian).
6. **Нечаев Е.А.** Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах. Харьков: Высшая школа. Изд-во при Харьк. ун-те. 1989. 144 с.; **Nechaev E.A.** Chemical sorption of organic substances on oxides and metals. Kharkov: Vysshaya Shkola. Kharkov University. 1989. P. 144 (in Russian).
7. **Мельвин-Хьюз Э.А.** Физическая химия. Кн.1. М.: Изд-во иностранной литературы. 1962. 520 с. **Melvin-Hughes E.A.** Physical chemistry. Book 1. М.: Inostrannaya Literatura. 1962. P. 520. (in Russian).

Е.В. Селиванова, Е.А. Прутенская, М.Г. Сульман, Э.М. Сульман

ОПТИМИЗАЦИЯ ПРОЦЕССА УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ЭКСТРАКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ НЕФТИ ИЗ НЕФТЕШЛАМА

(Тверской государственной технической университет)
e-mail: sulman@online.tver.ru

Исследован процесс экстракции углеводородов нефти из нефтешлама. Найдены оптимальные параметры извлечения углеводородов нефти. Показано, что ультразвуковая обработка позволяет сократить время экстракции и увеличить степень извлечения углеводородов нефти из образцов.

Ключевые слова: ультразвук, углеводороды нефти, нефтешлам, экстракция

ВВЕДЕНИЕ

Утилизация нефтешламов представляет собой сложную задачу, т.к. нефтяные отходы – неоднородные системы, состоящие из нефтепродуктов, воды и минеральной части (песок, глина и т.д.), соотношение которых колеблется в очень широких пределах. Нефтешламы – это, в основном, токсичные производственные отходы 2 и 3 класса опасности [1].

Существует много методов обезвреживания нефтешламов. Перспективным представляется комплексный способ утилизации углеводородов нефти. Сочетание физико-химических методов с биологическими позволяет не только обезвредить нефтешламы, но и получить целевые продукты (бензиновые фракции, углеводороды).

Широкое применение в нефтедобывающей и нефтеперерабатывающей промышленности находит ультразвук [2-4]. При воздействии физических полей на пористые среды начинают протекать одновременно множество физико-химических процессов. При наложении поля механических напряжений загрязненный грунт интенсивно перемешивается и происходит очистка частиц грунта от поверхностных загрязнений. Начиная с критического значения звукового давления акустических волн, в жидкости возникает кавитация. Наибольшего эффекта в процессах ультразвуковой очистки можно достичь при сочетании кавитационного и химического воздействий.

В связи с этим, актуальным является оптимизация условий ультразвуковой экстракции углеводородов нефти из нефтешламов.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований была использована нефть Каспийского месторождения. Одними из важнейших характеристик нефти являются плотность и вязкость. Плотность используемой нефти составляла 860 кг/м^3 , вязкость - $3,39 \text{ мПа}\cdot\text{С}$. Ис-

следуемая нефть содержала около 10% парафинов. Важными с экологической точки зрения компонентами нефти являются присутствующие в ней соединения серы (элементарная, сероводородная, сульфидная, меркаптановая). Нефть, использованная для опытов, содержала 0.2% серы. Общее содержание механических примесей не превышало 0.01%.

В экспериментах использовали модельные образцы нефтешлама, состоящие из речного песка и нефти. Нефтешлам содержал 15% (по массе) нефти. Совмещение нефти с песком проводили в течение трех дней. После чего осуществляли ультразвуковую предобработку модельного образца.

Поскольку каждый растворитель обладает своими характерными свойствами, правильный выбор среды очень важен для определения оптимальных условий проведения сонохимических процессов. Подбор экстрагента, как правило, осуществляется чисто эмпирически, так как направленные подходы в нефтехимии разработаны в малой степени из-за недостатка информации о структуре нефтешлама и характере его взаимодействий с растворителями различной природы.

Проанализировав различные методы исследования эффективности действия растворителей, в дальнейшем определяли растворяющую способность углеводородов для обеспечения максимальной точности получаемых результатов и исключения составляющей ошибки эксперимента, обусловленной возможным несовпадением условий проведения опытов.

В связи с этим, для лабораторных исследований были использованы следующие растворители: гексан, толуол, хлороформ, бензол.

Для обработки сырья применялся ультразвуковой генератор IKASONIC U 50 control, генерирующий колебания частотой 30 кГц. Прибор комплектовался насадкой модификации US 50-3

Sonotool диаметром 3 мм с обеспечением интенсивности до 460 Вт/см².

Количество нефтепродуктов в модельном образце определяли гравиметрическим способом. В ходе экспериментов варьировали интенсивность ультразвуковой обработки и время экстракции. Контролем служила непрерывная экстракция углеводородов нефти из нефтешламов при нормальных условиях в конических колбах на качалке типа АВУ-1.

Степень извлечения (W , %) углеводородов нефти из нефтешлама определяли по формуле:

$$W = \frac{A}{B} 100,$$

где A – количество извлеченных углеводородов из нефтешламов растворителем (г); B – массовое содержание нефти в нефтешламе (г).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первым этапом исследования было определение оптимального соотношения экстрагент : нефтешлам. В ходе экспериментов было установлено, что наиболее полное извлечение углеводородов нефти из модельных образцов происходило при соотношении экстрагент : нефтешлам = 4:1 (рис. 1). Опыты проводились при всех интенсивностях ультразвука (от 230 Вт/см² до 414 Вт/см²) для всех исследуемых растворителей.

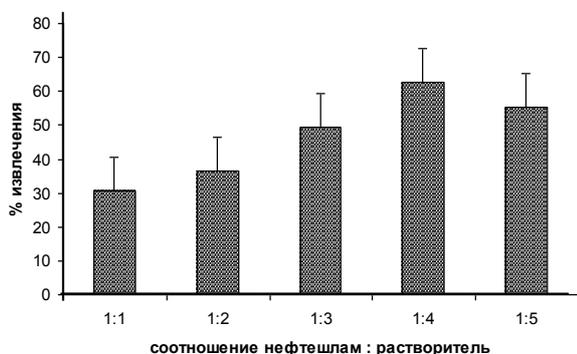


Рис. 1. Степень извлечения углеводородов нефти из нефтешлама при различных соотношениях нефтешлам : растворитель (растворитель – хлороформ, интенсивность 414 Вт/см²)

Fig. 1. Oil-slime hydrocarbons extraction degree at various oil-slime:solvent ratios (solvent is chloroform, intensity is 414 Wt/cm²)

В дальнейшем изучали влияние продолжительности ультразвуковой экстракции на степень извлечения углеводородов нефти из нефтешлама для определения оптимального времени ультразвукового воздействия. Для бензола, гексана, толуола оно составило 5 минут, для хлороформа – 10 (рис. 2).

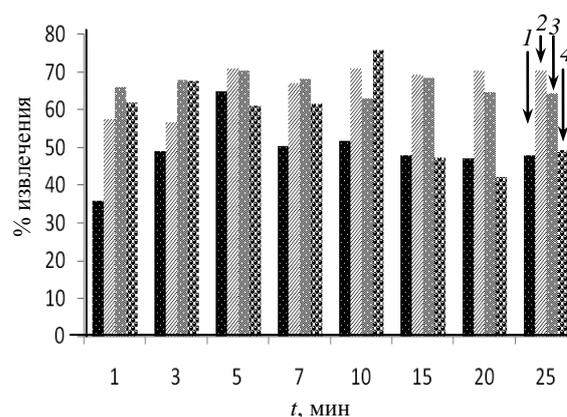


Рис. 2. Влияние времени ультразвуковой обработки нефтешлама на степень извлечения углеводородов нефти в растворителе: 1 – бензол, 2 – гексан, 3 – толуол, 4 – хлороформ
Fig. 2. The influence of oil-slime ultrasonic treatment time on degree of oil hydrocarbons extraction in solvent: 1 – benzene, 2 – hexane, 3 – toluene, 4 – chloroform

На основе полученных результатов можно сказать, что интенсивность 414 Вт/см² является оптимальной для ультразвуковой экстракции углеводородов нефти для большинства используемых растворителей. При оптимальных параметрах (интенсивность 414 Вт/см² и время обработки 5 мин) происходит наиболее эффективное извлечение углеводородов нефти (68,5 – 71,5 %) (рис. 3).

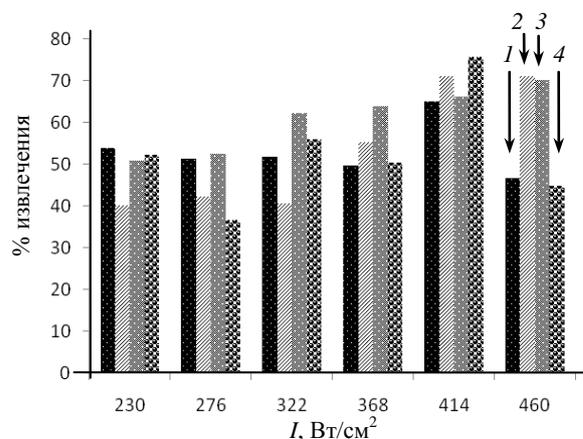


Рис. 3. Влияние интенсивности ультразвуковой обработки нефтешлама на степень извлечения углеводородов нефти в растворителе: 1 – бензол, 2 – гексан, 3 – толуол, 4 – хлороформ

Fig. 3. The influence of oil-slime ultrasonic treatment time on degree of oil hydrocarbons extraction to solvent: 1 – benzene, 2 – hexane, 3 – toluene, 4 – chloroform

В контроле максимальная степень извлечения углеводородов нефти была достигнута через 2 часа и составила 46, 48, 56, 66% (масс.) соответственно для хлороформа, гексана, бензола и толуола. На основании этого можно сказать, что ультразвуковая обработка интенсифицирует процесс экстракции углеводородов нефти из модельных образцов.

Исследования показывают, что при ультразвуковом воздействии температура нефтепродукта в реакторе возрастает на 7-10°C по сравнению с контролем. Вероятнее всего, это происходит за счет диссипации акустической энергии (рис. 4). При проведении сонохимического процесса частицы в нефтешламе совершают колебательные движения. Энергия колебательного движения растет, в частности, при нагреве. В результате связи между частицами песка и молекулами углеводородов разрушаются и это приводит к ослаблению структуры нефтешлама, но этого недостаточно для полной экстракции. Однако и при более значительных изменениях температуры предельные градиенты давления могут быть снижены максимум в два-три раза [6], т.к. по мере роста числа высвободившихся частиц увеличивается вероятность их столкновения. В результате смещается динамическое равновесие между процессом разрушения структуры углеводородов и ее восстановлением. Таким образом, повышение температуры за счет диссипации акустической энергии не является основным механизмом очистки нефтешлама от углеводородов, хотя и играет вспомогательную роль.

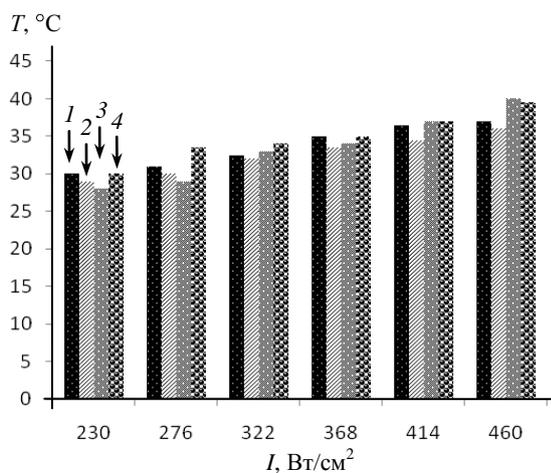


Рис. 4. Влияние интенсивности ультразвуковой обработки на температуру экстракции: 1 – бензол, 2 – гексан, 3 – толуол, 4 – хлороформ

Fig. 4. The influence of ultrasonic treatment intensity on the extraction temperature: 1 – benzene, 2 – hexane, 3 – toluene, 4 – chloroform

Кафедра биотехнологии и химии

Таким образом, на основании экспериментальных данных было установлено, что из всех изучаемых растворителей хлороформ обладал наибольшей экстрагируемой способностью для используемых образцов. При этом максимальная степень извлечения нефти из нефтешлама составила 75,9%, при воздействии с интенсивностью 414 Вт/см² и временем 10 мин.

Ультразвуковая обработка позволяет сократить время экстракции и снизить содержание углеводородов нефти в нефтешламах перед биоремедиацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды, утвержденные приказом МПР России от 15.06.01г. № 511; The criteria for classification of hazardous wastes to a class of risk for the environment, approved by order of the Russian Ministry 15.06.01g. № 511 (in Russian).;
2. Kumar M., V.Leon, A.de Sisto Materano, O.A.Pzins // Acta Microbiologica Polonica. 2006. A(2). P. 139-146;
3. Ягафарова Г.Г., Леонтьева С.В., Сафаров А.Х., Ягафаров И.Р., Головцов М.В. Комплексная технология очистки нефтешламов. Нефтепереработка-2008: материалы международной научно-практической конференции. Уфа. 2008. С. 330-331. Yagafarova G.G., Leontieva S.V., Safarov A.Kh., Yagafarov I.R., Golovtsov M.V. // Proceedings of the International Scientific Conference: Petroleum refining. Ufa. 2008. P. 330-331 (in Russian).
4. Михайлова Т.В. // Промышленная экология. 2009. № 1. С. 10; Mikhailoylova T.V. // Promyshlennaya ekologiya. 2009. N 1. P. 10 (in Russian).
5. Свиридов Д.П., Семенов И.А., Ульянов Б.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 128-131; Sviridov D.P., Semenov I.A., Ulyanov B.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 11. P. 128-131 (in Russian).
6. Балдев Р., Раджендран В., Паланичами П. Применение ультразвука. М.: Техносфера. 2006. С. 576; Baldev R., Radzhendran V., Palanichami P. Ultrasound application. M.: Tekhnosfera. 2006. 57 p. (in Russian).

В.В. Пантелеева, А.Б. Шеин

ИМПЕДАНС CoSi-ЭЛЕКТРОДА В РАСТВОРЕ СЕРНОЙ КИСЛОТЫ

(Пермский государственный университет)
e-mail: ashein@psu.ru

В работе изложены результаты исследования методами поляризационных и импедансных измерений анодного поведения моносилицида кобальта CoSi в сернокислом электролите в области от потенциала коррозии до потенциалов выделения кислорода. Спектры импеданса описаны с помощью эквивалентной схемы, учитывающей наличие оксидного слоя на поверхности электрода. Проанализирована зависимость параметров эквивалентной электрической схемы и временных констант от потенциала электрода. Сделан вывод, что высокая анодная стойкость моносилицида кобальта в сернокислых растворах обусловлена барьерными свойствами оксидной пленки.

Ключевые слова: кобальт, силицид, анодное растворение, пассивация, импеданс

Коррозионно-электрохимическое поведение силицидов переходных металлов было предметом ряда исследований [1,2], в результате которых было показано, что данные материалы обладают высокой стойкостью в кислых бесфторидных средах. Методами квазистационарной и циклической вольтамперометрии [3-5] было установлено, что в кислых средах происходит селективная ионизация металла из подрешетки в силициде с одновременным окислением кремния, остающегося в поверхностном слое. В последующем процесс контролируется диффузией металла (М) в объеме силицида и окисленного М в поверхностном слое, состоящем из гидратированного SiO₂. С увеличением содержания кремния в силицидах вклад диффузионных процессов растёт, что, очевидно, связано с образованием более плотных и компактных поверхностных пленок SiO₂. Кроме того, высокое химическое сопротивление силицидов обусловлено большой прочностью ковалентных связей М-Si, причем прочность связи зависит как от донорной способности металла, так и от акцепторной способности неметалла.

Применение в исследовании анодного процесса на дисилициде кобальта (CoSi₂) [6] и силициде дикобальта (Co₂Si) метода электрохимической импедансной спектроскопии (ЭИС) позволило получить ряд принципиально новых результатов, касающихся процессов активного растворения и закономерностей формирования пассивирующих пленок на силицидах.

В данной работе представлены результаты экспериментального ЭИС-исследования третьего представителя ряда известных устойчивых силицидов кобальта [7], а именно, моносилицида CoSi в растворе серной кислоты при потенциалах от $E_{кор}$ до области выделения кислорода.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимический импеданс CoSi изучен в растворе 0,5 М H₂SO₄ при комнатной температуре (25°C) в условиях естественной аэрации.

Моносилицид кобальта получен из кремния КПЗ-1 (99,99 мас.% Si) и электролитического кобальта К-0 (99,98 мас.% Co) в печи «Редмет-8» вытягиванием из расплава со скоростью 0,4 мм/мин. Electroды из заготовки вырезали электроискровым способом. Рабочая площадь поверхности электродов составляла 0,4 – 0,6 см².

Перед проведением измерений рабочую поверхность электрода последовательно шлифовали абразивными бумагами марки P1000 и P2000, обезжировали этиловым спиртом, ополаскивали рабочим раствором. Для приготовления рабочего раствора использовали перегнанную с KMnO₄ дистиллированную воду (бидистиллят) и H₂SO₄ марки «х.ч.».

Измерения импеданса проводили в электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с разделенными пористой стеклянной диафрагмой катодным и анодным отделениями. Электрохимическую ячейку перед измерениями промывали хромовой смесью, ополаскивали дистиллированной, бидистиллированной водой, затем рабочим раствором. В качестве электрода сравнения использовали хлоридсеребряный электрод, в качестве вспомогательного электрода – платиновый электрод.

После погружения в раствор электрод подвергали катодной поляризации при плотности тока 1 мА/см² в течение 20 мин с целью удаления оксидных пленок с поверхности образца. Затем следовали потенциостатическая выдержка до установления практически постоянного тока и измерение импеданса. С потенциала потенциостатиче-

ской поляризации проводились последующие измерения.

Измерения проводили с помощью прибора Solartron 1280C (Solartron Analytical). Диапазон используемых в ЭИС частот – от 20 кГц до 0,03 Гц. Амплитуда переменного сигнала – 20 мВ.

Область исследуемых потенциалов ΔE: от 0 В до +2,00 В (здесь и далее потенциалы указаны относительно нормального водородного электрода).

При измерениях использовали программы CorrWare2 и ZPlot2, для обработки данных использовали программы CorrView2 и ZView2 (Scribner Associates, Inc.).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ диаграмм потенциал–рН для системы Co-Si-H₂O [8] показывает, что в кислых средах пассивационная пленка, по-видимому, будет представлять собой чистый SiO₂. Если кремния в сплаве недостаточно для образования сплошной пленки (его содержание не превышает 15 мас.%), то будет наблюдаться селективное растворение кобальта из сплавов с образованием в растворе ионов Co²⁺.

Анодная потенциостатическая поляризационная кривая моносилицида кобальта CoSi в растворе 0,5 М H₂SO₄ представлена на рис. 1. На кривой четко выделяются области активного растворения CoSi, активно-пассивного перехода, пассивации и перепассивации.

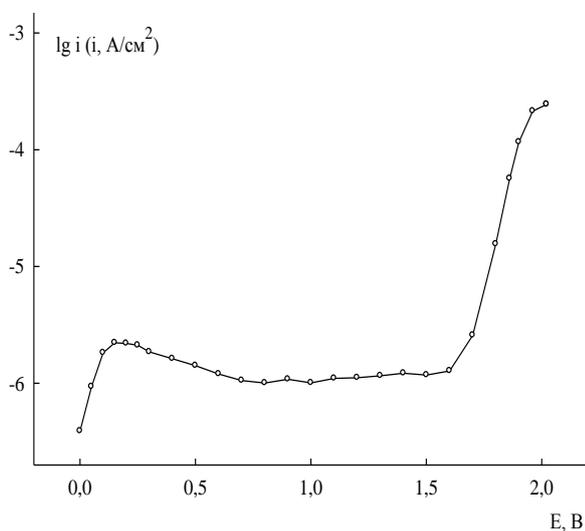


Рис. 1. Анодная потенциостатическая кривая CoSi в 0,5 М H₂SO₄

Fig. 1. Anodic polarization curve for CoSi in 0.5M H₂SO₄

Годографы импеданса, полученные в различных точках поляризационной кривой и описывающие поведение CoSi-электрода в растворе 0,5 М H₂SO₄ в области активного растворения (от 0 до

0,15 В), переходной области (от 0,20 до 0,40 В), области пассивации и перепассивации (от 0,50 до 1,50 В и от 1,60 до 2,00 В соответственно), представлены на рис.2–4. Здесь Z' и Z'' – действительная и мнимая составляющие импеданса, φ – фазовый угол.

Из рис. 2–4 следует, что изучаемая система во всем исследуемом диапазоне потенциалов характеризуется не менее чем двумя постоянными времени τ.

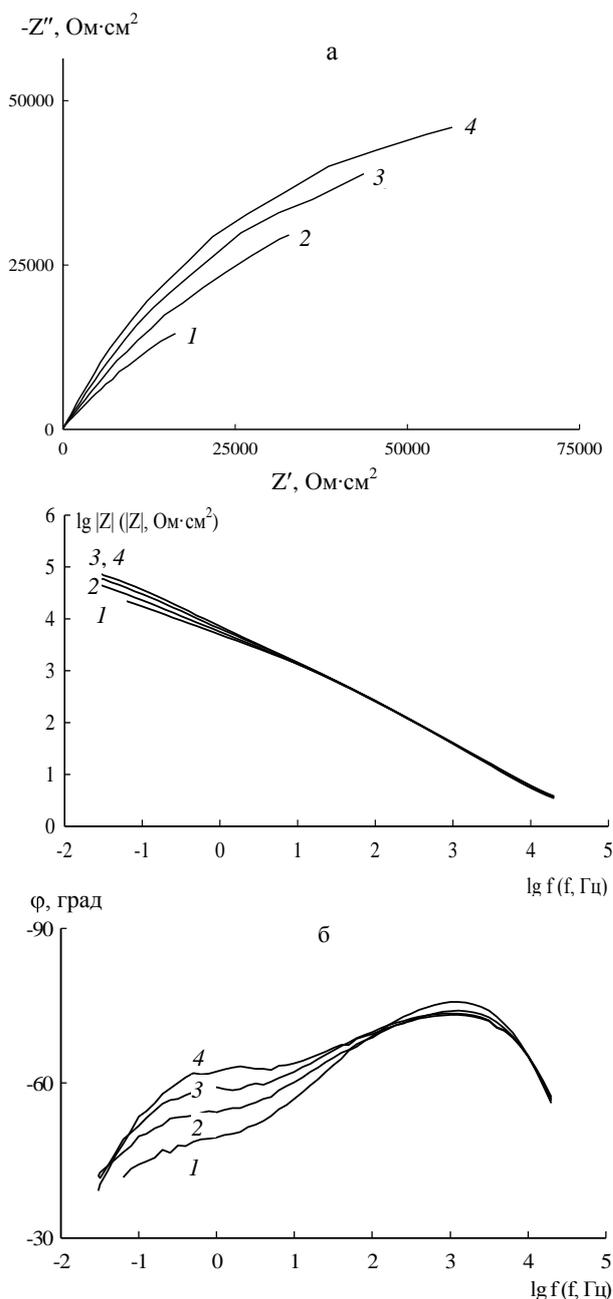


Рис. 2. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для CoSi-электрода в 0,5 М H₂SO₄ при потенциале, В: 1 – 0; 2 – 0,05; 3 – 0,10; 4 – 0,15

Fig. 2. Nyquist (a) and Bode (b) plots for CoSi in 0.5M H₂SO₄ at E, V: 1 – 0; 2 – 0.05; 3 – 0.10; 4 – 0.15

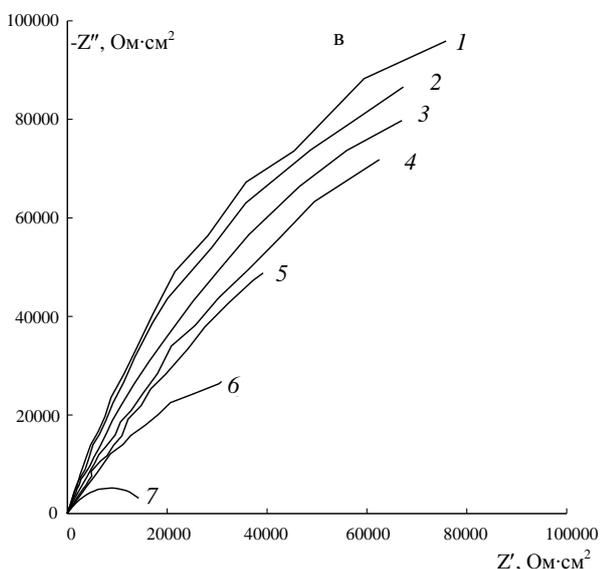
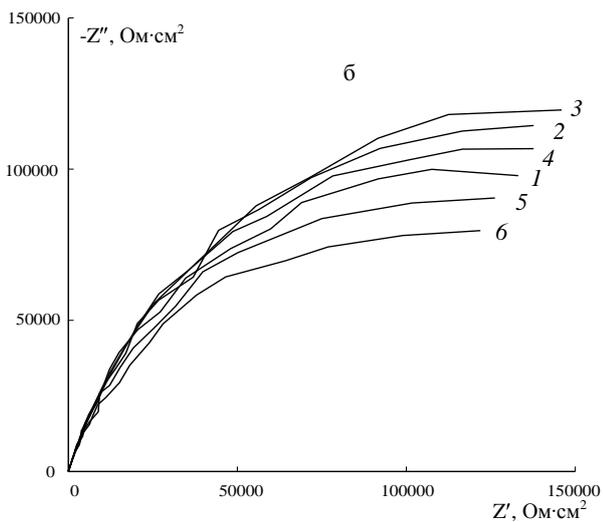
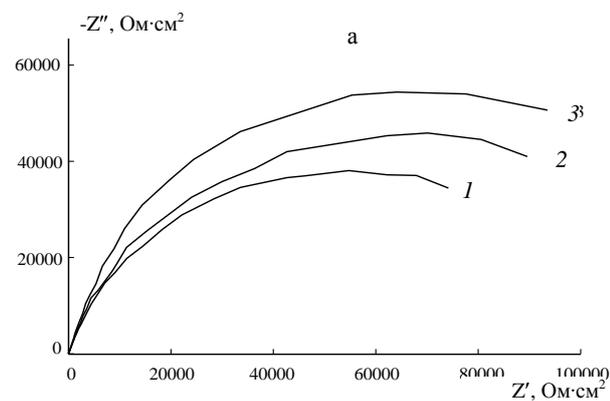


Рис. 3. Графики Найквиста для CoSi-электрода в 0,5 M H₂SO₄ при потенциалах, В: а - 1 - 0,2; 2 - 0,3; 3 - 0,4; б - 1 - 0,5; 2 - 0,6; 3 - 0,7; 4 - 0,8; 5 - 0,9; 6 - 1,0; в - 1 - 1,1; 2 - 1,2; 3 - 1,3; 4 - 1,4; 5 - 1,5; 6 - 1,6; 7 - 1,7

Fig. 3. Nyquist plots for CoSi in 0.5M H₂SO₄ at E, V: а - 1 - 0.2; 2 - 0.3; 3 - 0.4; б - 1 - 0.5; 2 - 0.6; 3 - 0.7; 4 - 0.8; 5 - 0.9; 6 - 1.0; с - 1 - 1.1; 2 - 1.2; 3 - 1.3; 4 - 1.4; 5 - 1.5; 6 - 1.6; 7 - 1.7

При потенциалах, соответствующих области активного растворения, происходит монотонное повышение импеданса с увеличением по-

тенциала (рис. 2), несмотря на то, что в данной области ток несколько увеличивается (рис. 1). На графике зависимости фазового угла от частоты видны два нерезких максимума, низкочастотный максимум с разверткой потенциала смещается в область высоких частот.

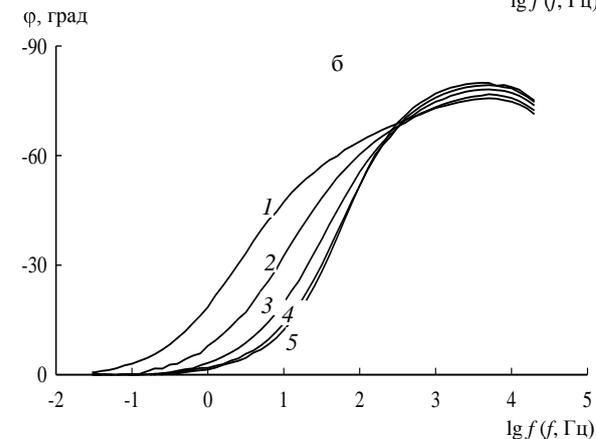
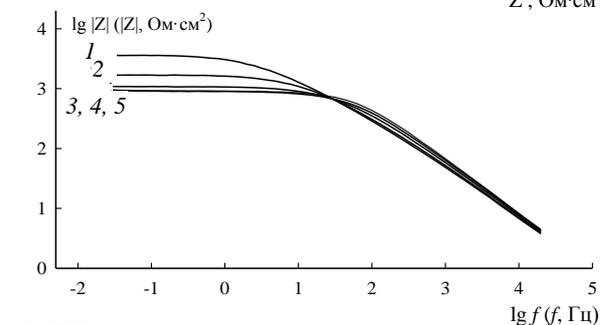
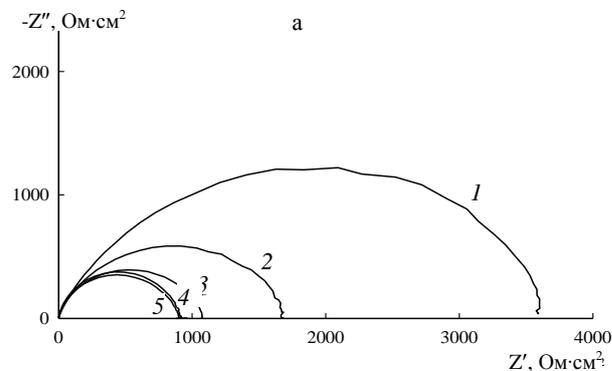


Рис. 4. Графики Найквиста (а) и Боде (б) для CoSi-электрода в 0,5 M H₂SO₄ при потенциалах, В: 1 - 1,8; 2 - 1,85; 3 - 1,9; 4 - 1,95; 5 - 2,0

Fig. 4. Nyquist (а) and Bode (б) plots for CoSi in 0.5M H₂SO₄ at E, V: 1 - 1.8; 2 - 1.85; 3 - 1.9; 4 - 1.95; 5 - 2.0

При потенциалах начала переходной области указанный максимум смещается в область низких частот таким образом, что переход между максимумами становится более выраженным. В рассматриваемой области потенциалов импеданс закономерно возрастает (рис. 3, а).

При потенциалах от 0,50 до 0,70 В (рис. 3, б), соответствующих области пассивации, импеданс с потенциалом возрастает. Существенных измене-

ний на графике зависимости фазового угла от частоты не происходит.

При потенциалах от 0,70 до 1,00 В (рис.3, в) импеданс с потенциалом несколько уменьшается. Разница между максимумами на втором графике Боде становится менее существенной.

При потенциале $E=1,10$ В происходит резкое возрастание импеданса, далее сопротивление системы падает. Низкочастотный максимум на графике зависимости фазового угла от частоты смещается в область высоких частот. Следует отметить, что при выходе из пассивной области (при $E=1,40$ В и $E=1,50$ В) указанный максимум становится более растянутым вдоль частотной оси и смещается в область низких частот.

В области перепассивации (от 1,60 до 2,0 В) импеданс с ростом потенциала уменьшается (рис. 4). Низкочастотный максимум на втором графике Боде сдвигается в область высоких частот таким образом, что кинетика процесса при потенциалах $E < 2,0$ В определяется, в основном, сопротивлением переноса заряда.

Результаты потенциостатических и потенциодинамических измерений [2] показали, что моносилицид кобальта CoSi в растворе 0,5 М серной кислоты в условиях анодной поляризации обладает значительной стойкостью, что связано не только с наличием на его поверхности химически стойкой в кислых средах оксидной пленки SiO₂, но и с большой прочностью связей Co-Si. Учитывая, что исследуемая система описывается как минимум двумя постоянными времени τ , и что на поверхности электрода в рассматриваемой области потенциалов присутствует оксидная пленка, для моделирования поведения CoSi-электрода в сернокислой среде при потенциалах анодной области использовали эквивалентную электрическую схему, представленную на рис. 5,а. Данная схема состоит из последовательно соединенного с двумя RC-цепями сопротивления раствора и описывает поведение электродов, содержащих на межфазной поверхности оксидную пленку [6]. Такая модель здесь вероятна, так как известно, что моносилицид кобальта в области анодной поляризации в растворе серной кислоты имеет на поверхности оксидную пленку [2], состоящую преимущественно из диоксида кремния. В схеме R_s – сопротивление электролита, R_1 – сопротивление переноса заряда, C_1 – двойнослойная емкость, R_{ox} – сопротивление оксидной пленки, C_{ox} – емкость оксидной пленки.

Для моделирования двойного электрического слоя на неоднородной поверхности окисленного твердого электрода вместо емкости может использоваться элемент постоянной фазы

CPE (рис. 5, б) с импедансом $Z_{CPE} = Q^{-1}(j\omega)^{-p}$, где Q – обратная величина импеданса CPE при частоте $\omega = 1$ рад/с, p – коэффициент, близкий к единице для CPE емкостного типа.

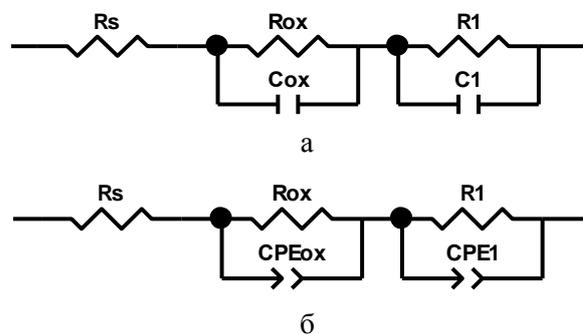


Рис. 5. Эквивалентные электрические схемы для CoSi-электрода в 0,5 М Н₂SO₄ в области анодных потенциалов
Fig. 5. Equivalent electric circuits for CoSi in 0.5M Н₂SO₄ in the range of anodic potentials

Постоянные времени при наличии CPE рассчитывали по соотношению $\tau_i = (R_i Q_i)^{1/p_i}$.

Замена емкостей элементами постоянной фазы (рис. 5,б) приводит к более точному описанию экспериментального спектра импеданса.

Удовлетворительность описания схемой рис. 5,б импеданса электрода при потенциалах анодной области подтверждается переменной χ^2 , принимающей значения $(2-6) \cdot 10^{-4}$ (в некоторых случаях $(6-8) \cdot 10^{-4}$). Правильность выбранной модели подтверждается также сопоставлением расчетного и экспериментального годографов импеданса (рис. 6).

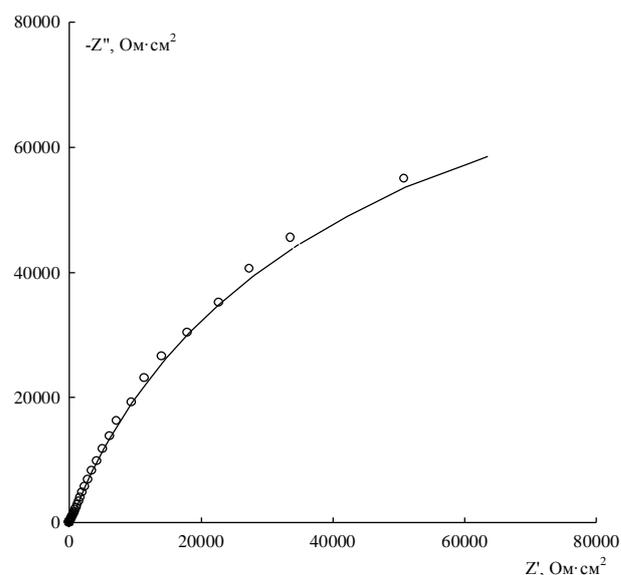


Рис. 6. График Найквиста для CoSi-электрода в 0,5 М Н₂SO₄ при $E = 1,30$ В. Точки – экспериментальные данные, линия – расчет по схеме 5 б

Fig. 6. Nyquist plot for CoSi in 0.5M Н₂SO₄ at $E = 1.3V$. Points – experimental data, curve – calculation on the equivalent circuit on Fig. 5 б

Мы предположили, что высокое химическое сопротивление CoSi-электрода в сернокислой среде связано, в первую очередь, с наличием на его поверхности нерастворимой в кислом электролите оксидной пленки SiO₂. Таким образом, сопротивление оксидной пленки R_{ox} и значение постоянной времени τ_{ox}, описывающих поведение пленки SiO₂ с изменением потенциала, должны меняться определенным образом: увеличиваться с ростом барьерных свойств диоксида кремния и уменьшаться с его разрушением.

На рис. 7 приведены графики зависимости плотности тока, постоянных времени (τ₁ и τ_{ox}) и сопротивлений (R₁ и R_{ox}) от потенциала электрода в полулогарифмических координатах. Большая постоянная времени τ_{ox} характеризует поведение оксидной пленки на поверхности образца, и, следовательно, все выше отмеченные процессы релаксации, описываемые низкочастотным максимумом на графике зависимости фазового угла от частоты, происходят в оксидной пленке и связаны с ее ростом и структурными изменениями при переходе от одной области потенциалов к другой.

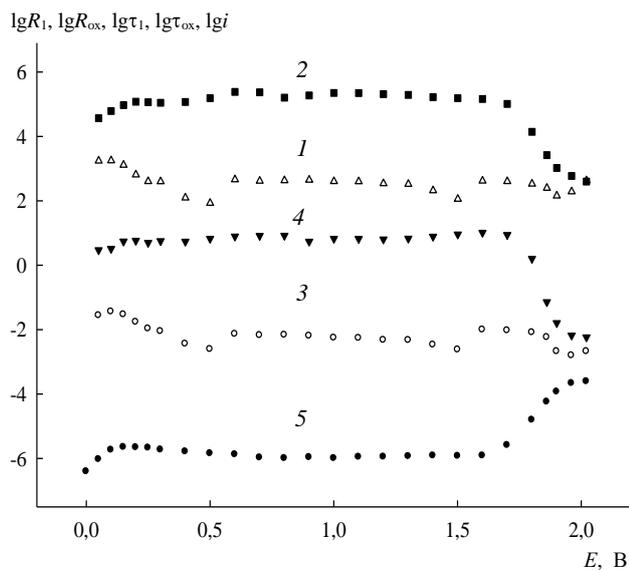


Рис. 7. Зависимости: 1 - R₁ (R₁, Ом·см²); 2 - lg R_{ox} (R_{ox}, Ом·см²); 3 - lg τ₁ (τ₁, с); 4 - lg τ_{ox} (τ_{ox}, с); 5 - lg i (i, А/см²) от потенциала CoSi-электрода

Fig. 7. Dependence: 1 - lg R₁ (R₁, Ohm·cm²); 2 - lg R_{ox} (R_{ox}, Ohm·cm²); 3 - lg τ₁ (τ₁, sec); 4 - lg τ_{ox} (τ_{ox}, sec); 5 - lg i (i, A/cm²) on the potential of CoSi-electrode

Из представленного графика видно, что lgR_{ox}, E- и lgτ_{ox}, E-кривые изменяются антибатно по отношению к потенциостатической lgi, E-кривой, что подтверждает теоретические представления о барьерных свойствах оксидной пленки на поверхности образца. При этом отсутствует четкая зависимость между сопротивлением lgR₁ и постоянной времени lgτ₁ и потенциалом электрода.

Таким образом, фактором, обуславливающим высокое химическое сопротивление CoSi-электрода в 0,5 М Н₂SO₄ в области анодных потенциалов, является оксидная пленка SiO₂, толщина и однородность которой имеют максимальное значение в области пассивации.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Княжева В.М., Бабич С.Г., Колотыркин В.И.** // Защита металлов. 1991. Т.27. № 4. С. 603-616;
Knyazheva V.M., Babich S.G., Kolotyркиn V.I. // Zashchita Metallov. 1991. V. 27. N 1. P. 603-616 (in Russian).
2. **Шейн А.Б.** // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2010. Т. 46. № 4. С. 403-413;
Shein A.B. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2010. V.46. N 4. P. 479-488.
3. **Шейн А.Б., Ракитянская И.Л., Вилесов С.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 81-83;
Shein A.B., Rakityanskaya I.L., Vilesov S.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.Tekhnol. 2010. V. 53. N 2. P. 81-83 (in Russian).
4. **Шейн А.Б., Канаева О.В.** // Электрохимия. 2000. Т. 36. № 8. С. 1034-1037;
Shein A.B., Kanaeva O.V. // Elektrokimiya. 2000. V. 36. N 8. P. 1034-1037 (in Russian).
5. **Шейн А.Б., Иванова О.С., Минх Р.Н.** // Защита металлов. 2008. Т. 44. № 1. С. 38-44;
Shein A.B., Ivanova O.S., Minkh R.N. // Zashchita Metallov. 2008. V. 44. N 1. P. 38-44. (in Russian).
6. **Кичигин В.И., Шейн А.Б.** // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2011. Т. 47. № 2. С. 218-224;
Kichigin V.I., Shein A.B. // Physikokhimiya poverkhnosti i zashchita materialov. 2011. V. 47. N 2. P. 218-224 (in Russian).
7. Диаграммы состояния двойных металлических систем. Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1991. Т.1. С. 80-82.
State diagrams of double metal system. Handbook. Ed. N.P. Lyakishev. M.: Mashinostroenie. 1991 V. 1. P. 80-82 (in Russian).
8. **Тюрин А.Г., Мосунова Т.В., Николайчук П.А.** // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия "Химия". 2010. № 11. С. 52-60;
Tyurin A.G., Mosunova T.V., Nikolaiychuk P.A. // Vestnik Yuzhno-Ural. Gosud.Universiteta. Ser. "Khimiya". 2010. N 11. P. 52-60 (in Russian).

А.И. Максимов, А.В. Хлюстова, А.К. Грошева

ДЕЙСТВИЕ ПОДВОДНЫХ РАЗРЯДОВ НА РАСТВОРЫ СМЕСИ КРАСИТЕЛЕЙ

(Институт химии растворов РАН,
Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: aim@isc-ras.ru

Представлены данные кинетики деколоризации растворов органических красителей при их совместном присутствии под действием подводных электрических разрядов. Показано, что скорость деколоризации раствора зависит от соотношения содержания красителей и не зависит от начальной температуры раствора.

Ключевые слова: подводные разряды, деколоризация, барботаж

Ранее проведенные эксперименты показали, что действие электрических разрядов на водные растворы красителей приводит к деструкции сложных органических молекул до карбоновых кислот (муравьиная и уксусная) и неорганических остатков [1-4]. Действие так называемых «подводных» электрических разрядов оказалось более эффективным, чем «надводного» тлеющего разряда. К низковольтным «подводным» разрядам мы относим электрические разряды, горящие внутри объема электролита, такие как, торцевой, диафрагменный, капиллярный и объемный разряд, возникающий в длинных диэлектрических трубках [5, 6]. Название разрядов в большинстве случаев происходит от места возникновения зоны плазмы. Для разработки технологических режимов очистки сточных вод от красителей необходима информация о процессах, происходящих в растворе, в которых присутствует не один краситель. Целью данной работы являлось изучение кинетики деколоризации органических красителей при совместном их присутствии в растворе под действием подводных электрических разрядов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве низковольтных подводных разрядов использовались торцевой (диаметр среза 4 мм) и диафрагменный (диаметр диафрагмы 2 мм). Два графитовых электрода погружаются в объем раствора. Один из электродов помещается в диэлектрическую трубку со срезом (торцом), или кварцевую ампулу, имеющую боковое отверстие (диафрагму) малого диаметра. При этом зона плазмы возникает в результате пробоя парового пузыря, возникающего в области диафрагмы или среза трубки, вследствие перегрева раствора. Рабочее напряжение не превышало 950 В, ток разряда составлял 50-80 мА в случае диафрагменного разряда и 150-230 мА – в случае торцевого. Конструкция ячейки предполагает циркуляцию рас-

твор, что позволяет регистрировать изменение оптической плотности непосредственно в процессе горения разряда.

В качестве рабочих электролитов использовались водные растворы красителей родамина 6Ж (Р6Ж) ($\lambda_{\text{max}}=530$ нм) с концентрацией 4 мг/л и прямого чисто голубого (ПЧГ) ($\lambda_{\text{max}}=600$ нм) с концентрацией 2 мг/л, смешанные в пропорциях 1:1, 1:1.5 и 1:2 (Р6Ж: ПЧГ) по концентрациям. Спектр поглощения раствора смеси красителей имеет два максимума поглощения, которые легко идентифицируются (рис. 1). Для создания проводимости добавлялся раствор HCl (рН 3.5).

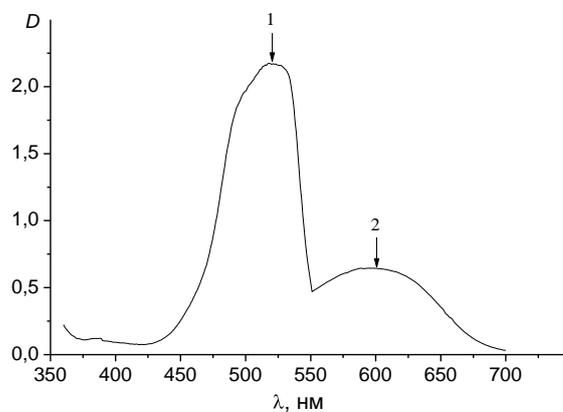


Рис. 1. Спектр поглощения раствора смеси красителей. Стрелками показаны максимумы поглощения для: 1 – родамина 6Ж, 2 – прямого чисто голубого
Fig. 1. The absorption spectrum of dyes mixture solution. Peaks of absorption are showed by arrows: 1 – rhodamin 6G, 2 – direct blue

Степень деколоризации рабочих растворов регистрировалась спектрофотометрически с использованием датчиков оптической плотности «Лаборатория L-микро» на 525 нм (для Р6Ж) и на 595 нм (для ПЧГ) с выводом данных на дисплей компьютера.

В процессе воздействия подводных разрядов рабочий раствор барботировался озоном и

воздухом. Озон генерировался в ячейке для коронного разряда в потоке воздуха.

После окончания экспериментов регистрировался спектр поглощения обработанного раствора в диапазоне 190-1100 нм с использованием спектрофотометра СФ 103. Появление максимумов поглощения в УФ области свидетельствовало о присутствии в растворе карбоновых кислот (210 нм – муравьиная кислота, 205 нм – уксусная кислота, 210 и 265 нм – щавелевая кислота). Наличие неорганических остатков – SO_4^{2-} , NO_3^- регистрировалось методами качественного анализа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изменение оптической плотности раствора говорит об изменении концентрации/содержания окрашенных центров в растворах. В случае уменьшения оптической плотности можно говорить о деструкции молекулы органического красителя с разрушением центров окраски. На рис. 2 представлены кривые изменения оптической плотности (деструкции) красителей прямого чисто голубого (кр. 1) и родамина 6Ж (кр. 2) под действием диафрагменного разряда с барботажом озона. Видно, что при одинаковом соотношении красителей в растворе скорости деколоризации обоих красителей одинаковы. Однако, при более длительном воздействии, скорость обесцвечивания родамина 6Ж становится выше, по сравнению с прямым чисто голубым.

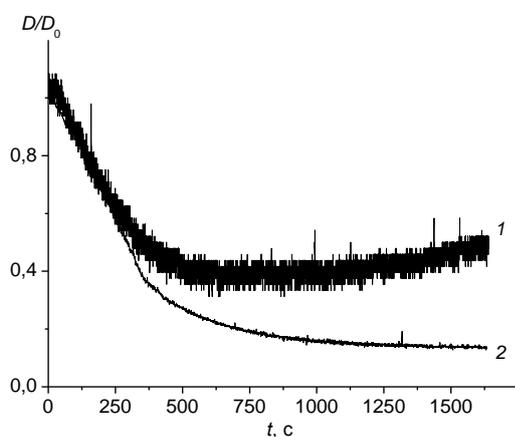


Рис. 2. Действие диафрагменного разряда на раствор смеси красителей (соотношение 1:1) при начальной температуре 18 °С. 1 – ПЧГ, 2 – Р6Ж

Fig. 2. The diaphragm discharge action on the solution of dye mixtures (ratio 1:1) at initial temperature of 18 °C. 1 – direct blue, 2 – rhodamin 6G

При повышении содержания в растворе красителя прямого чисто голубого скорости деколоризации различаются уже на первых секундах воздействия подводных разрядов (рис. 3). В первые минуты горения разряда скорость разложения

красителя ПЧГ выше, чем в случае красителя Р6Ж. В случае диафрагменного разряда процесс происходит быстрее в 3 раза.

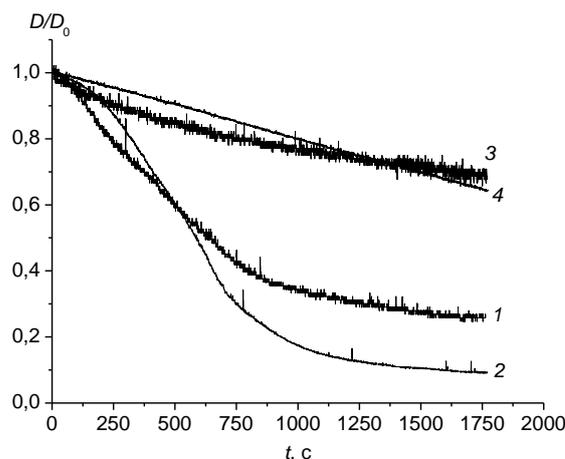


Рис. 3. Сравнительное действие электрических разрядов на кинетику деструкции красителей прямого чисто голубого (кривые 1 и 3) и родамина 6Ж (кривые 2 и 4). Соотношение красителей 1:1.5, начальная температура 20°С, барботирование озоном. Диафрагменный разряд – кривые 1 и 2, торцевой разряд – кривые 3 и 4

Fig. 3. The comparative action of electrical discharges on the kinetics of the destruction for the direct blue (curves 1 and 3) and phodamin 6G (curves 2 and 4). The ratio of dyes is 1:1.5, initial temperature is 20°C, barbotage with the ozone. The diaphragm discharge – curves 1, 2, “end face” discharge – curves 3, 4

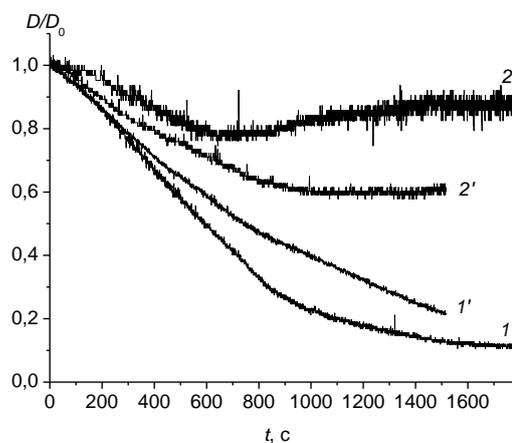


Рис. 4. Влияние процесса барботирования в процессе воздействия торцевого разряда на скорость деколоризации красителя родамина 6Ж (кривые 1) и прямого чисто голубого (кривые 2). С барботажем воздуха (кривые 1 и 2) и без (кривые 1' и 2'). Соотношение красителей 1:1

Fig. 4. The influence of barbotage during “end face” discharge action on the decolorization rate of the rhodamin 6G (curves 1) and direct blue (curves 2). The barbotage by air (curves 1 and 2) and without air (curves 1' and 2'). Ratio of dyes is 1:1

Процесс барботирования оказывает заметное влияние на скорость деколоризации (рис. 4). В случае красителя родамина 6Ж различие в скоростях наблюдается только после 200 с обработки разрядом, а ко времени 1000 с различие в скорости

Характерные времена полудеструкции красителей

Table. The characteristic times of semi-destruction of dyes

Диафрагменный		Торцевой		Примечание
ПЧГ	Р6Ж	ПЧГ	Р6Ж	
522.34	632.51	1057.37	1619.55	Соотношение красителей 1:1.5 (200-1500 с), с озоном
141.8 (200 - 900 с)	206.16 (200 - 1500 с)	139.95 (100 - 600 с)	217.99 (100 - 1500 с)	Соотношение красителей 1:2, с озоном
122.61	124.56	516.05	632.51	Без озона, с воздухом (100-1000 с)
225.18	287.02	456.661	1144.15	Без воздуха (150-1500 с)

стях достигает 1.5 раза. В случае красителя прямого чисто голубого эффект оказывается противоположным. Действие торцевого разряда с барботажем воздуха за время 600-800 с приводит к уменьшению оптической плотности на 20% от исходного. Затем наблюдается некоторое увеличение окраски, что может соответствовать увеличению числа окрашенных центров (восстановление/образование двойных азотных связей, отвечающих за окраску). В экспериментах без барботажа за то же самое время воздействия разряда оптическая плотность меняется на 30% от исходного значения. Было отмечено, что ход кривой деструкции без барботажа воздуха идет ниже кривой с продувом.

Так как протекание электрического разряда приводит к повышению температуры, было сделано предположение, что уменьшение оптической плотности может быть связано с термодеструкцией молекул органических красителей. В ходе экспериментов температура раствора повышалась до 40°C. Нами была проведена серия экспериментов по изучению влияния начальной температуры на изменение кинетики оптической плотности растворов красителей. Полученные данные, представленные на рис. 5, показали, что повышение начальной температуры раствора не оказывает существенного влияния на ход кривых скорости деструкции.

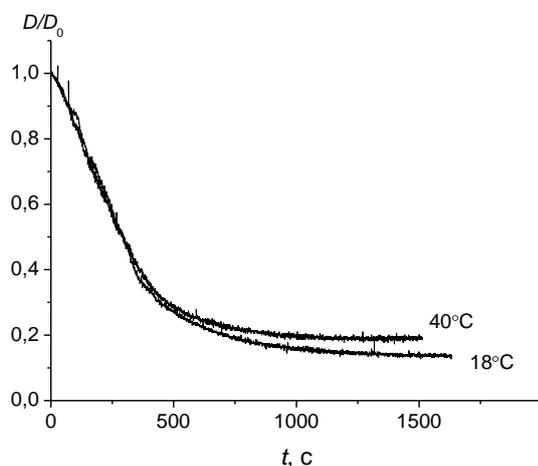


Рис. 5. Влияние начальной температуры раствора на скорость деколоризации красителя под действием диафрагменного разряда (краситель родамин 6Ж)

Fig. 5. The influence of solution initial temperature on the decolorization rate under diaphragm discharge action (rhodamine 6G)

Кривые изменения оптической плотности растворов красителей хорошо описываются экспоненциальной зависимостью. В таблице представлены значения характерных времен полудеструкции красителей.

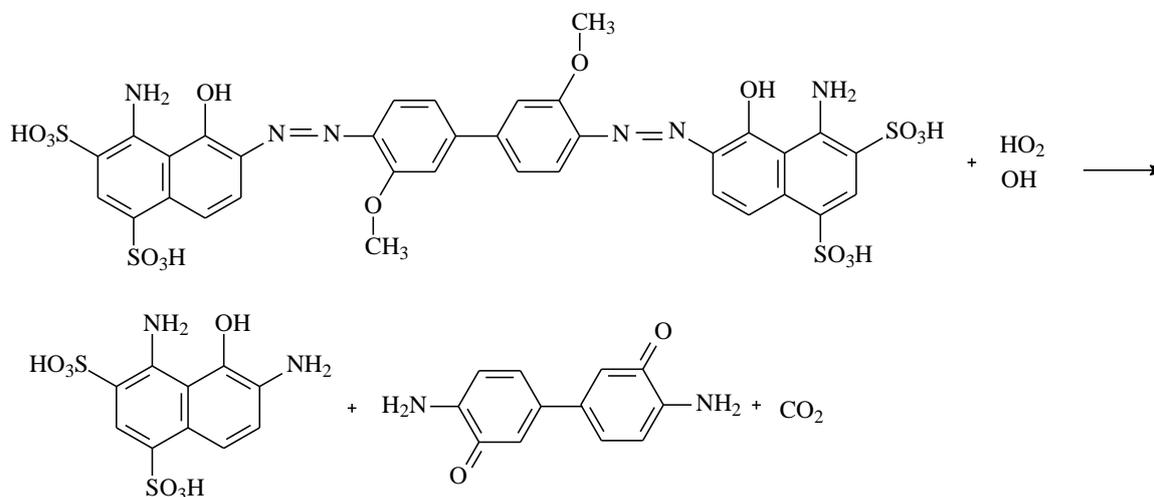
Повышение содержания красителя ПЧГ в растворе снижает значение характеристического времени в 4.5 раза в случае диафрагменного разряда, и в 7.5 раз в экспериментах с торцевым разрядом. Следует отметить, что, судя по виду кинетических кривых, процесс характеризуется некоторым индукционным периодом, за который в растворе накапливается определенное количество химически активных частиц, реагирующих именно с молекулой красителя. Известно, что зажигание электрического разряда над поверхностью или в объеме электролита приводит к химической активации молекул воды. Образуются химически активные частицы, такие как Н, ОН, e_{solv} , а также HO_2 , О, H^+ , которые могут реагировать с молекулами красителя. Согласно данным [7], в растворе под действием электрического разряда накапливаются активные частицы, такие как ОН и HO_2 . Уже спустя 150 секунд после зажигания разряда концентрация этих активных частиц выходит на стационарное значение, а по полученным нами данным, именно с этого времени наблюдается значительное уменьшение оптической плотности раствора смеси красителей. По аналогии со схемами, представленными в литературе [8-9] с молекулами красителя могут протекать реакции, представленные на схеме.

Согласно литературным данным реакции озона с ненасыщенными двойными связями азота являются селективными. Исходя из этого, взаимодействие озона с молекулами красителя должно происходить сразу при включении разряда и начале барботирования, однако, экспериментальные данные показали, что уменьшение оптической плотности раствора начинается спустя определенный промежуток времени после начала зажигания разряда. Таким образом, мы предположили, что

молекулы красителя взаимодействуют с химически активными частицами, образующимися при горении разряда.

В случае красителя родамина бЖ за интенсивность окраски отвечает кислородный мостик, следовательно, исчезновение цвета может означать разрушение кислородного мостика в молекуле красителя. Затем происходит взаимодействие

озона или гидроксил-радикала с двойными связями азота в молекуле и последующая деструкция молекулы на более мелкие компоненты. Химический состав обработанного раствора показывает присутствие только непредельных карбоновых кислот – щавелевой и уксусной, а также неорганических остатков.



ЛИТЕРАТУРА

1. **Malik M.A., Rehman U.-ur, Ghaffar A., Ahmed K.** // Plasma Sources Sci. Technol. 2002. V. 11. P. 236.
2. **Tang Q., Jiang W., Wei W., Lim T. M.** // Plasma Chem. Plasma Process. 2009. V. 29. P. 291-305.
3. **Захаров А.Г., Максимов А.И., Титова Ю.В.** // Текстильная химия. 1998. № 1. С. 20-23;
Zakharov A.G., Maximov A.I., Titova Yu.V. // Tekstilnaya khimiya. 1998. N 1. P. 20-23 (in Russian).
4. **Сергеева И.Н., Титова Ю.В., Максимов А.И.** // Электронная обработка материалов. 2002. №4. С. 34-39;
Sergeeva I.N., Titova Yu.V., Maximov A.I. // Elektronnaya obrabotka materialov. 2002. N 4. P. 34-39 (in Russian).
5. **Maximov A.I.** // Contrib. Plasma Phys. 2007. V. 46. N 1-2. P. 8.
6. **Nikiforov A.Yu., Leys C.** // Plasma Sources Sci. Technol. 2006. V. 15. N 4. P. 818-828.
7. **Чумадова Е.С., Шикова Т.Г., Рыбкин В.В., Титов В.А.** // Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 11. С. 29-32;
Chumadova E. S., Shikova T. G., Rybkin V. V., Titov V. A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim Tekhnol. 2008. V. 51. N 11. P. 29-32 (in Russian).
8. **Gao J., Liu Y., Yang W., Pu L., Yu J., Lu Q.** // Plasma Sources Sci. Technol. 2003. V. 12. P. 533.
9. **Володарский М.В., Макаров С.В., Козлов Н.А., Лу Жень Ли** // Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 10. С. 82-85;
Volodarskiy M.V., Makarov S.V., Kozlov N.A., Lu Jen Li // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim Tekhnol. 2007. V. 50. N 10. P. 82-85 (in Russian).

О.А. Семенова, А.М. Ефремов, В.И. Светцов

КИНЕТИЧЕСКИЕ И ТРАНСПОРТНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОННОГО УДАРА В МЕТАНЕ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: oa-semenova@mail.ru

Сформирован набор сечений процессов под действием электронного удара для молекулы метана. Проведены расчеты функции распределения электронов по энергиям, интегральных характеристик электронного газа (средняя энергия, скорость дрейфа, коэффициент диффузии, подвижность) и констант скоростей элементарных процессов при решении стационарного кинетического уравнения Больцмана в однокомпонентном приближении.

Ключевые слова: метан, ФРЭЭ, константа скорости, ионизация, диссоциация

ВВЕДЕНИЕ

Неравновесная низкотемпературная газоразрядная плазма на основе CH_4 находит применение для получения поли- и нанокристаллических алмазоподобных пленок, углеродных наноструктур, а также при травлении оксидов цинка, индия и олова, используемых в оптоэлектронных устройствах [1–3]. Разработка и оптимизация плазменных технологий невозможна без понимания механизмов физико-химических процессов, формирующих стационарные параметры и состав плазмы. Наиболее эффективным инструментом получения такой информации является моделирование плазмы.

Одним из основных факторов, определяющих достоверность результатов моделирования плазмы, является корректность набора процессов под действием электронного удара и выбора соответствующих сечений. Целью данной работы являлось формирование набора сечений элементарных процессов для молекулы CH_4 , а также первичный анализ влияния электрофизических параметров системы на кинетику процессов при электронном ударе.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Моделирование характеристик электронного газа проводилось в однокомпонентном приближении по нейтральным невозбужденным частицам. Алгоритм моделирования базировался на решении стационарного кинетического уравнения Больцмана без учета электрон-электронных соударений и ударов второго рода. Описание методики моделирования более подробно представлено в работе А. М. Ефремова и др. [4]. Список процессов приведен в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сводка данных по сечениям процессов под действием электронного удара для молекулы CH_4

Таблица 1

Набор процессов под действием электронного удара для молекулы CH_4

Table 1. The processes set under the action of the electron impact for the CH_4 molecule

	Процесс	ε_{th} , эВ
R1	$\text{CH}_4 + e(p_1) \rightarrow \text{CH}_4 + e(p_2)$	упругое рассеяние
R2	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_4(V2-4) + e$	0.16
R3	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_4(V1-3) + e$	0.36
R4	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + e$	8.80
R5	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_2 + \text{H}_2 + e$	9.40
R6	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH} + \text{H}_2 + \text{H} + e$	12.50
R7	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H}^+$	7.70
R8	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_4^+ + 2e$	12.60
R9	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_3^+ + \text{H} + 2e$	14.30
R10	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H}_2 + 2e$	15.10
R11	$\text{CH}_4 + e \rightarrow \text{CH}^+ + \text{H}_2 + \text{H} + 2e$	19.90

приводится в работах [5–7]. Недостатками всех наборов сечений являются: 1) отсутствие сечений диссоциативной ионизации с образованием CH_2^+ и CH^+ , которые могут оказывать влияние на высокоэнергетичную часть функции распределения электронов по энергиям (ФРЭЭ) и 2) отсутствие надежных сечений диссоциации на нейтральные фрагменты. Последние были аппроксимированы в работах [5, 6] модельными кривыми, обеспечивающими выполнение энергетического баланса электронов и, позднее, заимствованы авторами [7]. Тем не менее, существуют как минимум две более поздние (по сравнению с [6]) работы, которые позволяют оптимизировать существующий набор сечений. Straub и др. [8], а также Tian и др. [9] провели измерения сечений ионизации CH_4 в диапазоне энергии электронов $\varepsilon < 600$ эВ по недиссоциативному (R8) и диссоциативному (R9–R11) механизмам, находящиеся в хорошем согласии между собой. Отметим, что полученные в работе [9] сечения ионизации CO , O , H_2 и H хорошо согласуются с многочисленными независимыми

данными других исследователей. Поэтому и сечения ионизации метана представляются нам вполне надежными. Erwin и др. [10] исследовали механизмы диссоциации CH_4 на нейтральные фрагменты и получили расчетные сечения диссоциации по механизмам R4–R6 в диапазоне энергий до 500 эВ. Эти данные удовлетворительно согласуются с единичными измерениями сечений соответствующих процессов при 75–100 эВ в работах [11, 12]. Так как авторы работы [10] отмечают низкую надежность своих расчетов при $\epsilon < 20$ эВ, а данные по пороговым энергиям не приводят вообще, последние были заимствованы нами из работ [13]. Это не противоречит выводу авторов [10] о том, что пороговые энергии процессов R4–R6 лежат в диапазоне 10–20 эВ. Таким образом, из первоначального набора сечений неизменными сохраняются только сечения упругого рассеяния (R1), колебательного возбуждения (R2, R3) и диссоциативного прилипания (R7).

Окончательный набор сечений, сформированный по результатам данной работы, приведен в

табл. 2. Как видно из рис. 1, оптимизированный набор сечений обеспечивает хорошее согласие расчетных и экспериментальных данных по скорости дрейфа электронов [14, 15] и таунсендовскому коэффициенту ионизации [6, 15]. Это позволяет говорить о достоверности ФРЭЭ и параметров, определяемых на ее основе [4].

Рост приведенной напряженности электрического поля E/N приводит к увеличению доли высокоэнергетичных электронов (рис. 2) и к росту средней энергии электронов ($\bar{\epsilon} = 1.32\text{--}16.24$ эВ при $E/N = 1.32 \cdot 10^{-16}\text{--}1.09 \cdot 10^{-14}$ Всм²). Относительно высокие значения $\bar{\epsilon}$ и развитая средняя часть ФРЭЭ в области малых E/N обусловлены малыми потерями энергии электронов в области 1–8 эВ из-за высоких пороговых энергий R4–R6 и R8–R11. Качественно аналогичная ситуация имеет место, например, для благородных газов. При $E/N < 1.0 \cdot 10^{-15}$ Всм² доминирующим каналом потери энергии электронов в неупругих процессах является колебательное возбуждение CH_4 (рис. 3).

Таблица 2

Сечения (см²) процессов под действием электронного удара для молекулы CH_4
Table 2. Cross-section (cm²) for the electron impact processes for the CH_4 molecule

ϵ , эВ	R1	R2	R3	R4	R5	R6	R7	R8	R9	R10	R11
	10^{-16}	10^{-16}	10^{-16}	10^{-16}	10^{-16}	10^{-17}	10^{-19}	10^{-17}	10^{-17}	10^{-17}	10^{-17}
0.01	40.00										
0.10	2.00										
0.16	0.90	0.00									
0.20	0.70	0.13									
0.36	0.64	0.74	0.00								
0.60	0.95	0.60	0.30								
7.70	15.80	1.11	1.19				0.00				
8.00	16.08	1.11	1.16				0.18				
8.80	15.69	0.96	0.96	0.00			0.24				
9.40	15.59	0.87	0.84	0.14	0.00		1.02				
12.50	12.97			0.72	0.01	0.00	0.20				
12.60	12.90			0.74	0.02	0.02	0.10	0.00			
14.30	11.90			1.14	0.03	0.09	0.00	0.01	0.00		
15.10	11.30			1.62	0.04	0.13		0.02	1.55	0.00	
19.90	8.05			1.67	0.07	0.33		4.50	2.64	0.25	0.00
20.00	8.03			1.71	0.08	0.33		4.70	2.80	0.30	0.03
30.00	4.28			1.99	0.17	0.76		14.10	10.80	1.32	0.34
40.00	2.98			2.11	0.28	1.17		16.20	12.90	2.67	1.20
54.00	2.18			2.22	0.36	1.68		16.80	13.60	3.16	1.64
60.00	1.85			2.23	0.39	1.84		16.90	13.90	3.39	1.74
75.00	1.51			2.24	0.40	1.96		17.10	14.20	3.53	1.83
100	1.19			2.18	0.37	1.83		16.70	14.00	3.48	1.84

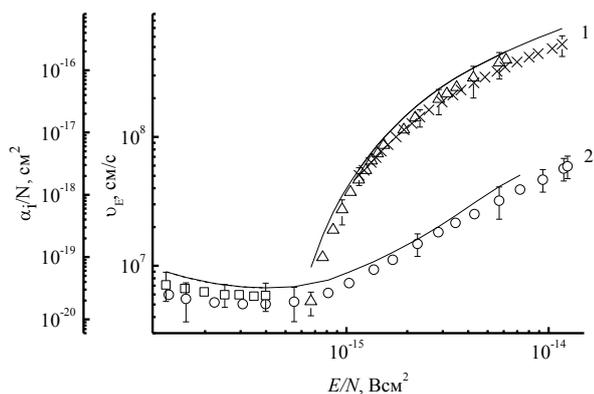


Рис. 1. Скорость дрейфа электронов (1) и таунсендовский коэффициент ионизации (2) в метане. Точки—эксперимент [6, 10, 11], линии—расчет с использованием набора процессов из табл. 1 и сечений из табл. 2

Fig. 1. Electron drift velocity (1) and Townsend ionization coefficient (2) in methane. Symbols – experiment [6, 10, 11], lines is calculation using the set of processes from table 1 and cross-sections from table 2

С ростом E/N и $\bar{\varepsilon}$ основная роль переходит к R4, при этом вклады R5 и R6 значительно ниже из-за низких величин сечений соответствующих процессов. В диапазоне $E/N = 5.0 \cdot 10^{-16} - 5.0 \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$, характерном для тлеющего разряда постоянного тока в электроположительных или слабо электроотрицательных газах, потери энергии электронов на R8–R11 существенно ниже потерь энергии на R2–R6. Это позволяет в первом приближении считать ФРЭЭ независимой от кинетики процессов образования и гибели электронов.

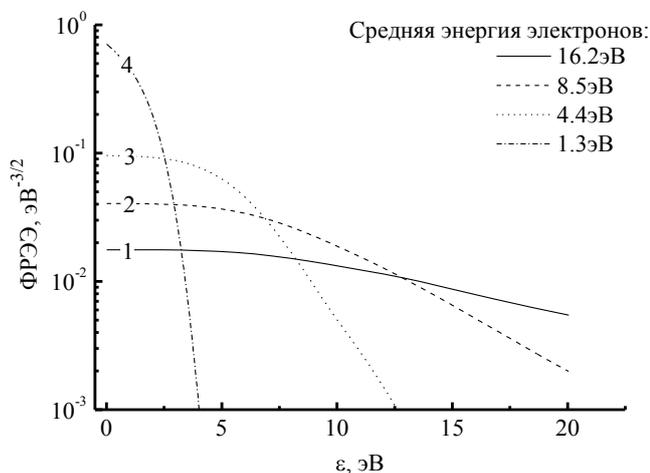


Рис. 2. Функция распределения электронов по энергиям в метане: 1– $E/N = 1.1 \cdot 10^{-14} \text{ В} \cdot \text{см}^2$; 2– $4.3 \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$; 3– $1.0 \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$; 4– $1.3 \cdot 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$

Fig. 2. Electron energy distribution function in CH_4 : 1– $E/N = 1.1 \cdot 10^{-14} \text{ В} \cdot \text{см}^2$; 2– $4.31 \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$; 3– $1.03 \cdot 10^{-15} \text{ В} \cdot \text{см}^2$; 4– $1.32 \cdot 10^{-16} \text{ В} \cdot \text{см}^2$

Константы скоростей процессов R4–R11 чувствительны к изменению параметра E/N и коррелируют с изменением последнего (рис. 4). Это

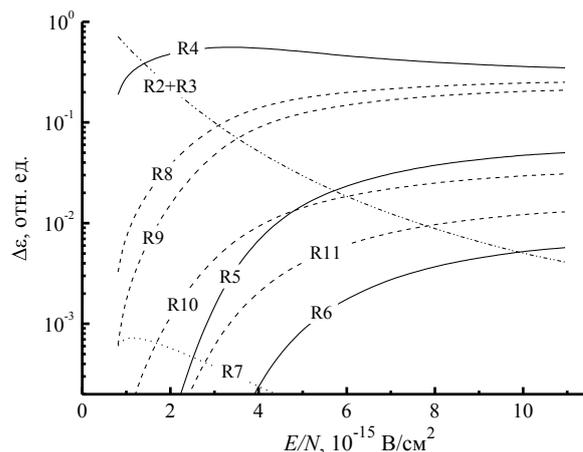


Рис. 3. Доли энергии, теряемой электронами в процессах неупругих соударений с молекулами CH_4 . Нумерация кривых в соответствии с табл. 1

Fig. 3. Energy loss fractions in inelastic collisions of electrons with CH_4 molecule. The curves numbering is in accordance with the table 1

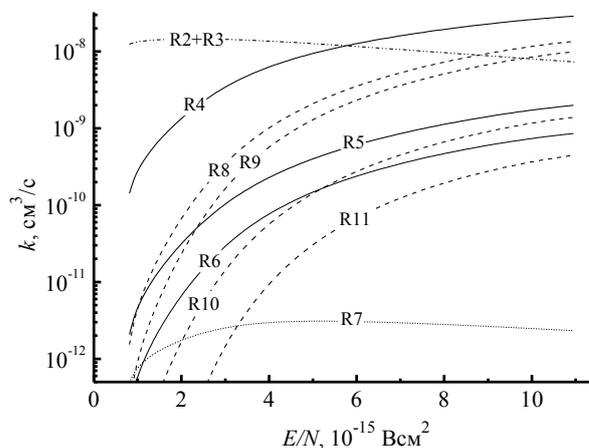


Рис. 4. Константы скоростей процессов при электронном ударе. Нумерация кривых в соответствии с табл. 1

Fig. 4. Rate constants for electron impact processes. The curves numbering is in accordance with the table 1

обеспечивается выполнением условия $\varepsilon_{\text{th}} > \bar{\varepsilon}$, где ε_{th} – пороговая энергия процесса. Напротив, константы скоростей низкопороговых процессов R2, R3 и R7, для которых справедливо $\varepsilon_{\text{th}} < \bar{\varepsilon}$, снижаются с ростом E/N и $\bar{\varepsilon}$ за счет снижения доли «медленных» электронов в ФРЭЭ. Сравнение констант скоростей (k) R4–R7 показывает, что, во-первых, вклад диссоциативного прилипания в общую скорость распада молекул CH_4 является пренебрежимо малым ($k_4/k_7 = 2.9 \cdot 10^2 - 1.2 \cdot 10^4$ при $E/N = 8.1 \cdot 10^{-16} - 1.1 \cdot 10^{-14} \text{ В} \cdot \text{см}^2$); и, во-вторых, диссоциация CH_4 с образованием нейтральных фрагментов протекает, преимущественно, по механизму R4, при этом вклад R5 и R6 не превышает 8 % от общей скорости диссоциации. Таким образом, основными первичными продуктами диссоциации

метана в процессах под действием электронного удара являются CH_3 и H . Из рис. 4 можно видеть также, что значения k_8 и k_9 очень близки, что фактически означает почти одинаковую величину скорости этих процессов. Суммарный вклад R10 и R11 в общую скорость ионизации при $E/N = 5.0 \cdot 10^{-16} - 5.0 \cdot 10^{-15} \text{ Всм}^2$ составляет 1–7 %. Следовательно, отсутствие сечений для R10 и R11 в первоначальном наборе из работ [5–7] может приводить к заметным погрешностям определения ФРЭЭ и концентраций заряженных частиц в области малых давлений (высоких E/N).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Gottardi G., Laidani N., Bartali R.** // Thin Solid Films. 2008. N 516. P. 3910 – 3918.
2. **Lima W., Vossa L., Khanna R.** // ScienceDirect. Applied Surface Science. 2006. N 253. P. 1269 – 1273.
3. **Lim W.T., Stafford L., Song Ju-II** // ScienceDirect. Applied Surface Science 2006. N 253. P. 2752 – 2757.
4. **Ефремов А.М., Светцов В.И., Смирнов А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 11. С. 48-51;
5. **Ефремов А.М., Светцов В.И., Смирнов А.А.** // Изв. Vyssh. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 11. P. 48-51 (in Russian).
<http://www.kinema.com/download.htm> (1.06.2011).
6. **Morgan W. L.** // Plasma Chemistry and Plasma Processing. 1992. V 12. N 4. P. 477 – 493.
7. **Nikitovic Z., Sasic O., Petrovic Z.Lj, Malovic G.** // Materials Science Forum. 2004. V. 453 - 454. P. 15 – 20.
8. **Straub H. C., Lin D., Lindsay B. G.** // J. Chem. Phys. 1997. 106 P. 4430 – 4435.
9. **Tian C., Vidal C. R.** // J. Phys. B. 1998. At. Mol. Opt. Phys. 31. P. 895 – 909.
10. **Daniel A., Erwin and Joseph A. Kunc** // Physical Review. 2005. V. 72. N 052719. P. 1 – 6.
11. **Tahara H., Minami K., Murai A., Yasui T.** // Jpn. J. Appl. Phys. Part 1 N.34. P. 1972 – 1995.
12. **Melton C. E, Rudolf P. S.** // J. Chem. Phys. 1967. N 47. P. 1771.
13. **Mao M., Bogaerts A.** // J. Phys. D: Appl. Phys. 2010. N 43 P. 1–20.
14. **Dong L.-F., Ma B.-Q., Wang Z.-J.** // Chinese Physics. 2004. V.13. N 10. P. 1597 – 1600.
15. **J. de Urquijo, Alvarez I., Basurto E.** // J. Phys. D: Appl. Phys. 1999. N 32. P. 1646 – 1649.

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

УДК 547.979.733

Е.М. Кувшинова, А.С. Семейкин, С.А. Сырбу, О.А. Голубчиков

КИНЕТИКА КООРДИНАЦИИ НИТРОПРОИЗВОДНЫХ 5,15-ДИФЕНИЛТЕТРАМЕТИЛТЕТРАЭТИЛПОРФИНА АЦЕТАТОМ КОБАЛЬТА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

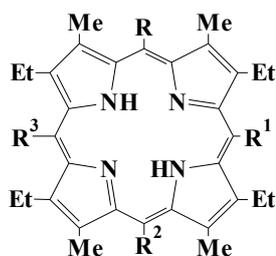
(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: kuvshinova@isuct.ru

Исследована кинетика реакций образования кобальтовых комплексов с нитропроизводными 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфина (I): 5,15-бис(4-нитрофенил)тетраметилтетраэтилпорфином (II), 5,15-дифенил-10-нитротетраметилтетраэтилпорфином (III), 5,15-дифенил-10,20-динитротетраметилтетраэтилпорфином (IV), 5(4-нитрофенил)-15-фенил-10,20-динитротетраметилтетраэтилпорфином (V), 5,15-бис(4-нитрофенил)-10,20-динитротетраметилтетраэтилпорфином (VI) в пиридине и в смешанном растворителе уксусная кислота – бензол (7:3).

Ключевые слова: нитропроизводные, порфирин, комплексообразование, органический растворитель

Известно, что введение объемных заместителей в мезо- и β-положения тетрапиррольного порфиринового макроцикла влечет за собой сильное изменение кинетических параметров реакции координации порфиринов солями металлов [1-8]. В продолжение исследования влияния структурных особенностей порфириновых молекул на их

координационные свойства с солями 3d-металлов изучена кинетика комплексообразования нитропроизводных 5,15-дифенил-3,7,13,17-тетраметил-2,8,12,18-тетраэтил-порфирина с ацетатом кобальта в пиридине и бинарном растворителе уксусная кислота – бензол (7:3).



- I: $R=R^2=Ph, R^1=R^3=H$
 II: $R=R^2=4-NO_2Ph, R^1=R^3=H$
 III: $R=R^2=Ph, R^3=H, R^1=NO_2$
 IV: $R=R^2=Ph, R^1=R^3=NO_2$
 V: $R=Ph, R^2=4-NO_2Ph, R^1=R^3=NO_2$
 VI: $R=R^2=4-NO_2Ph, R^1=R^3=NO_2$

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

5,15-Дифенилтетраметилтетраэтилпорфин (I), 5,15-бис(4-нитрофенил)тетраметилтетраэтилпорфин (II), 5,15-дифенил-10-нитротетраметилтетраэтилпорфин (III), 5,15-дифенил-10,20-динитротетраметилтетраэтилпорфин (IV), 5(4-нитрофенил)-15-фенил-10,20-динитротетраметилтетраэтилпорфин (V), 5,15-бис(4-нитрофенил)-10,20-динитротетраметилтетраэтилпорфин (VI) синтезировали методами, описанными в работе [9,10] и очищали многократной колоночной хроматографией на силикагеле и оксиде алюминия. Индивидуальность их доказана методом тонкослойной хроматографии на силуфоле. Электронные спектры поглощения порфиринов не отличались от приведенных в работе [9,10].

Таблица 1

Эффективные константы скорости реакции координации порфиринов (I–VI) ацетатом кобальта в пиридине, $CCo(AcO)_2 = 3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Table 1. Apparent rate constants for the complexation of porphyrins I-VI with the cobalt acetate in pyridine, $CCo(AcO)_2 = 3.5 \cdot 10^{-3}$ mol/L

Порфирин	Аналитическая длина волны λ , нм	T, К	$K_{эф} \cdot 10^3, c^{-1}$	Энергия активации, E, кДж/моль
I	508	Реакция не протекает в течение 3-х суток		
II	508	318 328 338	0,023±0,001 0,076±0,003 0,24±0,01	104±2
III	521	318 328 338	0,21±0,019 0,50±0,02 1,10±0,05	74±2
IV	703	318 328 338	1,60±0,067 3,56±0,14 7,07±0,028	65±1
V	693	308 318 328	2,15±0,11 4,14±0,18 8,40±0,40	58±2
VI	618	Реакция протекает при сливании растворов (мгновенно)		

Таблица 2

Эффективные константы скорости реакции координации порфиринов (I–VI) ацетатом кобальта в смешанном растворителе уксусная кислота–бензол (7:3), $CCo(AcO)_2 = 3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л

Table 2. Apparent rate constants for the complexation of porphyrins I-VI with the cobalt acetate in acetic acid - benzene (7:3), $CCo(AcO)_2 = 3.5 \cdot 10^{-3}$ mol/L

Порфирин	Аналитическая длина волны λ , нм	T, К	$K_{эф} \cdot 10^3, c^{-1}$	Энергия активации, E, кДж/моль
I	622	318 328 338	0,46±0,02 1,37±0,65 3,8±0,15	94±1
II	626	318 328 338	0,74±0,04 2,08±0,08 5,20±0,31	86±2
III	670	318 328 338	0,04±0,0015 0,15±0,006 0,50±0,018	112±1
IV	713	318 328 338	0,10±0,004 0,32±0,016 0,90±0,05	98±2
V	709	318 328 338	0,12±0,03 0,30±0,015 0,71±0,030	78±2
VI	701	318 328 338	0,17±0,008 0,40±0,020 0,85±0,040	72±2

Ацетат кобальта(II) марки «х.ч.» очищали перекристаллизацией из водной уксусной кислоты и обезвоживали. Для этого ацетат кобальта кипятили три часа с уксусным ангидридом, отфильтровывали, кристаллы соли промывали на фильтре гексаном и высушивали в вакуум-эксикаторе над гидроксидом калия.

Пиридин марки «ч.» выдерживали над гидроксидом калия и дважды перегоняли с дефлегматором [11]. Уксусную кислоту марки «х.ч.» обезвоживали дробным вымораживанием и перегоняли с дефлегматором. Бензол марки «ч.д.а.» перегоняли с дефлегматором. Содержание воды в растворителях контролировали титрованием по методу Фишера [12], оно составляло не более 0.03%.

Скорость реакций образования кобальтовых комплексов порфиринов I – VI исследовали спектрофотометрическим методом на приборе Hitachi U-2000 в термостатируемых кюветах на шлифах в интервале температур от 308 до 338 К. Колебание температуры не превышало ± 0.1 К.

Во всех случаях в спектрах реагирующих систем наблюдались четкие изобестические точки. В ходе каждого опыта проводили 15 – 20 замеров оптической плотности раствора через определенные промежутки времени на конкретной длине волны. Средняя квадратичная погрешность определения эффективных констант скорости ($k_{эф}$) со-

ставляла 4 – 8 % при доверительной вероятности 95%. Кинетические параметры реакций образова-

ния кобальтовых комплексов порфиринов I–VI представлены в табл. 1 – 3.

Таблица 3

Кинетические параметры реакции координации порфиринов (I–VI) ацетатом кобальта в смешанном растворителе уксусная кислота–бензол (7:3) и пиридине

Table 3. Kinetic parameters of the coordination reaction of cobalt complexes of porphyrins I–VI in acetic acid – benzene (7:3) and pyridine

Лиганд	Уксусная кислота–бензол (7:3)			Пиридин		
	$K_2^{378} \cdot 10^3$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	A , с ⁻¹	$K_2^{378} \cdot 10^3$, л/(моль·с)	E_a , кДж/моль	A , с ⁻¹
I	131,4±0,6	94±1	3,7·10 ¹⁴	Реакция не протекает в течении 3-х суток		
II	211,7±4,2	86±2	2,8·10 ¹³	6,57±0,22	104±2	8,1·10 ¹⁴
III	11,42±0,44	112±1	2,9·10 ¹⁶	60±3	74±2	8,7·10 ¹⁰
IV	28,57±1,14	98±2	3,7·10 ¹⁴	457±19	65±1	2,2·10 ¹⁰
V	34,28±1,7	78±2	2,3·10 ¹¹	1185±59	58±2	4·10 ⁹
VI	48,6±2,3	72±2	3,2·10 ¹⁰	Реакция протекает (мгновенно) при сливании растворов		

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Комплексообразование порфиринов I–VI с Co(AcO)₂:



подчиняется кинетическому уравнению (2):

$$d[H_2P]/dt = -k [H_2P] [Co(AcO)_2]^n, \quad (2)$$

где H₂P – порфирин, CoP – его кобальтовый комплекс, *k* – константа скорости реакции (1).

Образование кобальтовых комплексов порфиринов I–VI во всех случаях имеет первый кинетический порядок по порфирину. Опыты проводили в условиях значительного (100-кратного) избытка соли по отношению к порфирину, что позволило рассчитать эффективные константы скорости (*k*_{эф}) по уравнению (3):

$$k_{эф} = 1/\tau \ln [A_0 - A_\infty]/[A - A_\infty]. \quad (3)$$

Здесь A₀, A, A_∞ – оптические плотности раствора в начальный момент, в момент времени τ и по окончании реакции, соответственно.

Порядок реакции по Co(AcO)₂ в пиридине и бинарном растворителе уксусная кислота – бензол (7:3) равен 1 [8].

Константы скорости второго порядка рассчитывали по уравнению (4):

$$k = k_{эф}/c_{Co(AcO)_2}. \quad (4)$$

Энергию активации реакций образования и диссоциации CoP I–VI рассчитывали, исходя из уравнения Аррениуса (5):

$$k = A \cdot e^{-E/RT}. \quad (5)$$

Предэкспоненциальный множитель (A) рассчитывали по уравнению (6)

$$\ln A = \ln k_{1+n} + E/RT. \quad (6)$$

Результаты, полученные при исследовании кинетики образования металлокомплексов с порфиринами I–VI в пиридине показывают, что по мере увеличения искажения планарности тетра-

пиррольного ароматического макроцикла наблюдается увеличение скорости реакции комплексообразования, при этом энергия активации уменьшается. Самыми реакционноспособными в реакциях образования металлокомплексов оказались порфирины V, VI, искажение ароматического макроцикла у которых максимально, благодаря наличию в мезо-положениях нитрогрупп. Порфирины V, VI более активны в реакции комплексообразования, чем порфирин IV. Очевидно, в этом случае определяющий вклад в энергетику переходного состояния вносит растяжение связей N–H из-за наличия в пара-положениях фенильных колец электроноакцепторных заместителей (NO₂). Иная картина наблюдается при исследовании реакции комплексообразования порфиринов I–VI с ацетатом кобальта в смешанном растворителе уксусная кислота – бензол (7:3). Крайне низкой реакционной способностью при комплексообразовании обладает порфирин III. В этом случае эффект искажения способствует росту основности третичных атомов азота, они образуют прочные водородные связи с молекулами уксусной кислоты, блокирующими координационный центр порфирина. Незначительный рост скорости реакции комплексообразования при переходе от IV к VI, по видимому, связан с тем, что эффект искажения, симметрия молекулы и –I-эффект нитрогрупп в фенильных кольцах оказывают противоположное влияние на скорость реакции образования металлопорфиринов. Нитрогруппа в фенильном кольце может влиять на порфириновый цикл только своим индуктивным эффектом, к тому же, ослабленным фенильным кольцом, не затрагивая при этом геометрическую структуру. Скорость реакций комплексообразования порфиринов I–VI с Co(AcO)₂: в растворителе уксусная кислота – бен-

зол (7:3) на несколько порядков выше, чем в пиридине, что обусловлено стабилизацией первых сольватных оболочек солей при переходе от уксусной кислоты к пиридину.

Работа выполнена в рамках гранта Президента РФ на поддержку ведущих научных школ НШ-3993.2012.3

ЛИТЕРАТУРА

1. Кувшинова Е.М., Дудкина Н.С., Пуховская С.Г., Семейкин А.С., Голубчиков О.А. // ЖОХ. 2000. Т. 70. Вып. 6. С. 1010–1012;
Kuvshinova E.M., Dudkina N.S., Pukhovskaya S.G., Semeiykin A.S., Golubchikov O.A. // Zhurn. Obshch. Khim. 2000. V. 70. N 6. P. 1010-1012 (in Russian).
2. Кувшинова Е.М., Кузьмин Д.Л., Пуховская С.Г., Семейкин А.С., Голубчиков О.А. // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 4. С. 691-693;
Kuvshinova E.M., Kuzmin D.A., Pukhovskaya S.G., Semeiykin A.S., Golubchikov O.A. // Zhurn. Obshch. Khim. 2003. V. 73 N 4. P. 691-693 (in Russian).
3. Кувшинова Е.М., Пуховская С.Г., Семейкин А.С., Голубчиков О.А. // ЖОХ. 2004. Т. 74. Вып. 10. С. 1733-1738;
Kuvshinova E.M., Pukhovskaya S.G., Semeiykin A.S., Golubchikov O.A. // Zhurn. Obshch. Khim. 2004. V. 74. N 10. P. 1733-1738 (in Russian).
4. Кувшинова Е.М., Пуховская С.Г., Семейкин А.С., Голубчиков О.А. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 6. С. 1010-1013;
Kuvshinova E.M., Pukhovskaya S.G., Semeiykin A.S., Golubchikov O.A. // Zhurn. Fiz. Khim. 2005. V. 79. N 6. P. 1010-1013 (in Russian).
5. Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 6. С. 18-20;
Kuvshinova E.M., Semeiykin A.S., Syrbu S.A., Golubchikov O.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 6. P. 18-20 (in Russian).
6. Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Вершинина И.А., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып.11. С. 63-66;
Kuvshinova E.M., Semeiykin A.S., Vershinina I.A., Syrbu S.A., Golubchikov O.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 11. P. 63-66 (in Russian).
7. Renner M.W., Barkidia K.M., Zhang Y. // J. Am. Chem. Soc. 1994. V. 116. N 19. P. 8582-8586
8. Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 9. С. 1666-1669;
Kuvshinova E.M., Semeiykin A.S., Syrbu S.A., Golubchikov O.A. // Zhurn. Fiz. Khim. 2010. V. 84 N 9. P. 1666-1669 (in Russian).
9. Колодина Е.А., Сырбу С.А., Семейкин А.С., Коифман О.И. // Журн. орг. химии. 2010. Т. 46. Вып. 1. С. 136-141;
Kolodina E.A., Syrbu S.A., Semeiykin A.S., Koifman O.I. // Zhurn. Org. Khim. 2010. V. 46. N 1. P. 136-141 (in Russian).
10. Семейкин А.С., Колодина Е.А., Кувшинова Е.М., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. // ЖОХ. 2012. Т. 82. Вып. 3. С. 395-400;
Semeiykin A.S., Kolodina E.A., Kuvshinova E.M., Syrbu S.A., Golubchikov O.A. // Zhurn. Obshch. Khim. 2012. V. 82. N 6. P. 395-400 (in Russian).
11. Гордон А., Форд Р. Спутник химика. М.: Мир. 1976. С. 541;
Gordon A., Ford P. Guide of chemist. M.: Mir. 1976. P. 541 (in Russian).
12. Денеш И. Титрование в неводных средах. М.: Мир. 1971. С. 130;
Denesh I. Titration in non-water media. M.: Mir. 1971. P. 130 (in Russian).

О.А. Федяева

ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИЙ ГИДРИРОВАНИЯ ОКСИДОВ УГЛЕРОДА НА КАТАЛИЗАТОРАХ CdTe И CdHgTe

(Омский государственный технический университет)
e-mail: physicem@omgtu.ru

Изучена кинетика реакций гидрирования CO и CO₂ на полупроводниковых катализаторах CdTe, CdHgTe. Определены кинетические характеристики реакций гидрирования оксидов углерода. Подтверждено участие в реакциях гидрирования поверхностных анион-радикалов CO₂⁻. Установлена аналогия в эмпирических уравнениях гидрирования CO на CdTe и металлических катализаторах. Отмечено экстремальное уменьшение скорости реакций с ростом температуры.

Ключевые слова: кинетические характеристики, активные центры, каталитическое гидрирование

Одним из способов устранения вредных выбросов в атмосферу является каталитическое гидрирование оксидов углерода. Все известные катализаторы газоочистки содержат металлы платиновой группы или их смеси с оксидами металлов переменной валентности [1]. Наличие у этих катализаторов ряда недостатков (высокой стоимости, недостаточной механической прочности) заставляет продолжить поиск новых и эффективных каталитических систем, не содержащих благородных металлов. Таковыми могут быть алмазоподобные полупроводники, которые проявляют определенную активность в реакциях гидрирования оксидов углерода.

Целью данной работы явилось изучение кинетики реакций гидрирования CO и CO₂ на полупроводниковых материалах CdTe и CdHgTe.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Катализаторы представляли собой монокристаллы CdTe и Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te с размерами зерен 0,25-0,5 мм. Газы-реагенты (CO, CO₂, H₂) получали по известным методикам [2].

Каталитические исследования осуществляли безградиентным проточно-циркуляционным методом при атмосферном давлении, температурах 293 – 480 К и скорости циркуляции 22 мл/мин [3]. Циркуляционный контур соединяли через петлю-дозатор с газовым хроматографом, что позволяло контролировать состав конвертируемой газовой смеси в любой момент времени. Разделение газов осуществляли на активном угле АГ-3 с длиной поглощающего слоя 2 м. Удельную каталитическую активность оценивали по уменьшению концентраций CO, CO₂, H₂ при заданных температуре и составе реакционной смеси. Общий и частный порядки реакции определяли расчетным методом Вант-Гоффа, энергии активации – методом Аррениуса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования кинетических закономерностей реакций гидрирования CO и CO₂ на CdTe, Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te представлены в табл. 1 – 3.

Согласно полученным данным, средняя скорость реакций гидрирования CO и CO₂ изменяется через минимум, соответствующий 413-433 К на CdTe и 355 К на Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te. Поскольку скорость каталитического процесса тесно связана с его механизмом и лимитируется самой медленной стадией, то наблюдаемое экстремальное уменьшение скорости реакций с ростом температуры может быть обусловлено преобладанием экзотермических стадий, например, адсорбцией индивидуальных газов, взаимодействием в адсорбционном слое и др.

Общие порядки реакции гидрирования CO и CO₂ на CdTe и Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te имеют дробные значения: в реакциях гидрирования CO₂ они меньше единицы, а в случае гидрирования CO на Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te – больше единицы. Высокие порядки реакции гидрирования CO на Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te можно объяснить затрудненностью осуществления некоторых стадий. Так, согласно адсорбционным и каталитическим исследованиям [4], поверхность Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te обладает более высокой адсорбционной емкостью по отношению к CO₂, чем CdTe, поэтому она в большей степени блокируется частицами CO₂⁻. Участие в реакциях гидрирования частиц CO₂⁻ подтверждают ИК спектры. Они содержат полосы поглощения 794 и 1650 см⁻¹, принадлежащие соответственно связи δ_{OCO} в ионе COO⁻ и карбоксилатной структуре с антисимметричным валентным колебанием ν_{asCO₂}:

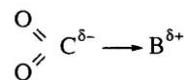


Таблица 1

Кинетические характеристики реакции гидрирования СО на CdTe и Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te
 Table 1. Kinetic characteristics of reaction of CO hydrogenation on CdTe and Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te

Катализатор CdTe								
T, К	Состав газовой смеси, об.%		Скорость реакции ΔU, об.%/с	Средняя скорость ΔU _{ср} , об.%/с	Порядок реакции n	Константа скорости K, (с · об.%) ⁻¹	Энергия активации E, кДж/моль	Коэффициент диффузии D, м ² /с
	H ₂	СО						
293	4,6	22,06	0,0366	0,0253	0,96 (по H ₂)	0,0189	-5,714	0,0498
	2,10	25,74	0,0304					
	1,03	42,42	0,0090					
433	2,82	22,6	0,0025	0,0058	1,04 (по H ₂)	0,0089	-5,714	0,0808
	2,38	25,44	0,0078					
	2,26	26,01	0,0071					
486	18,09	12,83	0,0581	0,0385	0,84	0,0072	-5,714	0,0924
	10,92	14,64	0,0287					
	9,86	16,15	0,0288					
Катализатор Cd _{0,2} Hg _{0,8} Te								
293	32,78	20,58	0,0580	0,0663	1,3	0,0021	-2,135	0,0498
	20,62	20,96	0,0515					
	6,06	30,38	0,0895					
355	37,85	11,03	0,0255	0,0406	1,3	0,0018	-2,135	0,0634
	26,18	17,93	0,0479					
	19,86	18,26	0,0484					
408	22,96	10,25	0,0209	0,0514	1,72	0,0011	-2,135	0,0751
	24,03	14,28	0,0399					
	10,72	26,29	0,1026					

Таблица 2

Кинетические характеристики реакции гидрирования СО₂ на CdTe, Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te
 Table 2. Kinetic characteristics of reaction of CO₂ hydrogenation on CdTe, Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te

Катализатор CdTe								
T, К	Состав газовой смеси, об.%		Скорость реакции ΔU, об.%/с	Средняя скорость ΔU _{ср} , об.%/с	Порядок реакции n	Константа скорости K, (с · об.%) ⁻¹	Энергия активации E, кДж/моль	Коэффициент диффузии D, м ² /с
	H ₂	СО						
293	16,39	19,82	0,3588	0,2928	0,57	0,1069	-19,179	0,0401
	23,64	28,72	0,1484					
	8,93	36,03	0,3714					
413	14,39	11,65	0,0398	0,1066	0,82	0,0106	-19,179	0,0628
	22,28	22,80	0,0722					
	4,46	23,1	0,2080					
480	14,33	12,67	0,2388	0,2701	0,66	0,0670	-19,179	0,0763
	18,08	20,81	0,2304					
	8,65	30,81	0,3412					
Катализатор Cd _{0,2} Hg _{0,8} Te								
293	11,63	11,63	0,0294	0,0497	0,37	0,0142	-5,455	0,0401
	13,13	21,92	0,0688					
	12,54	32,51	0,0509					
355	16,52	9,57	0,0145	0,030	0,60	0,0089	-5,455	0,0514
	15,87	21,03	0,0332					
	9,37	34,02	0,0423					
400	16,43	5,59	0,0201	0,0553	0,90	0,0080	-5,455	0,0603
	17,28	13,61	0,0595					
	8,90	26,53	0,0864					

Для составов газовой смеси H₂ : СО = (1–2) : (25–42) на CdTe установлены первый частный порядок по H₂ (n_{H₂} = 1) и отрицательный частный порядок по СО (m_{СО} = – 0,16). Получен-

ный результат находится в согласии с эмпирическим законом скорости гидрирования на металлических катализаторах

$$-\frac{dC}{dt} = k P_{H_2}^n P_{CO}^m,$$

который для большинства случаев выполняется с $n \approx 1$ и отрицательным значением m [5].

Обращает на себя внимание уменьшение констант скоростей гидрирования оксидов углерода с повышением температуры. Соответствующие этим изменениям энергии (энтальпии) активации имеют отрицательные значения. Из сказанного следует, что реакции гидрирования оксидов углерода на CdTe и Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te лимитируются экзотермическими процессами, протекающими в адсорбционном слое. При этом процессы гидрирования CO и CO₂ на CdTe протекают с меньшими энергетическими затратами, чем на Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te. Это подтверждает вывод о затрудненности осуществления на Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te некоторых элементарных стадий.

На основании полученных кинетических порядков реакции по реагентам выражение для скорости реакции гидрирования CO на CdTe можно записать в следующем виде:

$$-\frac{dC}{dt} = 0,0018 e^{\frac{5714}{RT}} C_{H_2}^1 C_{CO}^{-0,16}.$$

Предэкспоненциальный множитель k_0 в уравнении Аррениуса зависит от пространственного (вероятностного) p фактора, показывающего отклонение значения k действительной реакции от идеальной:

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}} = p Z e^{-\frac{E}{RT}},$$

где Z – число сталкивающихся молекул, равное

$$Z = \delta_A \delta_B \sqrt{8\pi k_B \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)},$$

где δ_A, δ_B – диаметры молекул А и В; M_A и M_B – массы молекул А и В; k_B – постоянная Больцмана.

В табл. 3 представлены значения предэкспоненциального множителя k_0 и энергии активации E в уравнении Аррениуса для процессов гидрирования CO и CO₂ на CdTe и Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te.

Таблица 3

Параметры уравнения Аррениуса для процессов гидрирования оксидов углерода на CdTe и Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te
Table 3. Parameters of the Arrhenius equation for hydrogenation processes of carbon oxides on CdTe and Cd_{0,2}Hg_{0,8}Te

Процесс	Катализатор	Температурный интервал кинетической области, К	Предэкспоненциальный множитель k_0 , (с · об.%) ⁻¹	Энергия активации, кДж/моль
Гидрирование CO	CdTe	293-486	0,00182	-5,714
	Cd _{0,2} Hg _{0,8} Te	293-355	0,00087	-2,135
Гидрирование CO ₂	CdTe	293-413	0,00004	-19,179
	Cd _{0,2} Hg _{0,8} Te	293-400	0,00149	-5,455

Таким образом, экспериментально полученные кинетические параметры (порядки реакции, константы скорости) могут быть использованы для подбора кинетических уравнений, выведенных на основании предполагаемых механизмов гидрирования CO и CO₂. Экспериментальные данные удовлетворительно будут описываться тем из подбираемых уравнений, константа скорости которого останется постоянной при широком варьировании полученных значений скоростей процесса и концентраций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волкова Т.Г., Ключев М.В., Магдалинова Н.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 98-101;
Volkova T.G., Klyuev M.V., Magdalinova N.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 9. P. 98-101 (in Russian).
2. Рапопорт Ф.М., Ильинская А.А. Лабораторные методы получения чистых газов. М: Госхимиздат. 1963. 420 с.;
Rapoport F.M., Il'inskaya A.A. Laboratory methods of pure gases obtaining. M: Goskhimizdat. 1963. 420 p. (in Russian).
3. Кировская И.А. Катализ. Полупроводниковые катализаторы. Омск: Изд-во ОмГТУ. 2004. 272 с.;
Kirovskaya I.A. Catalyziz. Semi-conductor catalysts. Omsk. OmGTU. 2004. 272 p. (in Russian).
4. Кировская И.А., Федяева О.А., Северина Е.В. Материалы VI Междунар. науч.-техн. конф. «Динамика систем, механизмов, машин». Омск. 2007. С. 214-217;
Kirovskaya I.A., Fedyaeva O.A., Severina E.V. // Proceedings of VI Int. sci.-tech. conf. "Dynamics of systems, mechanisms and machines". Omsk. 2007. P 214-217 (in Russian).
5. Хенрици-Оливе Г., Оливе С. Химия каталитического гидрирования CO: Пер. с англ. М.: Мир. 1987. 248 с.;
Henritsi-Olive G., Olive S. Chemistry of catalytic hydrogenation of CO. M.: Mir. 1987. 248 p. (in Russian).

Кафедра физической химии

Р.Н. Румянцев, А.А. Ильин, А.П. Ильин, А.Б. Жуков

СИНТЕЗ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОЛИБДАТА КАЛИЯ В РЕАКЦИИ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНОЛА В ФОРМАЛЬДЕГИД

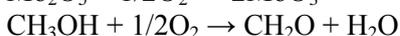
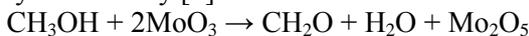
(Ивановский государственный химико-технологический университет)
e-mail: ilyin@isuct.ru

Методами рентгенофазового, рентгеноструктурного, синхронного термического анализа и ИК-спектроскопии исследован процесс совместной механической активации K_2CO_3 и MoO_3 с целью получения молибдата калия. Изучены физико-химические и каталитические свойства синтезированного молибдата в реакции парциального окисления метанола в формальдегид.

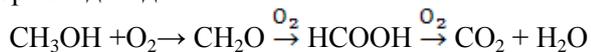
Ключевые слова: механическая активация, молибдат калия, окисление метанола, формальдегид, полиморфные превращения

Уже в течение многих лет основным производственным методом получения формальдегида во всем мире является каталитическое взаимодействие метанола с кислородом воздуха. В настоящее время формальдегид получают окислением метанола на катализаторах: при температуре 600-700°C на серебряном катализаторе или в избытке воздуха на молибдате железа при температуре 250-400°C [1].

Окисление метанола на окисдных катализаторах протекает по окислительно-восстановительному механизму [2]:



Таким образом, в основе превращения метанола как на окисдном контакте, так и на серебряном катализаторе, лежит реакция окислительно-дегидрирования метанола. По существу единственной побочной реакцией данного процесса является дальнейшее окисление образовавшегося формальдегида:



При температурах катализа железомолибденовый катализатор теряет активность из-за уноса сравнительно летучих продуктов. По мнению авторов [2] состав этих летучих соединений может быть представлен: $MoO_2(OCH_3)_2$, $MoO_2(OH)OCH_3$, $MoO_2(OH)$. Очевидно, стабильность катализатора можно увеличить путем введения различных добавок, удерживающих молибден на поверхности. Кроме того, активность и селективность катализатора можно повысить промотированием катионами щелочных металлов, ибо на кислых центрах может образовываться диметилловый эфир как промежуточный продукт [3,4]. Поэтому целями данной работы были синтез и изучение каталитических свойств молибдата калия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве сырья использовались оксид молибдена(VI) квалификации «х.ч.» ТУ 6-09-4471-77 и углекислый калий марки «х.ч.» ГОСТ 4221-70. Механическую активацию проводили на воздухе в лабораторной ролико-кольцевой вибрационной мельнице ВМ-4 (ЧССР) с частотой колебания 930 мин⁻¹ и достигаемом ускорении 3g. Рентгенофазовый анализ образцов осуществляли на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $Cu_{K\alpha}$ -излучения. Удельную поверхность измеряли методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции аргона. Определение размеров вторичных частиц осуществлялось на лазерном анализаторе Analysette-22. Термогравиметрический анализ проводили на приборе синхронного термического анализа STA 449 C Jupiter® совмещенным с ИК-Фурье спектрометром Bruker Optics. Каталитическую активность образцов исследовали на примере тестовой реакции окисления метанола в формальдегид, на установке проточного типа. Спирто-воздушную смесь пропускали через кварцевый реактор, затем продукты реакции проходили барботажную колонку, в промывных водах фотометрическим методом определяли формальдегид. Других продуктов окисления в промывных водах не обнаруживали ни химическим, ни хроматографическим методами. Газ, выходящий из промывной колонки анализировали хроматографическим методом на содержание оксида и диоксида углерода. Содержание метанола в исходной смеси составляло 6,5%, навеска катализатора 0,1 гр., фракционный состав 0,5-0,25 мм, объемная скорость газа составляла 10000 ч⁻¹, в качестве газа носителя использовался гелий. Определение субструктурных параметров образцов проводили по программе, реализующей метод ГАФРЛ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Методом лазерного анализа установлено, что исходный порошок оксида молибдена MoO_3 состоит в основном из достаточно крупных частиц 10-80 мкм, причем доля мелких частиц радиусом менее 1 мкм не превышает 1%.

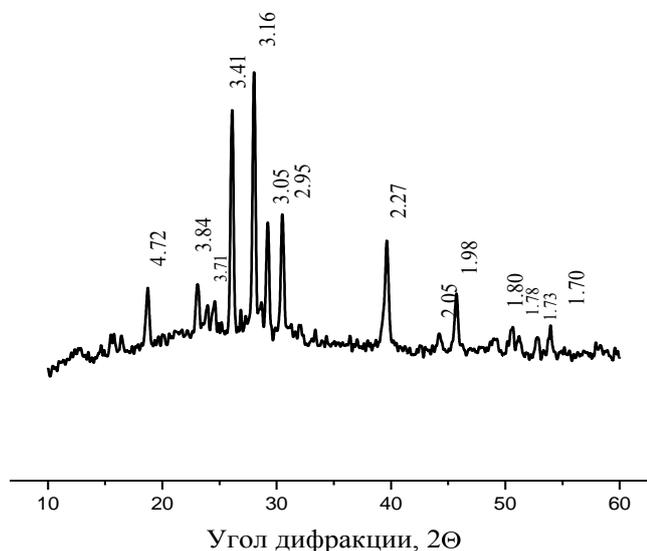


Рис. 1. Рентгенограмма образца, прокаленного при 400 °С
Fig. 1. X-ray pattern of sample annealed at 400 °С

Таблица 1

Кристаллографические данные молибдата калия моноклинной сингонии

Table 1. Crystal data for potassium molybdate of monoclinic system

Литература	Пространственная группа	Параметр элементарной ячейки (Å, град.)
ASTM	C2/m	$a=12,345$; $b=6,078$; $c=7,535$; $\beta=115,73$
[5-6]	C2/m	$a=12,348$; $b=6,081$; $c=7,538$; $\beta=115,74$
Экспериментальный образец МХА 40 мин., $t_{\text{пр}}=400^\circ\text{C}$	C2/m	$a=12,350$; $b=6,120$; $c=7,540$; $\beta=115,73$

В результате совместной механической активации (МА) порошков K_2CO_3 и MoO_3 , взятых в стехиометрическом соотношении 1:1, уже в течение первых 15-и минут активации наблюдается значительное уменьшение интенсивности рефлексов с образованием после 40 минут активации рентгеноаморфного продукта. Прокаливание полученного образца при 400°С в течение 3-х часов приводит к образованию хорошо окристаллизованного однофазного молибдата калия K_2MoO_4 (рис. 1). Путем обработки данных рентгеноструктурного ана-

лиза установлено, что синтезированный механохимическим способом молибдат калия относится к моноклинной сингонии. Параметры решетки соответствуют данным картотеки ASTM и известным литературным данным (табл. 1). Размер величины областей когерентного рассеяния составляет 37 нм, величины микродеформаций 0,43%, что свидетельствует о наличии дефектов в структуре K_2MoO_4 . Величина удельной поверхности образца молибдата калия, прокаленного при 400°С, составляет 2 м²/г.

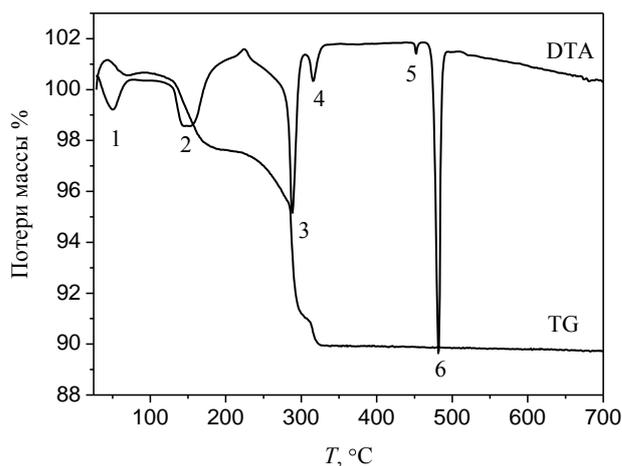


Рис. 2. Дериватограмма продуктов реакции после механической активации

Fig. 2. Thermogram of reaction products after mechanical activation

Как показывают данные термогравиметрического анализа процесс термической обработки продукта после МА сопровождается шестью тепловыми эффектами (рис. 2). Первый и второй эндотермические эффекты расположены в области температур 20-140°С, вызваны удалением адсорбированной свободной влаги, углекислого газа, а также частичным разложением карбонатных соединений, которые образуются в результате взаимодействия активируемых веществ с парами воды и углекислого газа, содержащимися в воздухе. Третий эндотермический эффект в температурном интервале 250-310°С обусловлен разложением аморфного гидроксокарбонатного соединения молибдена и калия, образованного в процессе МА, а также не прореагировавшего карбоната калия. Четвертый – шестой тепловые эффекты, лежащие в области температур 310-480°С, связаны с фазовыми переходами продукта реакции – молибдата калия [7]. Экспериментальные данные по температурам фазовых переходов совпадают с известными литературными данными, что позволяет сделать вывод: в процессе термической обработки происходит образование молибдата калия моно-

клинной структуры, которая при температуре 590, 725, 753 К переходит соответственно в ромбическую, гексагональную (II) и гексагональную (I) (табл. 2). Согласно данным гексагональная (I) и гексагональная (II) структуры различаются параметрами решетки (табл. 2). Процесс термоллиза сопровождается интенсивной потерей массы при температурах 20-320°C и отсутствием указанных изменений при более высоких температурах, что под-

тверждает обсуждаемый механизм процесса. Анализ ИК спектров газообразных продуктов разложения свидетельствует о том, что в газовой фазе при температурах 20-250°C находится преимущественно вода, в температурном интервале 250-320°C преимущественно CO₂, выделение которого резко снижается при дальнейшем росте температуры.

Таблица 2

Литературные и экспериментальные данные по температурам фазовых превращений K₂MoO₄
Table 2. Literature and experimental data on the temperatures of phase transformations of K₂MoO₄

Фазовый переход	Литературные данные T _{tr} , К	Параметры решетки образующейся фазы, Å	Литература	Экспериментальные данные T _{tr} , К
K ₂ MoO ₄ монокл. → K ₂ MoO ₄ ромб.	589±10	a=10.933 b=6.312 c=7.944	[8,11]	590±9
K ₂ MoO ₄ ромб. → K ₂ MoO ₄ гекс. II	723±5	a=6.316 c=7.959	[10]	725±10
K ₂ MoO ₄ гекс. II → K ₂ MoO ₄ гекс. I	753	a=6.331 c=8.07	[8-11]	753±11

Нами изучена каталитическая активность молибдата калия в реакции окислительного дегидрирования метанола в формальдегид в интервале температур 250-400°C. Каталитическая активность оценивалась по величине удельной производительности микрореактора. Установлено, что каталитическая активность молибдата калия в диапазоне температур 250-340°C возрастает с 3,0 до 5,2 мкмоль/г·с. Следует отметить, что в полученном продукте отсутствуют примеси муравьиной кислоты, а в газовой фазе диоксида углерода, что свидетельствует о высокой селективности молибдата калия. Дальнейшее увеличение температуры процесса до 400°C приводит к снижению производительности по формальдегиду до 4,3 мкмоль/г·с, которое обусловлено окислением образовавшегося формальдегида до CO₂ и H₂O, о чем свидетельствуют данные хроматографического анализа.

ВЫВОДЫ

Таким образом, применение механохимической активации позволяет на порядок сократить продолжительность синтеза молибдата калия по сравнению с традиционными способами. Известно, что керамический способ получения K₂MoO₄ основывается на совместном прокаливании стехиометрических количеств смеси K₂CO₃ и MoO₃ в течение 24 часов при температуре 700°C [7]. Полученный в условиях механохимической активации продукт при нагревании претерпевает обратимые полиморфные превращения из низкотемпе-

ратурной моноклинной структуры в высокотемпературную гексагональную фазу через две промежуточные модификации (ромбическую и гексагональную). Установлена высокая каталитическая активность и селективность K₂MoO₄ в реакции парциального окисления метанола в формальдегид.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Юкельсон И.И.** Технология основного органического синтеза. М.: Химия. 1968. 848 с.;
Yukelson I.I. Technology of basic organic synthesis. M.: Khimiya. 1968. 848 p. (in Russian).
2. **Огородников С.К.** Формальдегид. Л.: Химия. 1984. 280 с.;
Ogorodnikov S.K. Formaldehyde. L.: Khimiya. 1984. 280 p. (in Russian).
3. **Крылов О.В.** Гетерогенный катализ. М.: ИКЦ Академкнига. 2004. 679 с.;
Krylov O.V. Heterogeneous catalysis. M.: ICC Akademkniga. 2004. 679 p. (in Russian).
4. **Ляхин Д.В., Морозов Л.Н., Сенников А.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 9. С. 93-96;
Lyakhin D.V., Morozov L.N., Sennikov A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 9. P. 93-96 (in Russian).
5. **Gatehouse B.M., Leverett P.** // Journ. Chem. Soc. A. 1969. N 5. P. 849.
6. **Kools F.X.N.M. Koster A.S., Richk G.D.** // Acta Crystallographica. 1974. V. B 26. P. 1974.
7. **Гавричев К.С., Рюмин М.А., Тюрин В.А., Гуревич В.М., Комиссаров Л.Н., Хорошилов А.В., Шарпатая Г.А.** // Журн. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 407-413;
Gavrichiev K.S., Ryumin M.A., Tyurin V.A., Gurevich V.M., Komissarov L.N., Khoroshilov A.V., Sharpataya G.A. // Zhurn. Phiz. Khimii. 2009. V. 83. N 3. P. 407-413 (in Russian).

8. **Van den Akker A.W.M., Koster A.S., Rieck G.D.** // Journ. Appl. Crystallography. 1970. V. 3. N 5. P. 815.
9. **Kessler H., Hatterer A., Ringenhach C.** // Comp. Rend. Acad. Sc. Pans. Sene C. 1970. V. 270. P. 815.
10. **Warczewski J.** // Phase Transitions. 1979. V. 1. N 2. P. 131.
11. Термические константы веществ. Вып. X. Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: ВИНТИ. 1981-1982. Thermal Constants of Substances. V. X. Handbook. Ed. V.P. Glushko. M.: VINITI. 1981-1982 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов,
кафедра технологии неорганических веществ

УДК 544.034

П.В. Сингин, И.П. Трифонова, Ю.Н. Ершова, В.А. Бурмистров, О.И. Койфман

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ И ПРОНИЦАЕМОСТИ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ СМЕСЕЙ ДИАЦЕТАТА ЦЕЛЛЮЛОЗЫ И ПОЛИВИНИЛФОРМАЛЯ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТЕТРАФЕНИЛПОРФИНОМ

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

Обнаружена экстремальная зависимость степени набухания полимерных мембран на основе смесей диацетата целлюлозы и поливинилформалья в воде от состава полимерной матрицы. Изучена диффузия водных растворов ацетата цинка через указанные мембраны. Показано монотонное увеличение коэффициента проницаемости при увеличении содержания поливинилформалья в смеси полимеров.

Ключевые слова: сорбция, проницаемость, диацетат целлюлозы, поливинилформаль, тетрафенилпорфин

Реакционная способность как природных, так и синтетических порфиринов во многом зависит от их окружения, которое может быть как низкомолекулярным при протекании реакций в среде растворителей, так и высокомолекулярным при функционировании порфиринов в составе природных белков или синтетических мембран. Ранее было изучено влияние специфических сольватационных взаимодействий на реакционную способность тетрафенилпорфина в растворах [1] и полимерных матрицах [2]. Показано, что диффузионный транспорт электролитов через полимерные мембраны в значительной мере обусловлен взаимодействиями полимер – вода. Для модифицированных порфирином диацетатцеллюлозных мембран было выявлено, что увеличение степени набухания в пределах от 10 до 40% приводит к ускорению реакции комплексообразования тетрафенилпорфина с ацетатом кадмия на 5 порядков.

В связи с этим, несомненный интерес вызывают получение и исследование свойств композиционных мембран с регулируемой гидрофильностью. Целью настоящей работы явилась оценка влияния состава полимерных мембран на основе

диацетата целлюлозы и поливинилформалья на сорбцию воды и проницаемость водного раствора ацетата цинка.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методом сухого формования [3] нами были получены диффузионные мембраны на основе смеси полимеров: регулярного диацетата целлюлозы ДАЦ (вторичный ацетат целлюлозы, производитель – фирма «Rhône-poulenc») и поливинилформалья (ПВФ, получен ацеталированием ПВС, мольное содержание винилформальных звеньев 68,7%, винилспиртовых звеньев 27,2, винилацетатных звеньев 4,1%). Содержание ПВФ изменяется от 100 до 60% (по массе полимера). Меньшее содержание ПВФ, вплоть до 20% ПВФ, не позволяет получить из раствора однородные пленки вследствие малой термодинамической устойчивости раствора. Толщину мембраны измеряли с помощью толщиномера ИЗВ-1 с погрешностью 0,5 мкм.

Набухание (сорбция) полимерных пленок изучалась в атмосфере паров воды (при 100% влажности и температуре 298 К) гравиметрическим методом с помощью аналитических весов

ВЛР-200. Пленки предварительно высушивали в эксикаторе над фосфорным ангидридом при комнатной температуре до постоянной массы. Количественной характеристикой набухания являлась степень набухания (сорбции) (α , %), рассчитанная по формуле:

$$\alpha = (m - m_0)/m_0 \cdot 100\% \quad (1)$$

Коэффициент проницаемости измерялся методом электропроводности. Измерение сопротивления растворов ацетата цинка производилось платиновым электродом при помощи измерителя иммитанса LCR-817. Относительная погрешность определения концентрации не превышала 5%. Количество прошедшего через мембрану вещества определяли с помощью калибровочных зависимостей сопротивления исследуемых растворов от их концентрации.

Поскольку как для модифицированных тетрафенилпорфином (ТФП), так и немодифицированных мембран время выхода на равновесную степень набухания одинаково и составляло приблизительно 5 ч, мембраны перед проведением эксперимента по исследованию диффузии выдерживали в дистиллированной воде в течение пяти часов при температуре 298 К. Далее, посредством измерения сопротивления исследуемых растворов, определяли количество соли Q , прошедшей через мембрану за определенный промежуток времени, и строили зависимость $Q=f(t)$. По полученному уравнению прямой, путем дифференцирования (стационарный процесс), рассчитывалась величина dQ/dt , после чего определялся коэффициент проницаемости P согласно уравнению Фика [4]:

$$P = Q\delta/(tSc), \quad (2)$$

где Q – количество соли, прошедшей через мембрану, моль; P – коэффициент проницаемости, $\text{м}^2/\text{с}$; δ – толщина, м; S – площадь пленки, м^2 ; c – концентрация соли, моль/л, t – время, с.

Погрешность в определении коэффициента проницаемости не превышала 5%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетика набухания немодифицированных и модифицированных макрогетероциклами диацетатцеллюлозных мембран в воде и их влагопроницаемость были изучены в работах [5,6]. Было показано [5], что введение ТФП не приводит к изменению вида кинетических кривых набухания, которые имеют аномально - экстремальный вид, определяющийся строением полимера.

Аномально-экстремальный вид кривых свидетельствует о том, что в течение небольшого промежутка времени идет интенсивное поглощение воды [5]. В результате этого достигается максимальное значение степени набухания, после че-

го полимер отдает часть поглощенной жидкости, происходит спад, в дальнейшем устанавливается ее равновесная величина. Под влиянием поглощенных молекул воды, вероятно, происходит пластификация, расстекловывание ДАЦ, перестройка структурных звеньев, приводящие к упорядочению структуры и увеличению степени кристалличности, а увеличение доли кристаллической фазы ведет к уменьшению сорбционной способности. При модификации полимерной матрицы ТФП наблюдается слабое увеличение как максимального, так и равновесного значения степени набухания, причем концентрация модификатора оказывает очень незначительное влияние [5]. Кинетические кривые набухания ДАЦ показывают, что изменения в структуре полимера происходят примерно через одинаковые промежутки времени независимо от наличия модифицирующей добавки.

Изучение набухания ПВФ-ДАЦ-мембран, содержащих 0,6% ТФП, в атмосфере паров воды показало, что введение ДАЦ заметно изменяет степень набухания полимерных мембран. ПВФ вследствие нерегулярного строения и наличия ацетальных, винилспиртовых и винулацетатных звеньев имеет неупорядоченную надмолекулярную структуру и, соответственно, более высокое значение степени набухания по сравнению с более жестким и упорядоченным ДАЦ (табл. 1 и рис. 1).

Величина степени набухания при изменении содержания ДАЦ от 0 до 40% изменяется экстремально, минимальные значения соответствуют содержанию ДАЦ от 20 до 30 % (рис. 2). Повидимому, при формовании мембран из смеси полимеров указанного состава возникают условия, способствующие формированию более упорядоченной надмолекулярной структуры полимерной матрицы, что, в свою очередь, затрудняет процесс набухания.

Тем не менее, при изучении процесса диффузии ацетата цинка через мембраны такого же

Таблица 1

Равновесная степень набухания для модифицированных ПВФ-ДАЦ-мембран (содержание ТФП 0,6 масс. %)

Table 1. The equilibrium swelling degree for modified PVF-DAC-membranes (H₂TPP content is 0.6 mass. %)

Мембрана	Степень набухания, %
ПВФ (100%)	14,2
ПВФ (90%) – ДАЦ (10%)	13,2
ПВФ (80%) – ДАЦ (20%)	11,3
ПВФ (70%) – ДАЦ (30%)	11,4
ПВФ (60%) – ДАЦ (40%)	12,0
ПВФ (20%) – ДАЦ (80%)	6,4
ПВФ (10%) – ДАЦ (90%)	5,9
ДАЦ (100%)	3,5

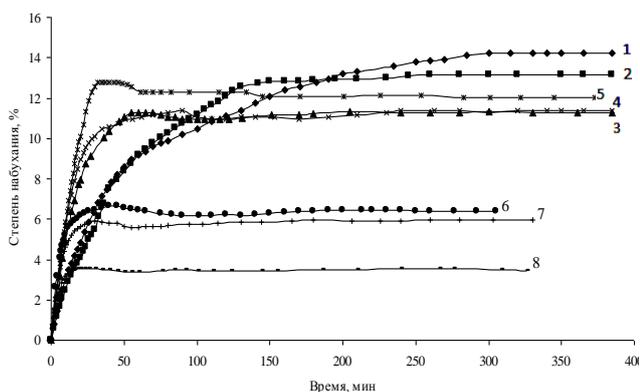


Рис. 1. Кинетические кривые набухания модифицированных ПВФ-ДАЦ-мембран (содержание ТФП 0,6 масс. %): 1 – ПВФ (100%); 2 – ПВФ (90%); 3 – ПВФ (80%); 4 – ПВФ (70%); 5 – ПВФ (60%); 6 – ПВФ (20%); 7 – ПВФ (10%); 8 – ДАЦ (100%)

Fig. 1. The swelling kinetic curves of modified PVF-DAC-membranes (H_2TPP content is 0.6 mass. %): 1 – PVF (100%); 2 – PVF (90%); 3 – PVF (80%); 4 – PVF (70%); 5 – PVF (60%); 6 – PVF (20%); 7 – PVF (10%); 8 – DAC (100%)

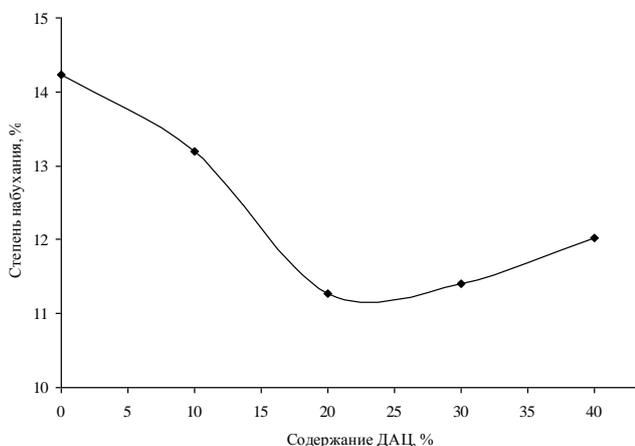


Рис. 2. Зависимость равновесной степени набухания модифицированных ПВФ-ДАЦ-мембран (содержание ТФП 0,6 масс. %) от содержания ДАЦ

Fig. 2. The equilibrium swelling degree dependence on the DAC content for modified PVF-DAC-membranes (H_2TPP content is 0.6 mass. %)

состава подобных аномалий выявлено не было. Вероятной причиной этого является то, что для эксперимента были использованы мембраны, предварительно доведенные до равновесной степени набухания. Увеличение содержания более «жесткого» полимера ДАЦ в составе мембраны закономерно приводит к уменьшению коэффициента проницаемости (табл. 2). Повышение температуры с 298 до 318 К при одинаковом составе мембран не оказывает заметного влияния на их диффузионную проницаемость по отношению к ацетату цинка (рис. 3). Поскольку какие-либо изменения в надмолекулярной структуре возможны при температурах близких к температуре стекло-

вания или кристаллизации полимера, в указанном диапазоне температур структура полимерной мембраны, очевидно, остается неизменной.

Таблица 2

Коэффициенты проницаемости для процесса диффузии водного раствора $Zn(OAc)_2$ через модифицированные мембраны ПВФ-ДАЦ (содержание ТФП 0,6 масс. %)

Table 2. The permeability coefficients for diffusion process of $Zn(OAc)_2$ water solution through modified PVF-DAC-membranes (H_2TPP content is 0.6 mass. %)

Содержание ДАЦ, % масс.	$P \cdot 10^{12}, m^2/c$				
	298 К	303 К	308 К	313 К	318 К
0	3,80	3,84	3,73	3,82	4,02
10	3,20	3,14	3,02	3,14	3,30
20	2,76	2,80	2,87	2,96	3,27
30	2,52	2,41	2,63	2,69	2,77
40	2,40	2,33	2,35	2,33	2,62
100	0,004	0,006	0,008	0,012	0,017

Работа выполнена при поддержке программы Отделения химии и наук о материалах РАН №7.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кононов В.Д., Трифонова И.П., Александрыйский В.В., Бурмистров В.А., Койфман О.И. // Журн. неорг. химии. 2009. Т. 54. № 3. С. 460-463; Kononov V.D., Trifonova I.P., Aleksandriyskiy V.V., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // Zhurn. Neorg. Khimii. 2009. V. 54. N 3. P. 460-463 (in Russian).
2. Трифонова И. П., Кононов В. Д., Бурмистров В. А., Койфман О. И. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 684-688; Trifonova I.P., Kononov V.D., Burmistrov V.A., Koifman O.I. // Zhurn. Phiz.. Khimii. A. 2011. V. 85. N 4. P. 684-688 (in Russian).
3. Дубяга В.П., Перепечкин Л.П., Каталевский Е.Е. Полимерные мембраны. М.: Химия. 1981. 131 с.; Dubyaga V.P., Perepechkin L.P., Katallevskiy E.E. Polymer membranes. M.: Khimiya. 1981. 131 p. (in Russian).
4. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия. 1974. 268 с.; Reytlinger S.A. Permeability of polymer materials. M.: Khimiya. 1974. 268 p. (in Russian).
5. Белокурова А.П., Бурмистров В.А., Щербина А.А., Росин М.В., Герасимов В.К., Чалых А.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып.6. С. 42-45; Belokurova A.P., Burmistrov V.A., Shcherbina A.A., Rosin M.V., Gerasimov V.K., Chalykh A.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 6. P. 42-45 (in Russian).
6. Белокурова А.П., Бурмистров В.А., Ершова Ю.Н., Сырбу С.А., Койфман О.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып.6. С. 41-44; Belokurova A.P., Burmistrov V.A., Ershova Yu.N., Syrbu S.A., Koifman O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 6. P. 41-44 (in Russian).

НИИ Макрогетероциклических соединений,
кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений

М.Ж. Буркеев, А.К. Магзумова, Г.К. Буркеева, Е.М. Тажбаев, А.В. Омашева, Ж.Б. Исакова

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ НЕНАСЫЩЕННОЙ ПОЛИЭФИРНОЙ СМОЛЫ С ВИНИЛОВЫМИ МОНОМЕРАМИ

(Карагандинский государственный университет им. Е.А. Букетова)
e-mail: araichik22@mail.ru

Исследована радикальная сополимеризация ненасыщенной полиэфирной смолы с акриловой кислотой и акриламидом. Определены составы сополимеров, а также константы сополимеризации для исследованных систем. Изучено влияние внешних факторов на поведение рассматриваемых гидрогелей. Экспериментально установлена восприимчивость исследуемых гидрогелей к изменению рН среды, качества растворителя, концентрации низкомолекулярной соли.

Ключевые слова: полимеры, гидрогели, ненасыщенные полиэфирные смолы, акриловая кислота, акриламид

Широкое внедрение ненасыщенных полиэфирных смол в различные отрасли промышленности привело к необходимости разработки специальных марок смол, отверждение которых в ряде случаев отличается специфическими особенностями. Ненасыщенные полиэферы отличаются от многих других термопластичных материалов тем, что они способны отверждаться при комнатной или невысокой температуре без выделения каких-либо побочных продуктов. Это позволяет изготавливать на их основе изделия и материалы при низких давлениях, что имеет большое значение с экономической и технологической точек зрения [1-2].

Как известно, свойства отвержденных полиэфирных смол, в основном, определяются составом исходного полиэфера, методом его синтеза, строением и концентрацией сомономера, и условиями сополимеризации. Одно из важных свойств ненасыщенных полиэфиров – их способность к сополимеризации с виниловыми мономерами, например, со стиролом, было обнаружено лишь более четверти века тому назад [3-4]. Это послужило стимулом к интенсивному промышленному применению ненасыщенных полиэфиров.

Отвержденные продукты имеют хорошие физико-механические и химические свойства, которые можно варьировать путем соответствующего подбора сомономеров. Одной из перспективных областей применения сополимеров на основе ненасыщенной полиэфирной смолы с виниловыми мономерами является использование их в качестве влагосорбентов [5].

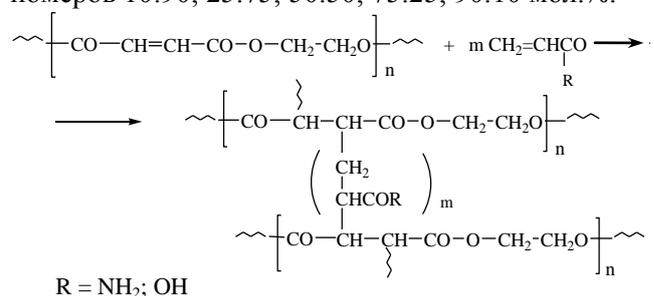
В связи с этим, нам представилось интересным получить сополимеры на основе ненасыщенной полиэфирной смолы (НПС) с акриловой кислотой (АК) и акриламидом (АА) и исследовать

их свойства, поскольку полимеры на основе последних являются известными влагосорбентами.

Ненасыщенная полиэфирная смола получена реакцией поликонденсации малеиновой кислоты и этиленгликоля при температуре 120-130°C [6]. Реакция контролировалась посредством определения кислотного числа.

Далее нами синтезированы сополимеры НПС с АК и АА при исходных соотношениях мономеров 10:90; 25:75; 50:50; 75:25; 90:10 мол.%.

$$\sim \left[\text{CO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O} \right]_n + m \text{CH}_2=\text{CHCO} \longrightarrow$$



Реакции радикальной сополимеризации НПС-АК проводили в массе, НПС-АА в растворе диоксана в присутствии инициатора [ДАК] = 8 моль/м³ при температуре 333 К. После окончания сополимеризации сополимеры промывали водой в течение двух недель, переносили в чашку Петри и высушивали в сушильном шкафу при пониженном давлении до постоянной массы при 313 К. Равновесную степень набухания гидрогелей измеряли гравиметрически.

В результате сополимеризации исходной мономерной смеси с содержанием АК свыше 50,1 мол.%, и АА 74,7 мол.% нами получены нерастворимые полимеры сетчатой структуры. Уменьшение содержания АК и АА в мономерной смеси ниже указанных пределов приводит к растворимости синтезируемых продуктов. Как видно

из табл. 1, при любых соотношениях сополимеры обогащены звеньями виниловых мономеров. Максимальная степень набухания полученных продуктов характерна для сополимера НПС-АА с содержанием 0,97:99,03 и НПС-АК 5,62:94,38 мол.% соответственно.

Таблица 1

Составы и свойства сополимеров НПС (M_1) с АК (M_2) и АА (M_2) $[I]=8$ моль/м³, $T = 333$ К, растворитель диоксан (для НПС-АА)

Table 1. Composition and properties of copolymers of unsaturated polyester resin (M_1) with acrylic acid and acrylamide (M_2) $[I]=8$ mol/m³, $T = 333$ K, solvent is dioxane (for unsaturated polyester resin and acrylamide)

Состав исходной смеси, мол.%		Состав полимера, мол.%		Выход, %	α , %
M_1^0	M_2^0	m_1	m_2		
НПС-АК					
9,8	90,2	5,62	94,38	70,1	300
25,2	74,8	20,14	79,86	68,8	260
49,9	50,1	44,56	55,44	63,0	210
75,1	24,9	68,98	31,02	62,5	-
89,9	10,1	91,42	8,58	60,3	-
НПС -АА					
10,1	89,9	0,97	99,03	82,7	680
25,3	74,7	16,12	83,88	65,6	580
50,3	49,7	39,94	60,06	59,7	-
74,9	25,1	65,7	34,3	44,2	-
90,3	9,7	80,6	19,4	40,3	-

С использованием интегрального метода Майо – Льюиса [7], на основании данных состава сополимеров, установленных потенциометрическим титрованием и химическими анализами, рассчитаны относительные активности сомономеров.

Таблица 2

Константы сополимеризации НПС (M_1) с виниловыми мономерами

Table 2. The copolymerization constants of unsaturated polyester resin (M_1) with vinyl monomers

M_2	r_1	r_2	$r_1 \cdot r_2$
АК	0,75	1,25	0,94
АА	0,65	1,6	1,04

Из данных табл. 2 следует, что в исследуемых системах $r_1 < 1$, $r_2 > 1$. Приведенные данные свидетельствуют о меньшей реакционной способности ненасыщенного полиэфира в сравнении с рассматриваемыми виниловыми сомономерами. Макрорадикалы заканчивающиеся звеньями акриловой кислоты и акриламида предпочтительнее присоединяют «свой» мономер, нежели «чужой», что свидетельствует об образовании «мостиков» между макромолекулами ненасыщенной полиэфирной смолы.

С целью оценки набухающей способности синтезированных сополимеров исследовано влия-

ние pH среды, ионной силы раствора, а также смесей органический растворитель – вода на свойства последних.

На рис. 1 представлены экспериментальные данные влияния pH среды на набухание исследуемых гидрогелей НПС-АК и НПС-АА. Основополагающее влияние на ход кривых зависимости набухающей способности сополимеров НПС от pH раствора оказывает природа сомономера. Гидрогели с кислотными и основными группами в макроцепях при изменении pH демонстрируют различные типы поведения. Видно, что гидрогели сополимеров НПС с АК при значениях pH (до 5) находятся в максимально сколапсированном состоянии. Это явление объясняется подавлением диссоциации карбоксильных групп акриловой кислоты более сильной кислотой, о чем свидетельствуют минимальные значения α . При повышении значения pH растворов от 5-7 наблюдается увеличение степени набухания, имеющего вид объемно-фазового перехода. Подщелачивание раствора ведет к росту степени равновесного набухания, т.к. уменьшается содержание сильной кислоты, подавляющей диссоциацию кислотных групп, вследствие чего сила отталкивания последних также возрастает. Дальнейший рост значения pH заметного действия на конформацию макромолекул набухшего в воде сетчатого полимера не оказывает.

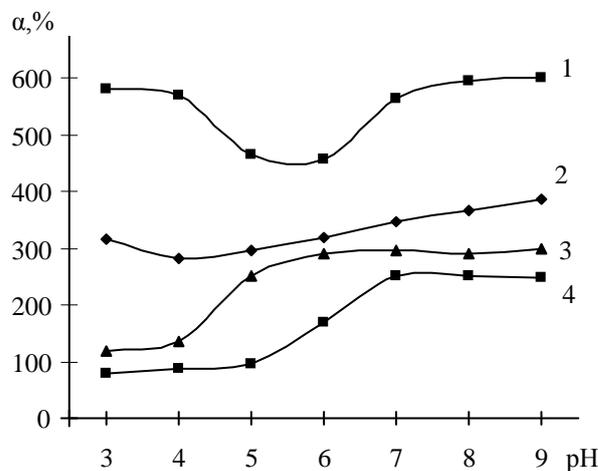


Рис. 1. Влияние pH среды на набухание гидрогелей на основе сополимера НПС-АА 0,97:99,03 (1); 16,32:83,88 мол.% (2), НПС-АК 5,62:94,38 (3) 20,14:79,86 мол.% (4)

Fig. 1. The influence of medium pH on swelling of hydrogels on the base of copolymers of unsaturated polyester resin with acrylamide 0.97:99.03 (1); 16.32:83.88 mol % (2), and acrylic acid 5.62:94.38 (3) 20.14:79.86 mol % (4)

Также из графических данных следует, что кривая, соответствующая сополимеру с содержанием АК кислоты 94,38%, лежит выше кривой с содержанием АК 79,86 %. Увеличение содержа-

ния винилового мономера в сополимере ведет к росту количества карбоксильных групп, способных ионизироваться, образуя максимальное количество COO^- ионов, создающих "распирающее" осмотическое давление.

Согласно представленным данным можно сделать вывод, что гидрогели на основе сополимеров НПС с АК ведут себя как типичные полиэлектролиты.

Несколько иная картина наблюдается при сополимеризации НПС с АА. Видно, что зависимость носит экстремальный характер с минимумом набухания при рН среды близком к нейтральной. Характер кривой зависимости набухания от рН среды указывает на то, что гель полиамфолитный, т.е. содержит в макроцепи кислотные и основные группы. На наш взгляд, минимум на кривой зависимости степени набухания от рН НПС-АА можно объяснить как уменьшением осмотического давления противоионов, так и кулоновским притяжением противоположно заряженных звеньев. При исследовании влияния рН среды на набухаемость сополимеров НПС-АА 0,97:99,03 и 16,12:83,88 мол.% замечено, что с увеличением содержания в сополимерах звеньев АА область рН, соответствующая минимальной сорбционной емкости гидрогеля, смещается в более нейтральную сторону. По-видимому, причиной этого может являться частичный гидролиз акриламидных звеньев [8]. Поскольку концентрация звеньев АА в макроцепи значительно больше по отношению к звеньям НПС, даже небольшая доля гидролизованых акриламидных групп способна оказать существенное влияние на ход процесса. В результате образования избыточного отрицательного заряда гидролизованых акриламидными звеньями компенсация, ведущая к коллапсу геля полимерной сетки НПС-АА состава 0,97:99,03 мол.%, происходит при несколько более высоких значениях рН в сравнении с полимером НПС-АК 16,12:83,88 мол.%.

В продолжении исследований нами рассмотрено влияние ионной силы раствора моно- и бивалентной солей на исследуемые сополимеры. Замечено, что с повышением концентрации как моно-, так и бивалентной солей набухающая способность гелей на основе НПС-АК снижается, что приводит к сжатию образцов. Экспериментально доказано, что контракция гелей при добавлении бивалентной соли происходит при гораздо меньшей концентрации.

Исходя из характера кривых (рис. 2), полученных для полимеров НПС-АК, присущих для полиэлектролитных гелей с одноименными зарядами, можно сделать вывод, что данные продукты

следует отнести к анионным сеткам. Сжатие образцов при увеличении содержания НМС в сетке может быть обусловлено несколькими причинами: во-первых, с ростом концентрации солей ухудшается термодинамическое качество растворителя – воды, в которой образцы находятся в максимально набухом состоянии; также по мере добавления низкомолекулярных субстратов в окружающем растворе, возможно, происходит подавление полиэлектролитного эффекта в результате экранирования заряженных ионов низкомолекулярными ионами.

С повышением доли звеньев НПС в полимерах сорбционные возможности гелей снижаются. Рост количества карбоксильных групп в рассматриваемом ряду увеличивает чувствительность к добавкам низкомолекулярной соли. Установлено, что влияние ионной силы растворов NaCl и CaCl_2 на сополимеры НПС-АА от концентрации соли подчиняется полиамфолитному режиму. С увеличением доли АА в сополимерах увеличивается чувствительность гелей к добавкам солей и объемно-фазовый переход наблюдается при более высоких значениях концентраций солей.

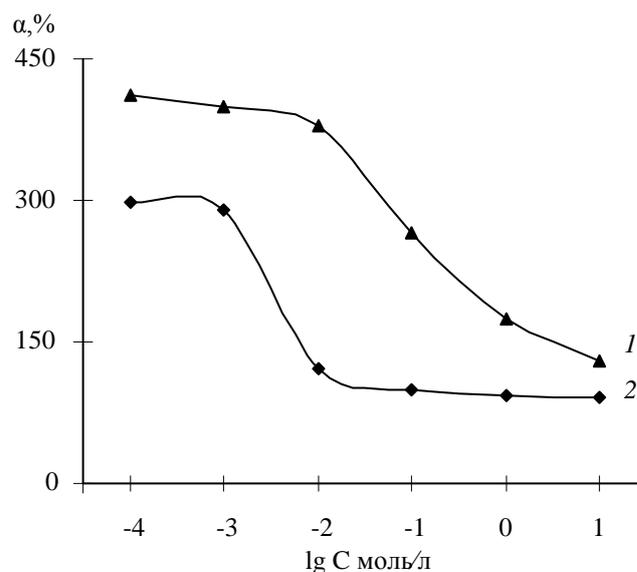


Рис. 2. Зависимость набухания гидрогелей на основе сополимера НПС-АК состава 5,62:94,38 мол.% от концентрации NaCl (1), CaCl_2 (2)

Fig. 2. The dependence of swelling of hydrogels on the base of copolymers of unsaturated polyester resin with acrylic acid of composition 5.62:94.38 mol.% on the concentration of NaCl (1), CaCl_2 (2)

Далее нами было рассмотрено влияние смесей органический растворитель – вода на сополимеры НПС-АК и НПС-АА. В качестве органического компонента были выбраны ДМСО, ДМФА, этанол. При прибавлении в среду, представляющую собой набухший в воде полимер, органического растворителя наблюдается сокраще-

ние размеров образцов гидрогелей, контракция носит вид дискретного перехода.

Согласно классическим представлениям, в полярных средах набухание полиэлектролитов обусловлено силами отталкивания диссоциированных ионогенных групп. В случае сополимеров НПС с акриловой кислотой роль ионогенных фрагментов цепей, определяющих набухание геля, отводится карбоксильным группам. При добавлении в окружающий гидрогель среду менее полярного растворителя степень диссоциации карбоксильных групп сополимера, обеспечивающих электростатическое отталкивание субцепей друг от друга, снижается. Когда содержание органического растворителя в смеси преодолевает некоторое критическое значение, наступает коллапс сетки.

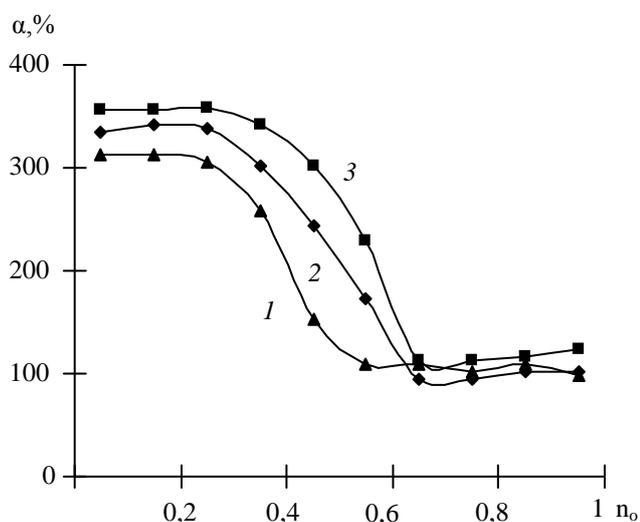


Рис. 3. Влияние состава растворителя вода-этанол (1), вода-ДМФА (2), вода-ДМСО (3), на набухание гидрогеля на основе сополимера НПС с АК состава 5,62:94,38 мол.%
Fig.3. The influence of solvent composition of water-ethanol (1), water-DMFA (2), water-DMSO (3) on swelling of hydrogel on the base of copolymers of unsaturated polyester resin with acrylic acid of composition 5.62:94.38 mol.%

Как следует из рис. 3, увеличение объемной доли органического растворителя (осадителя) приводит к уменьшению степени набухания сополимера НПС-АК состава 5,62:94,38 мол.%

Кривая зависимости α от доли органического растворителя (n_0) демонстрирует поведение, типичное для полимерных сеток, субцепи которых заряжены. При этом следует отметить, что природа органического растворителя влияет на ход кри-

вых зависимости. Так, при введении образца в систему ДМСО-вода коллапс геля выражен более ярко, в сравнении с системами ДМФА-вода, этанол-вода. Данное явление можно объяснить величиной полярности и диэлектрической проницаемости рассматриваемых органических составляющих.

Скачкообразный коллапс гелей при повышении доли менее полярного растворителя, на наш взгляд, обусловлен подавлением в полимерной сетке диссоциации карбоксильных групп, обеспечивающих электростатическое отталкивание субцепей друг от друга.

Таким образом, из полученных экспериментальных данных видны широкие перспективы использования исследуемых сополимеров в технологиях, где предъявляются повышенные требования к управляемости рабочего вещества.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бениг Г.В.** Ненасыщенные полиэфиры, строение и свойства. М.: Химия. 1968. 465 с.;
Benig G.V. The unsaturated polyesters, their structure and properties. M.: Khimiya. 1968. 465 p. (in Russian)
2. **Зильберман Е.Г., Седов Л.Н.** // Успехи химии. 1972. № 1. С. 5;
Zilberman E.G., Sedov L.N. // Uspekhi Khimii. 1972. N 1. P. 5 (in Russian).
3. **Скубин В.К., Кутепов Д.Ф.** // Успехи химии. 1971. № 1. С. 16;
Skubin V.K., Kutepov D.F. // Uspekhi Khimii. 1971. N 1. P. 16 (in Russian).
4. **Смирнова Т.А., Кутепов Д.Ф., Ерышев Б.Я., Брысин Ю.П., Яценко Б.П.** // Успехи химии. 1980. № 6. С. 1383;
Smirnova T.A., Kutepov D.F., Eryshev B.Ya., Brysin Yu.P., Yatsenko B.P. // Uspekhi Khimii. 1980. N 6. P. 1383 (in Russian).
5. **Логвиненко О.В., Курманалиев О.Ш., Буркеев М.Ж.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 4. С. 13-19;
Logvinenko O.V., Kurmanaliev O.Sh., Burkeev M.Zh. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 4. P. 13-19 (in Russian).
6. **Буркеев М.Ж., Тажбаев Е.М., Мустафин Е.С., Фомин В.Н., Магзумова А.К.** Инновационный патент № 31799/02. Оpubл. 26.12.2008;
Burkeev M.Zh., Tazhbaev E.M., Mustafin E.S., Fomin V.N., Magzumova A.K. The innovation patent N 31799/02. Published. 26.12.2008 (in Russian).
7. **Mayo R.F., Lewis M.F.** // J. Amer. Chem. Soc. 1944. V. 66 N 9. P. 1594-1599.
8. **Tanaka T., Fillmore D., Sun S.T., Nishio I, Swislow G., Shan A.** // Phys. Rev. Letters. 1980. V. 45. 20. P.1636

Р.М. Кумыков*, А.А. Беев*, А.К. Микитаев**, А.Л. Русанов***

НОВЫЕ РАСТВОРИМЫЕ ПОЛИНАФТИЛИМИДЫ НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ ХЛОРАЛЯ

(*Кабардино-Балкарская государственная сельскохозяйственная академия им. В.М. Кокова,

**Кабардино-Балкарский государственный университет имени Х.М. Бербекова,

*** Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН)

e-mail: difenol@mail.ru

Не описанные ранее растворимые полинафтилимиды получены реакцией 3,3'-диамино-4,4'-дихлорариленов с ароилен-бис(нафталевыми ангидридами), содержащими дихлорэтиленовые, простые эфирные и карбонильные группы. Изучено влияние вводимых атомов хлора в ароматические ядра дихлорэтиленовых, карбонильных и метиленовых группировок между фенильными ядрами центральных фрагментов исходных диаминов на растворимость, термические и прочностные свойства синтезированных полимеров.

Ключевые слова: полинафтилимид, полициклоконденсация, огнестойкость, растворимость, катализатор

ВВЕДЕНИЕ

Проведенный нами анализ исследований ряда ароматических гетероциклических полимеров [1,2], которые представляют интерес в связи с развитием высоких технологий, показал, что основное место занимают полинафтилимиды (ПНИ), характеризующиеся высокими термическими, механическими и электроизоляционными свойствами [3-6]. Однако следует отметить, что ПНИ, базирующиеся на наиболее доступных диаминах и диангиридах ароматических дикарбоновых кислот, не растворяются в органических растворителях, а их температуры размягчения близки к температурам начала интенсивной деструкции, что в комплексе определяет плохую перерабатываемость этих полимеров в изделия. Улучшение плавкости и растворимости ПНИ без существенного влияния на термические и прочностные характеристики достигается введением в них „карбовых” группировок [7], объемистых заместителей типа фенильных [8] или феноксидных [9-11], а также гибких „мостиковых” фрагментов [11-13]. Два последних подхода [9-13] представляются более эффективными и применительно к синтезу ПНИ с повышенной растворимостью в органических растворителях, и в связи со значительной разницей между температурами размягчения и начала деструкции.

В рамках данного исследования была предпринята попытка создания ПНИ, содержащих комбинации объемистых заместителей и гибких „мостиковых” группировок за счет использования в качестве исходных соединений диангиридов – 4,4'-бис(1,8-дикарбоксинафтоил-4)бензофенона, 4,4'-бис(1,8-дикарбоксинафтоил-4)дифенилоксида и 1,1-дихлор-2,2-бис[4(1,8-дикарбоксинафтоил-

4)фенил]этилена, а также диаминов, содержащих одновременно объемистые атомы хлора в ароматических ядрах и гибкие „мостиковые” группы, в частности 1,1-дихлор-2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)этилен, 2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)кетон и 2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)метан.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез мономеров. Диангириды 1,1-дихлор-2,2-бис[4(1,8-дикарбоксинафтоил-4)фенил]этилена ($T_{пл}$ 267-268°C), 4,4'-бис(1,8-дикарбоксинафтоил-4)бензофенона ($T_{пл}$ 313-314°C) и 4,4'-бис(1,8-дикарбоксинафтоил-4)дифенилоксида ($T_{пл}$ 309-310°C) были получены согласно работам [14, 15]. Продукты были очищены перекристаллизацией из уксусного ангидрида.

1,1-Дихлор-2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)этилен, 3,3'-диамино-4,4'-дихлорбензофенон и 3,3'-диамино-4,4'-дихлордифенилметан были получены в результате постадийных процессов, отдельные стадии которых представлены в работах [16-19]. Целевые продукты были очищены перекристаллизацией из метанола с водой; $T_{пл}$ 143-144, 164-166, 106-107°C соответственно.

Синтез полимеров. Синтез полинафтилимидов на основе 3,3'-диамино-4,4'-дихлорариленов и ароилен-бис(нафталевого ангидрида) был осуществлен в условиях высокотемпературной полициклоконденсации в *m*-крезоле в присутствии бензойной кислоты в качестве катализатора. Реакцию проводили при температуре 140-170°C в течение 7 часов при перемешивании, затем температуру поднимали до 190-200°C и перемешивали при этой температуре еще 7 часов. Полимер выделяли из реакционной массы высаживанием в метанол.

Исследование ПНИ. Приведенные вязкости ПНИ измеряли для 0,5%-ных растворов полимеров в N-метил-2-пирролидоне (**N-МП**) при 25°C с применением вискозиметра Оствальда.

ИК спектры ПНИ записывали на приборе FT-IR Bruker Vertex 70 Spectrophotometer с применением пластин KBr толщиной 5-6 мк.

Термостойкость ПНИ изучали методом динамического ТГА с использованием термобаланса Seiko Robotic RTG 200. Измерения проводили на воздухе при скорости нагревания 10 град/мин. За температуру начала термодеструкции принимали температуру потери 5% исходной массы ПНИ.

Температуры размягчения ПНИ определяли на приборе Цейтлина. Кислородные индексы ПНИ определяли на приборе Stanton-Rekraft.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Метод получения ароилен-бис(нафталевых ангидридов) представляет собой трехстадийный процесс [14, 15]. На первой стадии из двух молей аценафтена и дихлорангидридов дикарбоновых кислот в условиях реакции Фриделя – Крафтса были получены бис-аценафтилы, которые затем окисляли до бис(нафталевых кислот), а последние были дегидратированы в диангидриды (схема 1).

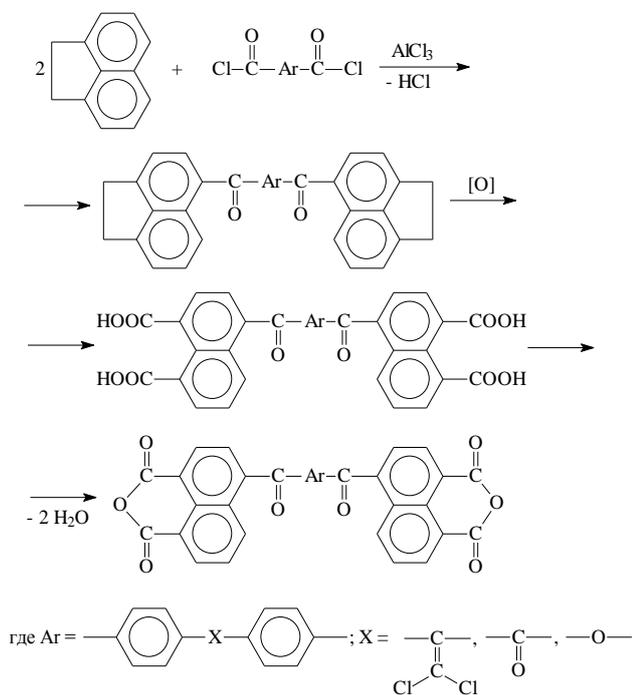


Схема 1
Scheme 1

1,1-Дихлор-2,2- бис(3-амино-4-хлорфенил)-этилен был получен в результате постадийного процесса [16-19] (схема 2), включающего конденсацию хлорала с двукратным мольным количе-

ством хлорбензола [16]; нитрование полученного 1,1,1-трихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этана [17, 18]; дегидрохлорирование полученного 1,1,1-трихлор-2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)этана до 1,1-дихлор-2,2-бис(3-нитро-4-хлорфенил)этилена [19]; восстановление последнего до 1,1-дихлор-2,2-бис(3-амино-4-хлорфенил)этилена [19].

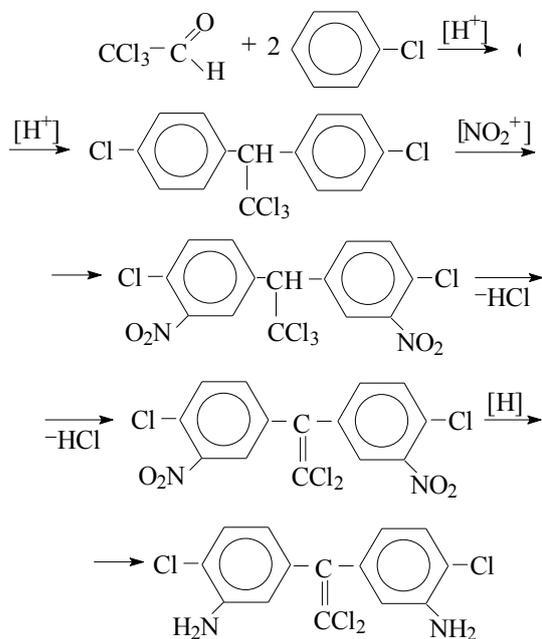


Схема 2
Scheme 2

В результате нитрования 1,1-дихлор-2,2-бис(4-хлорфенил)этилена был получен 3,3'-динитро-4,4'-дихлорбензофенон, восстановленный далее до 3,3'- диамино-4,4'-дихлорбензофенона и 3,3'-диамино-4,4'-дихлордифенилметана (схема 3).

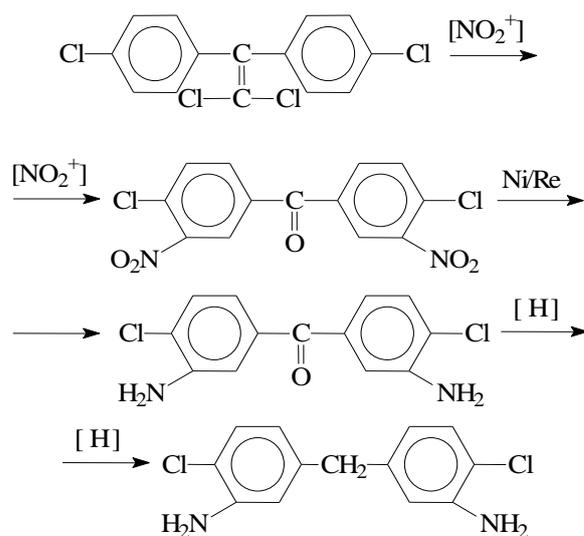
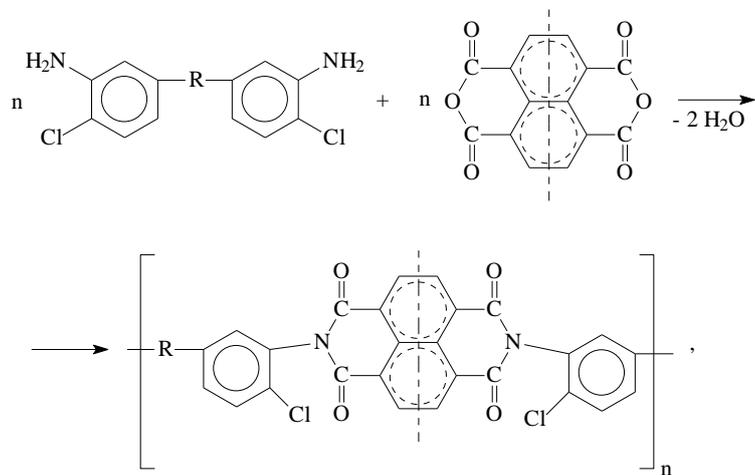


Схема 3
Scheme 3

Строение всех полученных полупродуктов и целевых мономеров подтверждено данными элементного анализа, ЯМР и ИК-спектроскопии.

Синтез ПНИ был осуществлен взаимодействием диаминодихлорариленов с ароилен-бис-(нафталевыми ангидридами в соответствии со схемой 4:



где $R = -\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{C}(=\text{O})\text{CCl}_2$, $-\text{CH}_2-$;

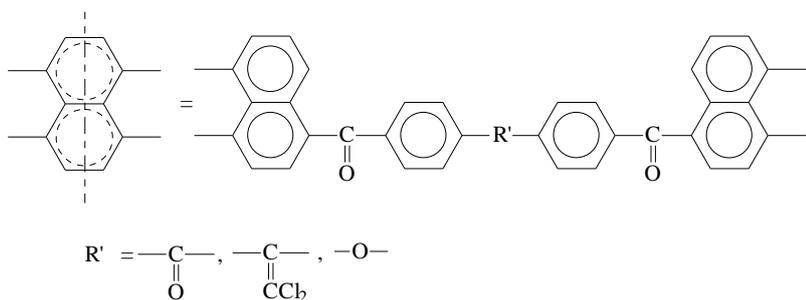


Схема 4
Scheme 4

Реакцию осуществляли в условиях высокотемпературной, каталитической, одностадийной полициклоконденсации в *m*-крезоле. Реакции проводили при перемешивании в атмосфере азота в присутствии катализатора – бензойной кислоты, сначала при температуре 140°C в течение 7 часов, затем температуру поднимали до 170-180°C и продолжали перемешивание еще 7 часов. В итоге продукт реакции с течением времени гомогенизируется и остается гомогенным на всем протяжении процесса, приводя к получению полимеров, структуры которых подтверждены данными ИК-спектрального анализа.

В ИК спектрах полинафтилимидов содержатся максимумы поглощения в области 1705-1715 cm^{-1} , обусловленные наличием в молекуле

третичного атома азота. В спектрах всех ПНИ отсутствуют максимумы поглощения в области 1740-1780 cm^{-1} и 3200-3400 cm^{-1} , характерные для концевых ангидридных и аминогрупп соответственно [20]; а также полосы поглощения в области 2500-3300 cm^{-1} , присущие карбонильным и амидным группам промежуточных перикарбоксиамидов.

Эти данные свидетельствуют о высокой степени циклизации полученных полинафтилимидов, то есть об отсутствии в макромолекулах полимеров недоциклизованных звеньев.

Все синтезированные ПНИ хорошо растворяются в полярных апротонных растворителях – N-МП, ДМФА, а некоторые даже в хлороформе. Повышенная растворимость рассматриваемых ПНИ по сравнению с традиционными полимерами этого класса связана, вероятно, с наличием в их макромолекулах объемистых атомов хлора и дихлорэтиленовых групп, способствующих, согласно работам [12, 13], уменьшению межмолекулярного взаимодействия и образованию менее плотной упаковки полимеров.

Приведенные вязкости растворов синтезированных ПНИ в N-МП лежали в пределах 0,47-0,67 дл/г (табл. 1). Сравнительно низкие вязкостные характеристики рассматриваемых ПНИ, вероятно, объясняются пониженной нуклеофильностью исходных диаминодихлорариленов, связанной с электроноакцепторным характером „мостиковых” карбонильной и дихлорэтиленовой группировок; а также – с электроноакцепторным характером атомов хлора, находящихся в *o*-положениях к аминогруппам, и с экранированием аминогрупп хлорными *o*-заместителями. Еще одним фактором, определяющим низкие вязкостные характеристики полученных ПНИ, является несимметричная структура их макромолекул, удаляющая их от «стержневидных» полимерных систем.

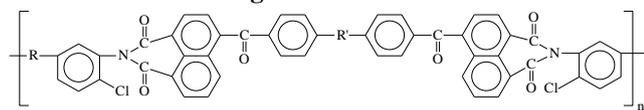
Температуры размягчения полимеров, согласно данным термомеханического анализа (табл. 1), составляли 210-290°C. Изучение температур деструкции с применением метода ДТГА показало, что на воздухе при скорости подъема температуры 10 град/мин синтезированные ПНИ теряли 5% исходной массы в температурном интервале 480-530°C (табл. 1), причем ПНИ с карбо-

нильными группами были более термостойки, чем ПНИ с дихлорэтиленовыми группами на 30-50°C, что, вероятно, объясняется большим содержанием хлора на условную единицу молекулярной массы.

Таблица 1

Некоторые характеристики полинафтилимидов общей формулы

Table 1. Some characteristics of the polynaphthylimides of general formula



-R-	-R'-	$\eta_{\text{пр.}}$, дл/г	$T_{\text{разм.}}$, °C	$T_{5\%}$, °C	КИ, %
$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	0,62	210	480	62,5
$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	0,57	248	520	54,0
-CH ₂ -	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	0,58	245	510	55,8
$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	0,67	242	490	56,0
$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	0,47	290	530	34,0
-CH ₂ -	$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	0,51	270	510	38,4

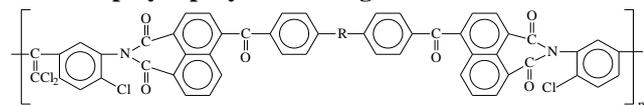
Примечание: $\eta_{\text{пр.}}$ определяли в N-МП (0,5 г/100мл) при 25 °C

Note: $\eta_{\text{пр.}}$ was determined in N-methyl-2-pyrrolidone (0.5 g/100 ml) at 25 °C

Таблица 2

Некоторые характеристики пленок на основе полинафтилимидов общей формулы

Table 2. Some characteristics of films on the base of polynaphthylimides of general formula



-R-	Исходные прочностные характеристики при 25 °C		Прочностные характеристики после термостарения в течение 1000 ч при 250 °C	
	δ_p , МПа	ϵ_p , %	δ_p , МПа	ϵ_p , %
$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{O} \end{array}$	130	21	132	19
$\begin{array}{c} -\text{C}- \\ \\ \text{CCl}_2 \end{array}$	120	19	122	17

Несмотря на невысокие вязкости все ПНИ, приведенные в схеме 4 и табл.1, образуют из рас-

творов в N-МП пленки, которые характеризуются умеренными деформационно-прочностными свойствами (табл. 2).

Как видно (табл.2), полученные пленки характеризуются умеренными значениями прочности на разрыв ($\delta_p = 120-130$ МПа) и разрывного удлинения ($\epsilon_p = 19-21$ %). Термостарение пленок на воздухе в течение 1000 ч. при температуре 250°C не привело к существенной потере прочностных свойств пленок: более того, термостарение пленок, содержащих 1,1-дихлорэтиленовые группировки приводило к некоторому возрастанию ее разрывной прочности. Величины разрывных удлинений пленок несколько уменьшились в результате термостарения, это может быть связано с процессами «сшивания» полимера, в частности, за счет 1,1-дихлорэтиленовых группировок, а также, возможно, по двойной связи $>\text{C}=\text{CCl}_2$.

Анализ данных по огнестойкости синтезированных полимеров показал (табл. 1), что введение атомов хлора в ароматические ядра приводит к значительно большему увеличению кислородного индекса, нежели использование систем с 1,1-дихлорэтиленовыми группами. Правда, наибольшей огнестойкостью обладают полимеры, содержащие в макромолекуле одновременно объемные атомы хлора и 1,1-дихлорэтиленовые группы. В частности, у полинафтилимидов на основе 1,1-дихлор-2,2-бис[(3-амино-4-хлорфенил)этилена и 1,1-дихлор-2,2-бис[4(1,8-дикарбоксинафтоил)фенил]этилена КИ достигает 62,5 % (табл. 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кумыков Р.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т 53. Вып. 6. С 3-17;
Kumykov R.M. // Izv.Vyssh.Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. T 53. N 6. P. 3-17 (in Russian).
2. Cassidy P.E. Thermally Stable Polymers. New York: Marcel Dekker. 1980. P. 98-102.
3. Кумыков Р.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К. Новые растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: Изд-во РХТУ. 2007. 198 с.;
Kumykov R.M., Rusanov A.L., Mikitaev A.K. New soluble heat and flame resistant polyheteroarylenes. М.: Izd RCTU. 2007. 198 p. (in Russian).
4. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды -класс термостойких полимеров. Л.: Наука. 1983. С. 327;
Bessonov M.I., Koton M.M., Kudryavtsev V.V., Laius L.A. Polyimides as a class of heat-resistant polymers. L.: Nauka. 1983. P. 327 (in Russian).
5. Maier G. // Prog. Polym. Sci. 2001. V. 26. P. 3.
6. Hergenrother R. M. // High Perform. Polym. 2003. V. 15. N 1. P. 3.
7. Виноградова С.В., Выгодский Я.С. // Успехи химии. 1973. Т. 42 № 7. С. 1225;
Vinogradova S.V., Vygotskiy Ya.S. // Uspekhi Khimii. 1973. V. 42 N 7. P. 1225 (in Russian).
8. Коршак В.В., Русанов А.Л. // Успехи химии. 1983. Т. 52. № 5. С. 1812;

- Korshak V.V., Rusanov A.L. // Uspekhi Khimii. 1983. V. 52. N 5. P. 1812 (in Russian).
9. Rusanov A.L., Komarova L.G., Sheveleva T.S. Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.F., Serushkina O.V. // Polym. 1996. V. 30. P. 279.
 10. Rusanov A.L., Tartakovskiy V.F., Komarova L.G., Prigozhina M.P., Shevelev S.A., Dutov M.D., Vatsadze I.F., Serushkina O.V., Bulycheva E.G., Elshina L.B. // Polymer. 2000. V. 41. P. 5021.
 11. Abadie M.J.M., Rusanov A.L. Praktikal Guide to Polyimides Shawbury: Rapra. England. 2007. P. 11;
 12. Коршак В.В., Кнунянц И.Л., Русанов А.Л., Лившиц Б.Р. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 3. С. 489; Korshak V.V., Knunyants I.L., Rusanov A.L., Livshits B.R. // Uspekhi Khimii. 1987. V. 56. N 3. P. 489 (in Russian).
 13. Кумыков Р.М., Русанов А.Л., Микитаев А.К. Новые растворимые термо- и огнестойкие полигетероарилены. М.: Изд-во РХТУ. 2007. С. 123-127; Kumukov R.M., Rusanov A.L., Mikitaev A.K. New soluble heat and flame resistant polyheteroarylenes. M.: RCTU. 2007. P. 123-127 (in Russian).
 14. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. // Совр. наукоемк. технологии. 2004. № 1. С. 88-89; Kumukov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L. // Sovrem. naukoemkie tekhnologii. 2004. N 1. P. 88-89 (in Russian).
 15. Коршак В.В., Русанов А.Л., Берлин А.М., Фидлер С.Х., Адырхаева Ф.И. // Высокомолек. соед. 1979. Т. 21. № 1. С. 68-73; Korshak V.V., Rusanov A.L., Berlin A.M., Fidler S.Kh. Adyrkhaeva F.I. // Vysokomol. Soed. 1979. V 21. N 1. P. 68-73 (in Russian).
 16. Кумыков Р.М., Микитаев А.К., Русанов А.Л. // Успехи совр. естеств. 2005. № 7. С. 66-67; Kumukov R.M., Mikitaev A.K., Rusanov A.L. // Uspekhi Sovrem. Estestvoznaniya. 2005. N 7. P. 66-67 (in Russian).
 17. Коршак В.В., Русанов А.Л., Фидлер С.Х., Какауридзе Р.Г., Маргалитадзе Ю.Н., Зиновьев С.Н. // Пласт. массы. 1984. № 10. С. 28; Korshak V.V., Rusanov A.L., Fidler S.Kh., Kakauridze R.G., Margalitadze Yu.N., Zinoviev S.N. // Plast. massy. 1984. N 10. P. 28 (in Russian).
 18. Kirkwood S., Philips P.H. // J. Chem. Soc. 1947. V. 69. N 4. P. 934.
 19. Фельдман И.Х., Зицер А.И. // ЖОХ. 1952. Т. 22. № 5. С. 954; Feldman I.H., Zitser A.I. // Zhurn. Obshcheiy Khimii 1952. V. 22. N 5. P. 954 (in Russian).
 20. Белами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул. М. Изд-во иностр. лит. 1963. С. 583; Bellamy L. The infrared spectra of complex molecules. M.: Inostr. Lit. 1963. P. 583 (in Russian).

УДК 678.744.335[544.47:546.74:547.1-302]

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

ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ ИНИЦИАТОРОВ НА ПОЛИМЕРИЗАЦИЮ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА, КАТАЛИЗИРУЕМУЮ ОБРАЗУЮЩИМИСЯ IN SITU СОЕДИНЕНИЯМИ НУЛЬВАЛЕНТНОГО НИКЕЛЯ

(Научно-исследовательский институт химии
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского)
e-mail: grishin@ichem.unn.ru

Изучены особенности полимеризации метилметакрилата (ММА) в присутствии бис(трифенилфосфин)никель дибромид, цинковой пыли и различных арилгалогидных инициаторов. Установлено, что введение в пара-положение арилбромид сильных акцепторных групп приводит к существенному росту выхода полимера.

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

ВВЕДЕНИЕ

Применение металлокомплексных соединений для регулирования молекулярно-массовых характеристик и кинетических параметров полимеризации виниловых мономеров относится к числу приоритетных направлений развития синтетической химии полимеров. В качестве инициаторов радикальной полимеризации по механизму с переносом атома (Atom Transfer Radical Polyme-

rization - ATRP) выступают органические галогениды, участвующие в процессе окисления комплекса металла [1 - 3]. В работах [4-7] предложены системы на основе дибромид бис(три-фенил-фосфин)никеля в присутствии цинковой пыли и инициатора - арилгалогенида (йод-, бром- и хлор-бензола), комбинация которых способна вызывать полимеризацию виниловых мономеров. При этом активные каталитические центры, участвующие в полимеризации, образуются из исходных компо-

нентов непосредственно в процессе синтеза макромолекул (*in situ*).

Кроме того, известно [8], что замещенные арилхлориды, в частности *пара*-хлоранизол, *пара*-хлортолуол, *пара*-хлорацетофенон и *пара*-хлорбензонитрил, активно вступают в реакции гомосочетания в условиях металлокомплексного катализа с участием фосфиновых комплексов никеля. Катализируемая $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ в присутствии цинка реакция конденсации арилбромидов, содержащих заместители в ароматическом кольце, со стиролом, способствует 70-100%-му выходу основных продуктов – стильбенов [9].

Следовательно, хлор- и бромпроизводные бензола как компоненты бинарных иницирующих систем весьма перспективны в органическом синтезе, включая синтез полимеров. В этой связи нами было изучено влияние строения бром- и хлорарильных инициаторов – регуляторов роста цепи в синтезе полиметилметакрилата, катализируемом $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ в присутствии цинковой пыли при 65°C. В качестве объектов исследования были выбраны: 9-бромантрацен, *пара*-бромхлорбензол, бромбензол и его гомологи, содержащие как донорные заместители в ароматическом кольце (*пара*- и *орто*-броманизол, *пара*- и *орто*-бромтолуол, *пара*-бром-анилин и *пара*-бром-N,N-диметиланилин), так и акцепторные группы (*пара*- и *мета*-бромацетофенон, *пара*-бромбензонитрил, *пара*-бромдифенил), а также хлорарильные - α -хлорнафталин и пентафторхлорбензол.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Предварительно высушенные над хлористым кальцием хлороформ, гексан, бромбензол перегнаны при атмосферном давлении [10], а *о*- и *п*-броманизол, *о*-бромтолуол, α -хлорнафталин, *м*-бромацетофенон, пентафторхлорбензол, метилметакрилат – при пониженном давлении [11].

Активирование цинковой пыли проводили по Клемменсену [12]. Комплекс $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$ получали согласно методике [13] из $\text{NiBr}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и трифенилфосфина в бутаноле. Трифенилфосфин перекристаллизовывали из этанола. Никель бромид, оксид алюминия, *п*-бромтолуол, *п*-бром хлорбензол, *п*-бромдифенил, *п*-бромацетофенон, 9-бромантрацен, *п*-бром-анилин, *п*-бром N,N-диметиланилин, *п*-бромбензонитрил – коммерческие продукты. Физико-химические константы использованных соединений соответствуют литературным данным.

Проведение полимеризации: точные навески цинковой пыли, $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$, инициатора и ММА, а также магнитную мешалку помещали в ампулу, которую присоединяли к вакуумной уста-

новке и трижды дегазировали, охлаждая содержимое ампулы жидким азотом. Затем ее перепайвали и помещали в термостат (65°C) на определенное время, по истечении которого ампулы вскрывали, их содержимое, растворенное в хлороформе, фильтровали через оксид алюминия на фильтре Шотта для очистки от остатков катализатора и цинковой пыли и высаживали в гексан. Образцы полимеров сушили в вакууме до постоянного веса.

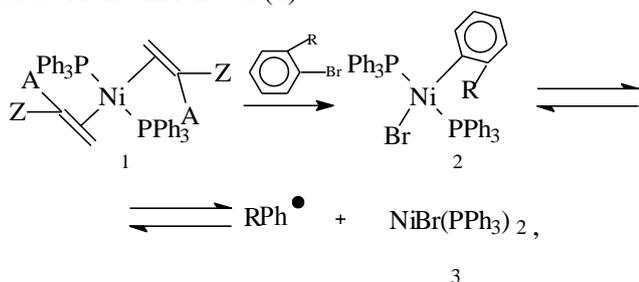
Молекулярно-массовые характеристики полимеров анализировали методом гель-проникающей хроматографии на жидкостном хроматографе Knauer (Германия) с каскадом колонок Phenogel-10³ и Phenogel-10⁵ (Phenomenex, США). В качестве детектора использовали дифференциальный рефрактометр и УФ-детектор с рабочей длиной волны 254 нм. Элюентом служил ТГФ. Скорость потока элюента – 1 мл/мин, T=25°C. Для калибровки применяли узкодисперсные стандарты полиметилметакрилата (ПММА).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При полимеризации метилметакрилата в присутствии системы $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}$ /бромбензол выход полимера за 5 часов достигает лишь 8 %, а значение его среднечисленной молекулярной массы (M_n) составляет $5.0 \cdot 10^3$. Введение атома хлора в молекулу инициатора бромбензола в *пара*-положение практически не влияет на выход полимера и значение M_n (9 % и $5.2 \cdot 10^3$, соответственно). Инициатор *п*-бромхлорбензол в своем составе содержит два галогена: хлор и бром. В соответствии с литературными данными [9], в реакции полимеризации наиболее вероятно отщепление атома брома. Не случайно, в случае 1,4-бромхлорбензола при взаимодействии со стиролом в ацетонитриле в присутствии пиридина и каталитической системы $\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}$ с высоким выходом получен продукт кросс-сочетания - 4-хлорстильбен, тогда как 4-бромстильбен не обнаружен.

Электронодонорные метильные группы, введенные в *пара*- или *орто*-положение молекулы бромбензола как инициатора, не способствуют повышению его активности. Не случайно, ПММА, синтезированный в присутствии *пара*- и *орто*-бромтолуола, никелевого катализатора и цинковой пыли, был получен за 5 ч с выходом 9 и 3 %, соответственно. Аналогичным образом, *пара*- и *орто*-броманизол в сочетании с $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}$ приводят за этот же промежуток времени к выходам ПММА 6 и 2 %, соответственно. Из экспериментальных данных следует, что донорные заместители, находящиеся в *орто*-положении по отношению к галогену в молекуле инициатора приво-

дят к наименьшему выходу полимера по сравнению с изомерами, содержащими аналогичные группы в *para*-положении. Вероятно, в данном случае стерический фактор оказывает влияние на поведение инициатора и, соответственно, на выход образующегося полимера: метильная или метоксильная группы, находящиеся в *ortho*-положении по отношению к атому брома в инициаторе, экранируют реакционный центр, тем самым, уменьшают его скорость взаимодействия с металлокомплексом (1):



где Z – CO(O)CH₃, A – CH₃; R – CH₃ или OCH₃.

Полученные результаты согласуются с данными работы [9], в соответствии с которыми реакция конденсации арилбромидов со стиролом, катализируемая комплексами никеля в присутствии цинка, весьма чувствительна к пространственным факторам: при использовании 2-бромтолуола выход 2-метилстильбена составлял 32 %, а в присутствии 4-бромтолуола – 83 %.

Из литературных данных известно [9], что реакцию получения монозамещенных стильбенов конденсацией стирола с замещенными фенилбромидными, ингибируют соединения, имеющие азотсодержащие группы (нитро- и амино-) в своем составе.

Нами установлено, что введение в молекулу бромбензола аминогруппы оказывает ингибирующее влияние на выход ПММА. Так, полимер с участием иницирующих систем на основе *para*-бром-анилина, NiBr₂(PPh₃)₂ и цинковой пыли был получен с выходом 4 % за 5 ч. В случае использования в качестве инициатора *para*-бром N,N-диметиланилина выход ПММА за этот же промежуток времени не высок (< 7%).

Таким образом, наличие донорных заместителей в молекуле бромбензола не способствует повышению его активности в реакции полимеризации и, соответственно, выходу синтезируемых полимеров. Вероятно, в случае электронодонорных заместителей арилбромид на промежуточной стадии образует более устойчивый комплекс (2) (см. схему).

Стерические факторы также оказывают существенное влияние на выход полимера в присутствии никельсодержащих агентов. Так, конвер-

сия мономера в присутствии объемного 9-бромантрацена составила всего 4%.

Наличие акцепторных групп в *para*-положении галогенпроизводного, напротив, повышает активность иницирующей системы. В частности, *para*- и *meta*-бромацетофенон, содержащие акцепторную ацильную группы в ароматическом кольце, проявляют различную активность как компоненты инициатора (табл. 1). Так, введение электроноакцепторной группы в *meta*-положение по отношению к атому галогена не способствовало существенному увеличению выхода полимера – за 5 часов конверсия не превышала 11 % со значением M_n 58.3·10³. В случае *para*-бромацетофенона выход ПММА достиг 20 % за аналогичный промежуток времени, при этом M_n – 5.3·10³. Интересно отметить, что молекулярная масса (ММ) ПММА, синтезированного в присутствии *meta*-бромацетофенона, выше значения ММ полимера, полученного в присутствии бромбензола, содержащего ацильную группу в *para*-положении. В случае *meta*-бромацетофенона образуется меньшее количество реакционных центров, способных иницировать полимеризацию, что приводит к получению полимера с меньшим выходом, но с большим значением ММ. В присутствии *para*-бромдифенила ПММА синтезирован с выходом 24 % за 5.5 часов с M_n 9.3·10³.

Более значительное увеличение выхода полимера достигнуто путем введения в систему инициатора, содержащего в *para*-положении ароматического кольца бромбензола сильную акцепторную группу – нитрильную. Так, синтез ПММА в присутствии NiBr₂(PPh₃)₂/Zn и *para*-бромбензонитрила приводил к полимеру с выходом 26 % и M_n 3.4·10³ (за 5 часов).

Таким образом, экспериментально установлено, что среди арилбромидов наиболее перспективными инициаторами в никель-катализируемом синтезе полимеров являются арены, содержащие сильные акцепторные заместители в *para*-положении по отношению к атому галогена, в частности нитрильную и ацильную. В этой связи синтез ПММА с участием указанных инициаторов был изучен более подробно.

Показано, что полимеризация ММА с NiBr₂(PPh₃)₂ и Zn, в присутствии *para*-бромбензонитрила или *para*-бромацетофенона приводит к синтезу полимеров с конверсиями ~100 и ~50 % за 17 и 80 часов, соответственно. Зависимость конверсии ММА от времени описывается пологой кривой (рис. 1), что характерно для процессов полимеризации, протекающих без автоускорения. Выход ПММА, синтезированного с участием *para*-бромацетофенона, за 20 часов составил 30 %.

За этот же промежуток времени полимеризация с участием *para*-бромдифенила привела к почти аналогичному выходу, который составил 36 %. Однако полимер характеризовался относительно высоким коэффициентом полидисперсности (~ 4). Более детальное изучение особенностей полимеризации MMA в присутствии комплексов никеля было проведено на примере *para*-бромацетофенона и *para*-бромбензонитрила.

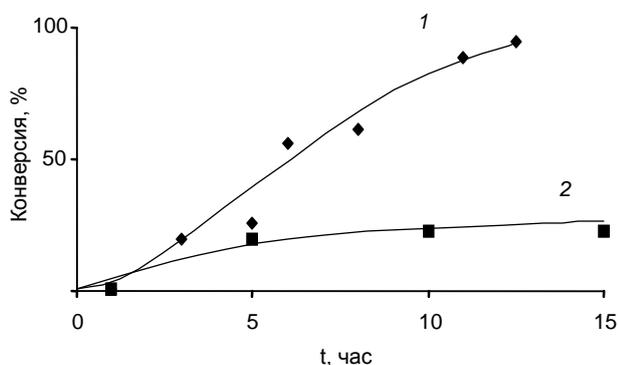


Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации MMA в присутствии $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/n$ -бромбензонитрил (1) и $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2/\text{Zn}/p$ -бромацетофенон (2). Примечание: Здесь и в рис. 2-4: $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NiBr}_2] = 1.25$ мол. %, $[\text{Zn}] = 25$ мол. %, $[\text{BrC}_6\text{H}_4\text{CN}$ или $\text{BrC}_6\text{H}_4\text{C}(\text{O})\text{CH}_3] = 25$ мол. %, $T=65^\circ\text{C}$

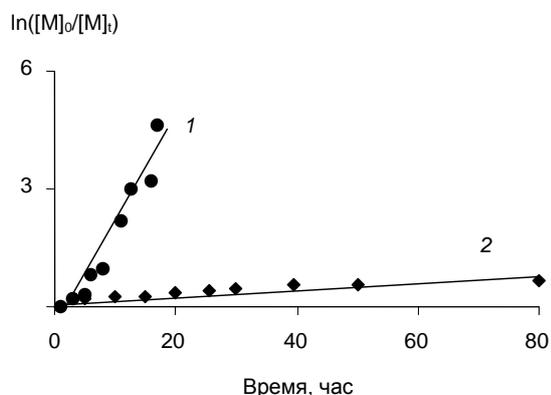


Рис. 2. Зависимости $\ln([M]_0/[M]_t)$ от времени полимеризации MMA в присутствии систем (1) и (2), где $[M]_0$ – начальная концентрация мономера, $[M]_t$ – концентрация мономера в определенный момент времени

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

Установлено, что логарифмические зависимости отношения начальной концентрации мономера ($[M]_0$) к его текущей концентрации ($[M]_t$) от времени носят линейный характер (рис. 2). Данный факт свидетельствует о первом порядке реакции и постоянстве числа активных центров,

на которых происходит рост полимерной цепи, что, в свою очередь, указывает на отсутствие процессов необратимого обрыва. Подобные закономерности характерны для процессов радикальной полимеризации, протекающих в контролируемом режиме [3].

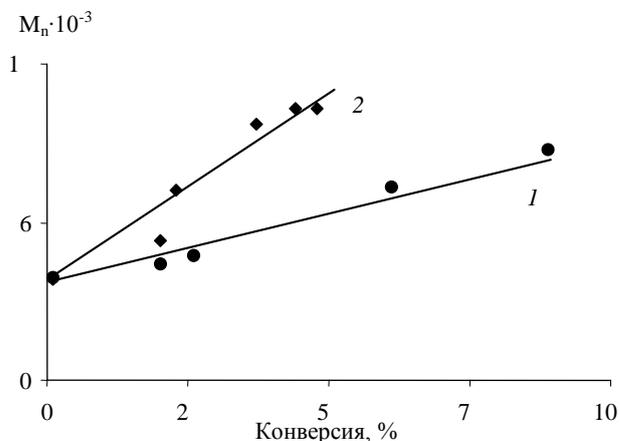


Рис. 3. Зависимости среднечисленной молекулярной массы ПММА от конверсии в присутствии систем (1) и (2)

Fig. 3. The dependence of number – average molecular weight of PMMA on conversion in the presence of the systems (1) and (2)

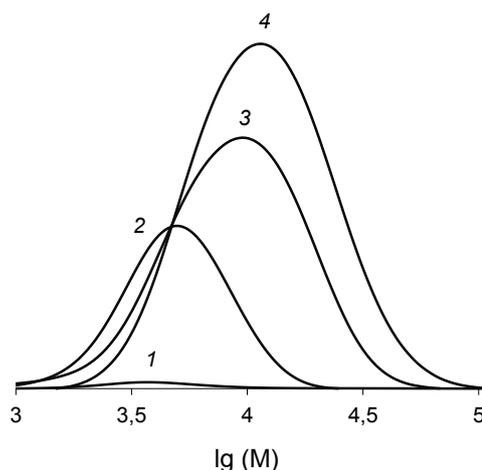


Рис. 4. Кривые ММР образцов ПММА, синтезированных в присутствии системы (1) при степенях конверсии (%): 1 (1); 26 (2); 61 (3); 89 (4). Кривые нормированы на конверсию

Fig. 4. MWD curves of the samples of PMMA prepared in the presence of the system (1) at conversion degree (%): 1 (1); 26 (2); 61 (3); 89 (4). The curves are normalized on conversion

Значения среднечисленной молекулярной массы ПММА, полученного с участием *para*-бромбензонитрила или *para*-бромацетофенона, равномерно увеличиваются с ростом конверсии мономера (рис. 3, табл. 2 и 3). При этом коэффициенты полидисперсности полимеров вплоть до глубоких степеней превращения в случае *n*-бромбензонитрила не превышают 1.5 (табл. 2), а кривые молекулярно-массового распределения при этом смещаются в высокомолекулярную область (рис. 4), что характерно для процессов радикаль-

ной полимеризации, протекающих в контролируемом режиме [3]. Вероятно, в данном случае процесс протекает аналогично ранее приведенной схеме [14].

Поскольку, как было показано выше, наличие акцепторных групп в *para*-положении арилбромидов приводит к существенному росту выхода полимера, нами была изучена полимеризация ММА с участием арилхлоридов, содержащих акцепторные фторидные группы. Установлено, что выход ПММА в присутствии пентафторхлорбензола, цинковой пыли и никелевого катализатора составил всего 0.6 % за 5 часов. Вероятно, пентафторхлорбензол при взаимодействии с комплексом (1) образует устойчивое, не распадающееся в температурных условиях эксперимента соединение (2). Это согласуется с литературными сведениями [15], в соответствии с которыми окислительное присоединение арилгалогенидов протекает намного быстрее, когда они перфторированы, приводя к устойчивым интермедиатам.

Известно, что в реакции конденсации арилбромиды значительно более активны, чем арилхлориды [16]. Аналогичная закономерность была отмечена нами при изучении полимеризации ММА с их участием. Так, в присутствии α -хлорнафталина, образующего на промежуточной стадии пространственно затрудненный нафталино-

вый радикал, ПММА был синтезирован лишь с 2%-ым выходом за этот же промежуток времени. Это согласуется с ранее полученными сведениями, где природа атома галогена инициатора существенно влияет на выход образующихся полимеров, и конверсия мономера в присутствии $NiX_2(PPh_3)_2/Zn$, ацетонитрила и пиридина при 65°C за 5 часов убывает в ряду $C_6H_5I \rightarrow C_6H_5Br \rightarrow C_6H_5Cl$ с 17 до 3 %, соответственно [5].

Таким образом, строение галогенсодержащего инициатора оказывает существенное влияние на конверсию и молекулярно-массовые характеристики полимеров, синтезируемых в присутствии никельсодержащих каталитических систем. Установлено, что введение в молекулу арилбромидов донорных групп не приводит к повышению активности инициатора и, соответственно, росту конверсии мономера, который был достигнут при введении в *para*-положение инициатора сильных акцепторных заместителей. Так, выход полимера, полученного в присутствии никелевого катализатора, цинковой пыли и *para*-бромбензонитрила достигает ~100 %, а значения коэффициентов полидисперсности ПММА вплоть до глубоких степеней превращения не превышают 1.5, что характерно для процессов полимеризации, протекающих в контролируемом режиме.

Таблица 1

Молекулярно-массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии системы $NiBr_2(PPh_3)_2/Zn$ и арилбромидных инициаторов за 5 ч

Table 1. Molecular – weight parameters of PMMA samples prepared with $NiBr_2(PPh_3)_2/Zn$ and arylbromide initiators for 5 h

№	Инициатор	Формула инициатора	α , %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
1	Мета-бромацетофенон	$CH_3-C(O)-$ 	11	58.3	197.2	3.4
2	Пара-бромацетофенон	$CH_3-C(O)-$ 	20	5.3	10.0	1.9
3	Пара-бромдифенил	 -Br	24	9.3	36.8	4.0
4	Пара-бромбензонитрил	Br-  -CN	26	4.5	5.9	1.3

Примечание: здесь и в табл.2,3: $[(Ph_3P)_2NiBr_2]=1.25$ мол.%, $[Zn]=25$ мол.%, $[инициатор]=25$ мол.%, $T=65^\circ C$
 Note: Here and in tables 2,3: $[(Ph_3P)_2NiBr_2]=1.25$ mol.%, $[Zn]=25$ mol.%, $[initiator]=25$ mol.%, $T=65^\circ C$

Таблица 2

Молекулярно - массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии системы: $NiBr_2(PPh_3)_2/Zn/n$ -бромбензонитрил

Table 2. Molecular – weight parameters of PMMA samples prepared with $NiBr_2(PPh_3)_2/Zn/p$ -bromobenzonitrile

№	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
1	5	26	4.5	5.9	1.3
2	8	61	7.6	11.7	1.5
3	11	89	10.1	15.3	1.5

Таблица 3

Молекулярно - массовые характеристики ПММА, синтезированного в присутствии системы: $NiBr_2(PPh_3)_2/Zn/n$ -бромацетофенон

Table 3. Molecular – weight parameters of PMMA samples prepared with $NiBr_2(PPh_3)_2/Zn/p$ - bromoacetophenone

№	Время, ч	Конверсия, %	$M_n \cdot 10^{-3}$	$M_w \cdot 10^{-3}$	M_w/M_n
1	1	1	3.8	4.9	1.3
2	5	20	5.3	10.0	1.9
3	30	37	9.7	19.8	2.0
4	80	48	10.3	21.3	2.1

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 11-03-00074) и Аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы».

Авторы выражают благодарность Сазановой С.Е. за помощь в выполнении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Uegaki H., Kotani Y., Kamigaito M., Sawamoto M. // *Macromolecules*. 1997. V. 30. N 8. P. 2249-2253
2. Moineau G., Minet M., Dubois Ph., Teysse Ph., Senninger T., Jerome R. // *Macromolecules*. 1999. V. 32. N 1. P. 27-35
3. Di Lena F., Matyjaszewski K. // *Prog. Polym. Sci.* 2010. V. 35. P. 959-1021.
4. Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Прохорова М.Г., Белецкая И.П. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2006. № 11. С. 2027-2029;
Grishin D.F., Valetova N.B., Pichev I.S., Prokhorova M.G., Beletskaya I.P. // *Russian Chemical Bulletin. International Edition*. 2006. V. 55. N 11. P. 2106-2108
5. Ильичев И.С., Валетова Н.Б., Москалев М.В., Гришин Д.Ф. // *Кинетика и катализ*. 2008. Т. 49. № 4. С. 556-561;
Pitchev I.S., Valetova N.B., Moskaev M.B., Grishin D.F. // *Kinetics and Catalysis*. 2008. V. 49. N 4. P. 531-536
6. Гришин Д.Ф., Ильичев И.С., Валетова Н.Б. // *Высокомолекул. соед.* 2009. Т. 51Б. № 3. С. 522-529;
Grishin D.F., Pichev I.S., Valetova N.B. // *Polymer Science. Ser. B*. 2009. V. 51. N 3-4. P. 89-95
7. Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Артемов А.Н. // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2008. Т. 51. Вып. 11. С. 74-77;
Grishin D.F., Valetova N.B., Pitchev I.S., Artemov A.N. // *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2008. V. 51. N 11. P. 74-77 (in Russian).
8. Colon I., Kelsey D.R. // *J. Org. Chem.* 1986. V. 51. P. 2627-2637.
9. Лебедев С.А., Лопатина В.С., Сорокина Р.С., Берестова С.С., Петров Э.С., Белецкая И.П. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1987. № 11. С. 2508-2511;
Lebedev S.A., Lopatina V.S., Sorokina R.S., Berestova S.S., Petrov E.S., Beletskaya I.P. // *Russian Chemical Bulletin. International Edition*. 1987. V. 36. N 11. P. 2329-2332.
10. Вайсбергер А., Проскауэр Э., Риддик Дж., Тупс Э. *Органические растворители*. М.: ИЛ. 1958. 520 с.;
Weissberger A., Proskauer E., Riddick J., Toops E. *Organic Solvents*. Intersci. Publ., Inc. New York: 1955.
11. *Химический энциклопедический словарь* / Под ред. Кнунянца И.Л. М.: Советская энциклопедия. 1983. 792 с.;
Chemical Encyclopedical Dictionary. / Ed.I.L. Knunyants. M.: Sovetskaya Entsiklopediya. 1983. 792 p. (in Russian).
12. Физер Л., Физер М. *Реагенты для органического синтеза*. Т. 5. М.: Мир. 1971. Т. 5. 567 с.;
Fieser L.F., Fieser M. *Reagents for Organic Synthesis*. John Wiley and Sons. New York. 1969. V. 2. P. 581-595.
13. Venanzi L.M. // *J. Chem. Soc.* 1958. V. 2. P. 719-724.
14. Валетова Н.Б., Ильичев И.С., Гришин Д.Ф. // *ЖПХ*. 2010. Т. 83. Вып. 5. С. 843-848;
Valetova N.B., Pichev I.S., Grishin D.F. // *Russ. J. Appl. Chem.* 2010. V. 83. N 5. P. 895-900.
15. Fahey D.R., Mahan J.E. // *J. Am. Chem. Soc.* 1976. V. 98. N 15. P. 4499-4503.
16. Крон Т.Е., Лопатина В.С., Морозова Л.Н., Лебедев С.А., Исаева Л.С., Кравцов Д.Н., Петров Э.С. // *Изв. АН. Сер. хим.* 1989. № 4. С. 782-786;
Kron T.E., Lopatina V.S., Morozova L.N., Lebedev S.A., Isaeva L.S., Kravtsov D.N., Petrov E.S. // *Russian Chemical Bulletin. International Edition*. 1989. V. 38. N 4. P. 703-707.

УДК 677.027.262.2

А.Е. Завадский

ОСОБЕННОСТИ НАДМОЛЕКУЛЯРНОЙ СТРУКТУРЫ ВОЛОКОН ШЕРСТИ

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

Рентгенодифрактометрическое исследование ориентированных волокон шерсти показало ярко выраженную анизотропию кристаллитных областей и отсутствие ориентации аморфной фазы биополимера. Предложено проводить оценку изменения содержания аморфной фазы в волокнах шерсти при различных воздействиях методом сравнения по нормализованной интенсивности когерентной составляющей диффузного гало.

Ключевые слова: волокна шерсти, рентгеноструктурный анализ, анизотропия, кристаллиты, диффузное рассеяние

Шерсть обладает многими ценными свойствами: высокой гигроскопичностью, низкой теплопроводностью, повышенной несминаемостью и износостойкостью. В связи с этим она является

хорошим сырьем для изготовления тканей. Основной шерсти является белковый полимер – кератин, особенности строения которого должны определять характеристики волокон. Необходимо отме-

туть, что данных о структурных параметрах шерсти недостаточно для целенаправленного изменения ее свойств при подготовке. Настоящая работа посвящена рентгенографическому исследованию надмолекулярной структуры суровых волокон тонкой овечьей шерсти.

Рассеяние рентгеновских лучей анализировали на дифрактометре ДРОН-3, используя излучение $\text{CuK}\alpha$, выделенное сбалансированными Ni и Co фильтрами. Съемку осуществляли по схеме "на просвет" в диапазоне углов $2\theta = 5 - 37^\circ$ при одновременном повороте образца и детектора.

Для оценки анизотропии исследуемых образцов шерсти анализировали дифракцию рентгеновских лучей ориентированными волокнами. Для этого применяли специальный держатель [1], устанавливаемый на гониометрической приставке, обеспечивающей возможность регулируемого поворота волокон в вертикальной плоскости. Экваториальное и меридиональное рассеяние исследовали соответственно при вертикальном и горизонтальном расположении волокон, а азимутальную дифракцию – при 45° -ном наклоне оси образца от вертикали.

Интенсивность рассеяния образцами $I_{обр}(2\theta)$ при заданных углах дифракции 2θ определяли с учетом фона и использования дифференциальных фильтров по алгоритмам, приведенным в работе [2]. Фон учитывали отдельной съемкой ячейки.

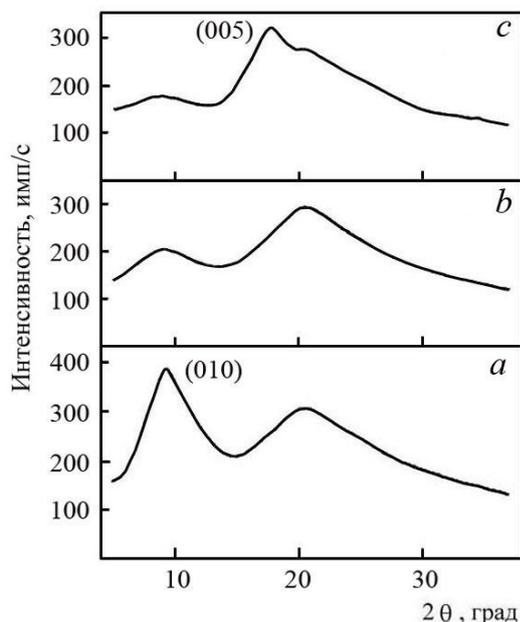


Рис. 1. Кривые экваториального (а), азимутального (b) и меридионального (с) рассеяния рентгеновских лучей волокнами шерсти

Fig. 1. Curves of equatorial (a), azimuthal (b) and meridional (c) scattering of X-rays by wool fibers

Кривые интенсивности экваториального, азимутального и меридионального рассеяния рентгеновских лучей волокнами шерсти, представленные на рис. 1, позволили охарактеризовать положение и вид основных дифракционных рефлексов (табл. 1).

Таблица 1

Характеристики основных дифракционных рефлексов для волокон шерсти

Table 1. Characteristics of basic diffraction reflexes for wool fibers

Положение	2θ , град	Вид	d , нм	L , нм
экватор	9,25	острый	0,955	2,13
меридиан	17,87	острый	0,496	
экватор азимут меридиан	20,6	диффузный	0,431	

Наличие экваториального рефлекса 010 при $2\theta = 9,25^\circ$ (рис. 1a) и меридионального рефлексов 005 при $2\theta = 17,87^\circ$ (рис. 1c) [3] указывает на ярко выраженную анизотропию кристаллитных областей (микрофибрилл) шерсти, что согласуется с литературными данными [4]. Вместе с тем необходимо отметить отсутствие ориентации аморфной фазы биополимера, о чем свидетельствует слабая зависимость интенсивности диффузного гало при $2\theta = 20,6^\circ$ от угла поворота образца. По-видимому, этим обстоятельством обусловлены низкие значения показателей ориентации для волокон шерсти, определяемых методом двойного лучепреломления [5].

По угловому положению основных рефлексов определены межплоскостные расстояния d (табл. 1), расчет которых проводили по формуле

$$d = \lambda / (2 \sin \theta),$$

где λ – длина волны применяемого излучения, нм; θ – угловое положение рефлекса, град.

Для количественной оценки надмолекулярной структуры полимера определяли также поперечные размеры микрофибрилл, используя соотношение [6]

$$L = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где β – полуширина наиболее интенсивного экваториального рефлекса 010, определенная с учетом инструментального фактора, который оценивали по поликристаллическому образцу карбамида.

Поперечный размер микрофибрилл волокон шерсти, представленный в таблице, составляет лишь 2,13 нм, что является косвенным свидетельством низкой степени кристалличности указанного полимера, определяющей физико-химиче-

ские и механические показатели волокон шерсти, и не противоречит литературным данным [7].

Анализ степени кристалличности рентгенографическим методом требует устранения или учета анизотропии препаратов. В связи с этим образцы готовили также в виде таблеток, спрессованных в специальной форме из измельченных волокон при давлении от 2 до 400 МПа, которые помещали в плоскую ячейку.

Рентгенодифрактограмма, представленная на рис. 2, свидетельствует о том, что для измельченных волокон шерсти относительная интенсивность рефлекса 010 существенно снижается, а рефлекс при $2\theta = 17,87^\circ$ практически не проявляется. Основной вклад в рассеяние рентгеновских лучей биополимером вносят аморфные области, характеризующиеся диффузным гало с максимумом при $2\theta = 20,6^\circ$. Указанное обстоятельство также свидетельствует о низкой степени кристалличности волокон шерсти.

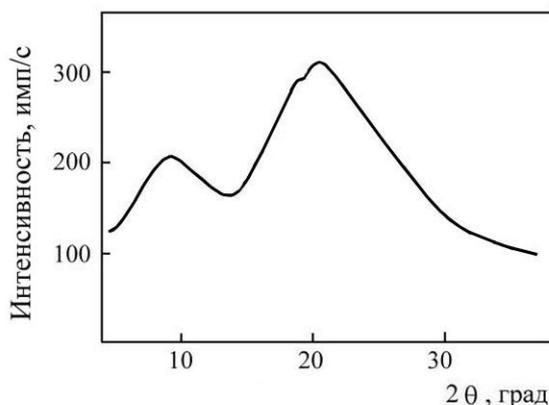


Рис. 2. Рентгенодифрактограмма измельченных волокон шерсти
Fig. 2. X-ray pattern of crushed wool fibers

При анализе волокон трудно обеспечить сферическую симметрию рассеяния вследствие анизотропии фрагментов волокон. Специфика углового распределения интенсивности рассеяния кристаллитами и аморфной фазой, а также отсутствие объективных данных о нормализованной величине симметричного рассеяния для шерсти, затрудняют определение абсолютной степени кристалличности волокон.

Для получения количественных данных проводили операцию нормализации интенсивности дифракции с использованием внешнего стандарта и учетом массы препарата на первичном пучке [8]

Анализ нормализованных значений интенсивности дифракции $I_{обр}^n(21^\circ)$ для волокон шерсти, спрессованных при давлении от 2 до 400 МПа (табл. 2), позволил установить, что анизотропия

образцов не влияет на интенсивность максимума диффузного гало. С целью исключения возможного влияния меридионального рефлекса на характер диффузного гало определение интенсивности при этом осуществляли под углом $2\theta = 21,0^\circ$.

Таблица 2

Влияние условий прессования волокон шерсти на нормализованную интенсивность диффузного гало
Table 2. Influence of conditions of pressing wool fibers on the normalized intensity of diffuse halo

Давление, МПа	$I_{обр}^n(21^\circ)$, имп/с
2	398
50	395
100	399
200	398
400	395

Полученные данные свидетельствуют о том, что оценку изменения содержания аморфной фазы k в волокнах шерсти при каких-либо воздействиях можно проводить методом сравнения [9] по нормализованной интенсивности когерентной составляющей диффузного рассеяния для обработанного и исходного образцов

$$k = \frac{I_{ког,х}^n(21^\circ)}{I_{ког,исх}^n(21^\circ)},$$

где $I_{ког,х}^n(21^\circ)$ и $I_{ког,исх}^n(21^\circ)$ – нормализованная интенсивность когерентного рассеяния при $2\theta = 21^\circ$ соответственно для обработанных и исходных волокон шерсти.

Когерентная составляющая рассеяния определяется на основании нормализованных значений экспериментальной интенсивности $I_{обр}^n(21^\circ)$ и некогерентной составляющей $I_{нек}^n(21^\circ)$ по следующей формуле

$$I_{ког}^n(21^\circ) = I_{обр}^n(21^\circ) - I_{нек}^n(21^\circ).$$

Нормализованные значения интенсивности некогерентного рассеяния можно определить по данным для карбамида [2] с учетом различий химического состава и массового коэффициента поглощения для модельного соединения и кератина шерсти.

Разработанный комплекс экспериментальных и расчетных процедур может быть использован для объективного контроля изменений надмолекулярной структуры волокон шерсти при различных вариантах обработки, когда существует опасность разрушения ценного биополимера, и обоснования оптимальных технологических режимов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Завадский А.Е.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 3. С. 90-92;
Zavadskiy A.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 3. P. 90-92 (in Russian).
2. **Завадский А.Е.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 1. С. 46-49;
Zavadskiy A.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.. 2003. V. 46. N. 1. P. 46-49 (in Russian).
3. **Biniaś D., Wlochowicz A., Biniaś W.** // Fibres&Textiles in East. Eur. 2004. V. 12. N 2(46). P. 58-62.
4. **Arai K., Negishi M.** // J. Polym. Sci. Part A-1: Polym. Chem. 1971. V. 9. N 7. P. 1865-1877.
5. **Freddi G., Tsukada M., Shiozaki H.** // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 71. N 10. P. 1573-1579.
6. **Мартынов М.А., Вылегжанина К.А.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 96 с.;
Martynov M.A., Vylegzhanina K.A. X-ray analysis of polymers. L.: Khimiya. 1972. 96 p. (in Russian).
7. **Cao J., Billows C.A.** // Polym. Intern. 1999. V. 48. N 10. P. 1027-1033.
8. **Завадский А.Е.** // Химические волокна. 2004. № 6. С. 28-32;
Zavadskiy A.E. // Khimicheskie volokna. 2004. N 6. P. 28-32 (in Russian).
9. **Вундерлих Б.** Физика макромолекул. Т. 1. М.: Мир. 1976. 624 с.;
Wunderlich B. Physics of macro molecules. V. 1. M.: Mir. 1976. 624 p. (in Russian).

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

УДК 547.792

А.А. Ржевский, Е.М. Алов, Н.П. Герасимова, Е.В. Жихарев, Е.А. Зайчикова, Г.А. Плотников

СИНТЕЗ НОВЫХ S- И N- ПРОИЗВОДНЫХ 5-(4-МЕТИЛФЕНИЛ)-2,4-ДИГИДРО-3H-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ТИОНА

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

Изучены реакции 5-(4-метилфенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-тиона с различными моноэлектрофилами и выбраны лучшие условия их проведения. На основе доступных реагентов синтезирован ряд новых производных 1,2,4-триазолтионов.

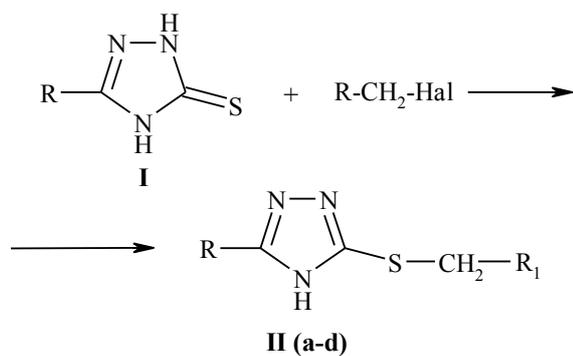
Ключевые слова: 1,2,4-триазол-3-тион, S-алкилирование, N-ацетилирование, реакция Манниха

Разработка методов получения новых производных 1,2,4-триазолтионов является актуальной задачей, так как эти соединения обладают широким спектром физиологической активности: анальгетической, сосудорасширяющей, противоопухолевой, бактерицидной, оказывают успокаивающее действие [1 - 3]. Эти соединения используются как высокоэффективные добавки к фотоматериалам [4], ингибиторы коррозии цветных металлов и сплавов на их основе [5]. Они обладают фунгицидными, инсектицидными и гербицидными свойствами [6, 7].

Ранее нами был разработан удобный метод синтеза 5-замещенных-1,2,4-триазол-3-тионов циклодегидратацией тиосемикарбазидов в щелочной среде [8]. Данная работа является продолжением

исследований [9], направленных на получение новых производных 1,2,4-триазолтионов с потенциальными практически полезными свойствами.

Как известно, в молекуле 1,2,4-триазол-3-тионов в зависимости от природы атакующего реагента и условий реакции в роли нуклеофильного центра могут выступать как экзоциклический атом серы, так и эндоциклические атомы азота. Выбрав в качестве модельного соединения 5-(4-метилфенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-тион **I**, мы исследовали его реакции с моноэлектрофилами типа Hal-CH₂-R (бромистым аллилом, хлористым бензилом, метиловым эфиром монохлоруксусной кислоты) и методами ЯМР ¹H и ИК спектроскопии показали, что при этом образуются только продукты S-алкилирования (схема 1).



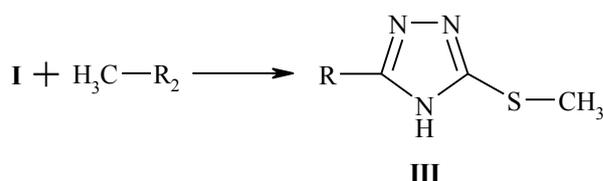
R = 4-CH₃C₆H₄;
 Hal = Br: R₁ = CH=CH₂ (a);
 Hal = Cl: R₁ = CH₂C₆H₅ (b);
 Hal = Cl: R₁ = CH₂C(O)OCH₃ (c).

Схема 1
Scheme 1

Первоначально мы проводили эти реакции в среде кипящего этанола при эквимолярном соотношении реагентов в течение 1 - 1,5 ч. В качестве оснований использовали едкий натр, триэтиламин, пиридин. Ряд опытов был проведен в отсутствие оснований. На примере бромистого аллила было показано, что в присутствии едкого натра и триэтиламина S-алкилирование протекает с выходами 91 - 93 % и образующийся продукт не требует дополнительной очистки. При использовании пиридина выход составил 78 %, а в отсутствие основания – 66 %, причем в этих случаях была необходима очистка продукта перекристаллизацией.

В дальнейших опытах мы решили использовать воду как растворитель и едкий натр как основание. Триазолтион **I** растворяли в 5 - 10 %-ном водном растворе едкого натра, затем добавляли эквимолярное количество алкилирующего агента и нагревали реакционную массу до кипения. Было установлено, что для завершения реакции алкилирования достаточно 45 - 60 мин. Целевые продукты **II(a-c)** были получены с выходами 92 % **IIa**, 87 % **IIb**, 72 % **IIc**. Таким образом, реакцию S-алкилирования триазолтионов можно проводить в воде без ущерба для выхода и качества продуктов, сократив время ее проведения.

Для метилирования экзоциклического атома серы в различных азолтионах используют, как правило, йодистый метил. Реакцию проводят в среде метанола, этанола или диоксана при температуре кипения [10 - 12]. Алкилирование триазолтиона **I** йодистым метилом мы осуществляли в кипящем метаноле при эквимолярном соотношении реагентов в присутствии едкого натра в течение 1 ч. Выход продукта S-метилирования **III** составил 92 % (схема 2).

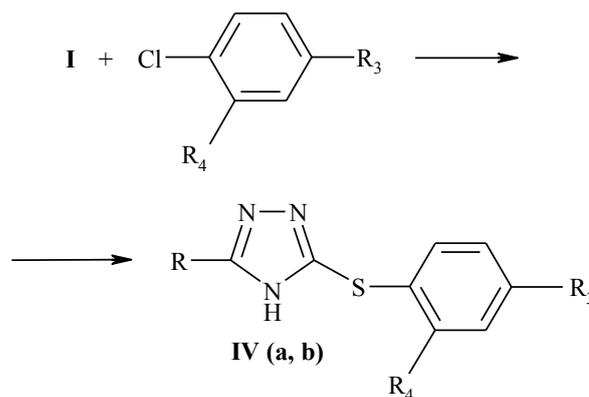


R = 4-CH₃C₆H₄;
 R₂ = I, C₆H₅SO₂O.

Схема 2
Scheme 2

Мы решили использовать в этой реакции вместо йодистого метила более дешевый и удобный реагент – метиловый эфир бензолсульфокислоты, а вместо органических растворителей – воду (аналогично синтезу соединений **II(a-c)**). Выход целевого продукта **III** – 90 %.

Взаимодействие триазолтиона **I** с *n*- и *o*-нитрохлорбензолом также происходит по атому серы (схема 3).



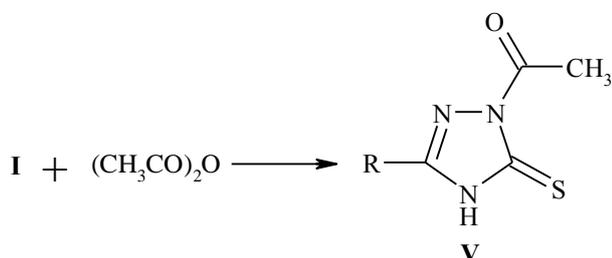
R = 4-CH₃C₆H₄;
 R₃ = NO₂, R₄ = H (a);
 R₃ = H, R₄ = NO₂ (b).

Схема 3
Scheme 3

В работе [13] сообщалось о проведении S-алкилирования 1,2,4-триазол-3-тионов, содержащих в 5-положении H, C₆H₅, 4-Cl-C₆H₄, *o*-нитрохлорбензолом. Реакцию проводили в среде ДМАА в присутствии K₂CO₃ при 80 - 90 °С в течение 26 ч. Целевые продукты получены с выходами 36 - 94 %. Нами было показано, что время реакции можно существенно сократить, если увеличить температуру реакции. Мы проводили реакцию взаимодействия соединения **I** с *o*- и *n*- нитрохлорбензолом в ДМФА в присутствии K₂CO₃ при 120 - 130 °С в течение 7 часов. При этом выходы **IVa** составили 86 %, а **IVb** – 77 %.

В отличие от рассмотренных выше реакций триазолтиона **I**, которые протекают с образованием C-S-производных, ацилирование соедине-

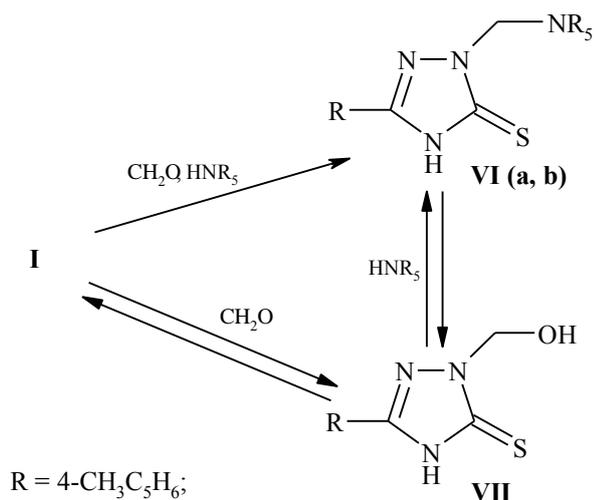
ния **I** уксусным ангидридом и его аминометилирование (реакция Манниха) приводят к C–N-продуктам (схемы 4, 5). Так, при кипячении триазолтиона **I** в уксусном ангидриде в течение 30 мин образуется его N-ацетильное производное **V** с выходом 69 %.



R = 4-CH₃C₆H₄

Схема 4
Scheme 4

Соединение **I** легко вступает в реакцию Манниха (формалин; пиперидин, диэтиламин), давая с хорошим выходом аминометильные производные по атому азота (схема 5).



R = 4-CH₃C₆H₄;

NR₅ = (a); (b).

Схема 5
Scheme 5

Основания Манниха **VIa, b** были также получены из вторичных аминов и оксиметильного производного **VII**, которое образуется при нагревании триазолтиона **I** с формальдегидом с выходом 83 %. Эти реакции, по-видимому, являются обратимыми. Так, при гидролизе соединения **VIa** 10 %-ной уксусной кислотой в течение 15 мин образовался продукт, который по данным ЯМР ¹H, состоит из оксиметильного производного **VII** и исходного триазолтиона **I** в соотношении ~ 3 : 2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР ¹H сняты на приборе Bruker AM – 300 (300 МГц) в ДМСО-d₆ (внутренний стандарт ТМС). ИК спектры сняты на приборе ИК-Фурье «Spectrum RX1» («Perkin Elmer»).

Общая методика синтеза соединений II(a-c). К раствору 5 ммоль соединения **I** и 5 ммоль NaOH в 10 мл этанола или воды добавляли 5 ммоль алкилирующего агента. Реакционную массу кипятили 1 - 1,5 ч (этанол) или 45 - 60 мин (вода) с обратным холодильником. Затем спиртовой раствор выливали в воду. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой и высушивали.

IIa 3-(4-метилфенил)-5-(проп-2-ен-1-илсульфанил)-4H-1,2,4-триазол. T_{пл.} = 109,0 - 111,5 °С. Выход 92 %. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 2.38 (с. 3H, -CH₃), 3.80 (д. 2H, -CH₂-, J = 6.5 Hz), 5.08 (д. 1H, =CH₂, J = 9.9 Hz, 4''a - H) 5.26 (д. 1H, =CH₂, J = 16.8 Hz, 4''b - H), 5.96 (д. д. д. 1H, -CH=, J_{2''3''} = 7.2 Hz, J_{3''4''a} = 9.9 Hz, J_{3''4''b} = 16.8 Hz), 7.28 (д. 2H, J = 7.8 Hz, 3, 5 - H), 7.84 (д. 2H, J = 7.8 Hz, 2, 6-H), 14.24 (уш.с. 1H, -NH-). ИК спектр, ν, см⁻¹ (в ваз. масле): 3141 (NH), 1573 (C=N), 930 (CH=CH₂).

IIb 3-(бензилсульфанил)-5-(4-метилфенил)-4H-1,2,4-триазол. T_{пл.} = 141 - 143 °С (из ацетона). Выход 87 %. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 2.35 (с. 3H, -CH₃), 4.42 (с. 2H, -CH₂-), 7.19 - 7.47 (м. 7H, Ar-H), 7.88 (д. 2H, J = 7.9 Hz, 2, 6-H), 14.34 (уш.с. 1H, -NH-). ИК спектр, ν, см⁻¹ (в ваз. масле): 3134 (NH), 1574 (C=N).

IIc метил{[5-(4-метилфенил)-4H-1,2,4-триазол-3-ил]сульфанил}ацетат. T_{пл.} = 140 - 142 °С (из *изо*-пропанола). Выход 72 %. Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆), δ, м.д.: 2.38 (с. 3H, Ar-CH₃), 3.68 (с. 3H, -CH₃), 4.02 (с. 2H, -CH₂-), 7.28 (д. 2H, J = 7.4 Hz, 3, 5 - H), 7.82 (д. 2H, J = 7.4 Hz, 2, 6 - H), 14.26 (с. 1H, -NH-). ИК спектр, ν, см⁻¹ (в ваз. масле): 3145 (NH), 1574 (C=N).

III 3-(4-метилфенил)-5-(метилсульфанил)-4H-1,2,4-триазол. Метод А. К раствору 5 ммоль соединения **I** и 5 ммоль NaOH в 10 мл метанола добавляли 5 ммоль йодистого метила. Реакционную массу при перемешивании постепенно нагревали до температуры кипения с обратным холодильником и кипятили в течение 1 ч. Затем раствор выливали в воду. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали и перекристаллизовывали из смеси вода : *изо*-пропанол = 3 : 1. Выход 92 %.

Метод Б. К раствору 5 ммоль соединения **I** и 5 ммоль NaOH в 10 мл воды добавляли 5 ммоль метилового эфира бензолсульфокислоты. Реакци-

онную массу кипятили 1 ч с обратным холодильником. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали и перекристаллизовывали из смеси вода : *изо*-пропанол = 3 : 1. Выход 90 %.

$T_{пл.} = 156 - 158$ °С. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.35 (с. 3H, Ar-CH₃), 2.60 (с. 3H, -CH₃), 7.31 (д. 2H, J = 7.8 Hz, 3, 5 - H), 7.85 (д. 2H, J = 7.8 Hz, 2, 6 - H), 14.22 (уш. с. 1H, -NH-). ИК спектр, ν , см⁻¹ (в ваз. масле): 3140 (NH), 1574 (C=N).

Общая методика синтеза соединений IV(a, b). К раствору 5 ммоль реагента (1) в 10 мл ДМФА добавляли 10 ммоль ммоль свежепрокаленного K₂CO₃ и 5 ммоль *n*-нитрохлорбензола или *o*-нитрохлорбензола. Реакционную массу перемешивали 7 ч при 120 - 130 °С. Затем охлаждали и выливали в 40 мл ледяной воды. Перемешивали в течение 2 ч и оставляли на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали и перекристаллизовывали из ацетона.

IVa 3-(4-Метилфенил)-5-[(4-нитрофенил)сульфанил]-4*H*-1,2,4-триазол. $T_{пл.} = 230,0 - 231,5$ °С. Выход 86 %. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.40 (с. 3H, -CH₃), 7.33 (д. 2H, J = 8.1 Hz, 3, 5 - H), 7.56 (д. 2H, J = 8.1 Hz, 2', 6' - H), 7.90 (д. 2H, J = 8.1 Hz, 2, 6 - H), 8.16 (д. 2H, J = 8.1 Hz, 3', 5' - H), 14.83 (уш.с. 1H, -NH-). ИК спектр, ν , см⁻¹ (в ваз. масле): 3130 (NH), 1503, 1342 (NO₂).

IVb 3-(2-Нитро-фенилсульфанил)-5-*p*-толил-4*H*-[1,2,4]триазол. $T_{пл.} = 188 - 190$ °С. Выход 77 %. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.37 (с. 3H, -CH₃), 7.16 (д. 1H, J = 7.9 Hz, 5' - H), 7.36 (д. 2H, J = 8.1 Hz, 3, 5 - H), 7.47 (т. 1H, J = 7.2 Hz, 3' - H), 7.64 (т. 1H, J = 7.2 Hz, 4' - H), 7.92 (д. 2H, J = 8.1 Hz, 2, 6 - H), 8.27 (д. 1H, J = 8.2 Hz, 2' - H), -NH- в обмене с водой. ИК спектр, ν , см⁻¹ (в ваз. масле): 3149 (NH), 1513, 1343 (NO₂).

V 3-(4-Метилфенил)-5-[(2-нитрофенил)сульфанил]-4*H*-1,2,4-триазол. Раствор 5 ммоль соединения **I** в 10 мл уксусного ангидрида кипятили 30 мин с обратным холодильником. Затем раствор выливали в воду и оставляли на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали и перекристаллизовывали из диоксана. $T_{пл.} = 201 - 203$ °С. Выход 69 %. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.39 (с. 3H, Ar-CH₃), 2.68 (с. 3H, CH₃), 7.28 (д. 2H, J = 7.9 Hz, 3, 5 - H), 7.86 (д. 2H, J = 7.9 Hz, 2, 6 - H), 14.19 (с. 1H, -NH-). ИК спектр, ν , см⁻¹ (в ваз. масле): 3146 (NH), 1719 (C=O), 1244 (C=S).

Общая методика синтеза соединений VI (a, b). К раствору 5 ммоль реагента (**1**) и 6 ммоль пиперидина или диэтиламина в 15 мл этанола при 20 °С прибавляли по каплям 8 ммоль формалина и

кипятили 10 мин с обратным холодильником. Затем часть растворителя отгоняли и оставляли на ночь. Образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали и перекристаллизовывали из *изо*-пропанола.

VIa 5-(4-Метилфенил)-2-(пиперидин-1-илметил)-2,4-дигидро-3*H*-1,2,4-триазол-3-тион. $T_{пл.} = 208 - 209$ °С. Выход 76 %. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.35 (с. 2H, -CH₂-), 1.52 (с. 4H, -CH₂-), 2.38 (с. 3H, -CH₃), 2.70 (с. 4H, -CH₂-), 4.96 (с. 2H, -CH₂-), 7.29 (д. 2H, J = 7.8 Hz, 3, 5-H), 7.81 (д. 2H, J = 7.8 Hz, 2, 6-H), 13.81 (уш. с. 1H, -NH-). ИК спектр, ν , см⁻¹ (в ваз. масле): 3152 (NH), 1275 (C=S).

VIb 2-[(Диэтиламино)метил]-5-(4-метилфенил)-2,4-дигидро-3*H*-1,2,4-триазол-3-тион. $T_{пл.} = 165 - 167$ °С. Выход 74 %. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 1.10 (т. 6H, -CH₃, J = 7,0 Hz, 3', 5' - H), 2.37 (с. 3H, -CH₃), 2.75 (к. 4H, -CH₂-, J = 7,8 Hz, J = 7,8 Hz, 2', 4' - H), 5.05 (с. 2H, -CH₂-), 7.28 (д. 2H, J = 8,0 Hz, 3, 5 - H), 7.80 (д. 2H, J = 8,0 Hz, 2, 6 - H), 13.55 (уш. с. 1H, -NH-). ИК спектр, ν , см⁻¹ (в ваз. масле): 3150 (NH), 1261 (C=S).

VII 2-(Гидроксиметил)-5-(4-метилфенил)-2,4-дигидро-3*H*-1,2,4-триазол-3-тион. Раствор 5 ммоль соединения **I** в 15 мл формалина кипятили 3 ч с обратным холодильником. Затем раствор охлаждали, образовавшийся осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали и перекристаллизовывали из *изо*-пропанола. $T_{пл.} = 223,5 - 226,5$ °С. Выход 83 %. Спектр ЯМР 1H (ДМСО- d_6), δ , м.д.: 2.38 (с. 3H, -CH₃), 5.40 (д. 2H, -CH₂-, J = 7.3 Hz, 1' - H), 6.75 (т. 1H, J = 6.3 Hz, -OH, 3' - H), 7.31 (д. 2H, J = 8.1 Hz, 3, 5 - H), 7.82 (д. 2H, J = 8.1 Hz, 2, 6 - H), 13.80 (с. 1H, -NH-). ИК спектр, ν , см⁻¹ (в ваз. масле): 3354 (OH), 1241 (C=S).

ЛИТЕРАТУРА

1. Мазур И.А., Беленичев И.Ф., Колесник Ю.М. Патент РФ № 2370492.2008; Mazur I.A., Belenichev I.F., Kolesnik Yu.M. RF patent N 2370492.2008 (in Russian).
2. Кныш Е.Г., Трубочанин Н.И. Патент РФ № 2144534. 2000; Knysh E.G., Trubchanin N.I. RF patent. N 2144534. 2000 (in Russian).
3. Demirayak S., Zitouni C., Chevallet P., Erol K., Kilio F.C. // Farmaco. 1993. V. 48. P. 707.
4. Ishizaka Tatsuya, Kawamoto Hiroyuki, Yagihara Morio. Jpn. Pat. № 07175157. 1995.
5. Fukumura Kazunori, Fukumura Ioshihito. Jpn. Pat. N 0925587. 1997.
6. Гросжан-курнуае Мари-Клер, Гуо Жан-Мари. Патент РФ № 2362302.2009; Groszhan curnuae Mari-Kler, Guo Zhan-Mari. RF patent N 2362302.2009 (in Russian).
7. Jankulovska M., Šoptrajanova L., Spirevska I. // Maced. J. Chem. Chem. Eng. 2010. V. 29. N 1. P. 43.

8. Головлева С.М., Москвичев Ю. А., Алов Е.М., Кобылинский Д. Б., Ермолаева В.В. // ХГС. 2001. Вып. 9. С. 1201;
Golovleva S.M., Moskvichev Yu.A., Alov E.M., Kobylinskiy D.B., Ermolaeva V.V. // Khim. Heterocyclic. Soed. 2001. N 9. P. 1201 (in Russian).
9. Ржевский А.А., Власов А.С., Алов Е.М., Герасимова Н.П., Козлова О.С., Данилова А.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 107;
Rzhevskiy A. A., Vlasov A. S., Alov E. M., Gerasimova N.P., Kozlova O.S., Danilova A.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 9. P. 107 (in Russian).
10. Foks H., Czarnocka-Janowicz A., Rudnicka W., Trzeciak H. // Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem. 2000. V. 164. N 1. P. 67.
11. Мякушкене Г., Вайнилавичюс П. // ХГС. 2007. Вып. 7. С. 1088;
Myakushkene G., Vaiynilavichyus P. // Khim. Heterocyclic. Soed. 2007. N 7. P. 1088 (in Russian).
12. Hayam H. Sayed, Eman M. H. Morsy, Eman M. Flefel. // Synth. Commun. 2010. V. 40. N 9. P. 1360.
13. Choong Eui Song, Ji-Sook Kim // Heterocycles. 1999. V. 51. N 1. P. 161.

Кафедра химической технологии органических веществ

УДК 547.239.2

С.В. Байков, Е.Р. Кофанов, В.В. Соснина, М.В. Карунная, Г.Г. Красовская, А.С. Данилова

ОКИСЛЕНИЕ 3-АРИЛ-5-МЕТИЛ-1,2,4-ОКСАДИАЗОЛОВ

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: chemist-baka@yandex.ru

Рассмотрено окисление 3-арил-5-метил-1,2,4-оксадиазолов. Продуктами реакции являются ароматические карбоновые кислоты и 3-арил-1,2,4-оксадиазол-5(4H)-оны. Метильная группа в 5-положении 1,2,4-оксадиазольного цикла устойчива к действию окислителей различной природы.

Ключевые слова: 1,2,4-оксадиазол-5-карбоновая кислота, 5-метил-1,2,4-оксадиазол, окисление

Процессы окисления играют важную роль в жизнедеятельности человека и животных, поэтому при разработке лекарственных средств необходимо учитывать окислительно-восстановительные свойства фармакофоров. При этом в 5-положении некоторых биологически важных 1,2,4-оксадиазолов находятся какие-либо алкильные заместители: метил (Фасиплон, Таниплон) [1], этил (Либексин, Проксазол) [2], циклопропил (Панадиплон, U-90042) [3-4], изопропил (FG-8205) [5], циклогексил (PSN-375963) [6], которые теоретически могут участвовать в окислительных процессах.

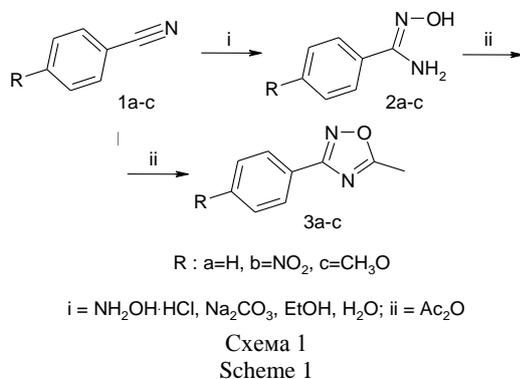
Однако в литературе имеется очень мало информации по влиянию окислительных систем на 1,2,4-оксадиазольный цикл и его 3,5-дизамещенные производные. В обзоре [7] сообщается об окислении 4,5-дигидро-1,2,4-оксадиазолов *N*-хлорсукцинимидом, оксидом марганца (IV) и концентрированной азотной кислотой в хлористом метиле, приводящем к соответствующим 1,2,4-окса-

диазолам. Также имеются данные по озонолу и селективному окислению винильных, гидроксильных и карбонильных групп, связанных с ароматическим кольцом [8-11].

С другой стороны, 1,2,4-оксадиазол-5-карбоновые кислоты и их производные являются не менее востребованными в медицинской химии. В работе [12] описан синтез и биологические испытания серии 1,2,4-оксадиазол-5-карбамидов – селективных ингибиторов киназы гликоген синтазы 3 (GSK-3), ключевого регулятора, как дифференциации, так и пролиферации клеток.

Ключевыми соединениями в данном случае являются алкил-1,2,4-оксадиазол-5-карбоксилаты, которые обычно получают взаимодействием амидоксимов с хлорангидридом моноэфира щавелевой кислоты. Они служат прекурсорами в синтезе как самих 1,2,4-оксадиазолкарбоновых кислот, так и других их производных [12-14]. Примеры получения карбоновых кислот окислением 5-алкил-1,2,4-оксадиазолов в литературе отсутствуют.

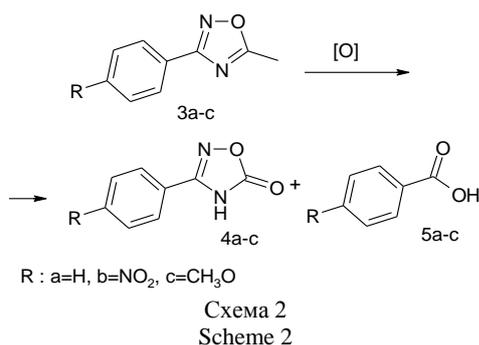
В связи с этим в нашей работе мы преследовали две задачи. Во-первых, изучить действие окислительных систем различной природы на соединения, содержащие 1,2,4-оксадиазольный фрагмент и, во-вторых, разработать методику синтеза 1,2,4-оксадиазол-5-карбоновых кислот окислением соответствующих 5-алкил-1,2,4-оксадиазолов.



На первом этапе было изучено окисление 5-метил-1,2,4-оксадиазолов 3a-c, которые синтезировали из соответствующих нитрилов 1a-c (схема 1).

Сначала в качестве окислительной системы был выбран бихромат калия в присутствии кислоты. По окончании реакции были выделены исключительно 5-метил-1,2,4-оксадиазолы 3a-c.

Поэтому далее использовали более сильный окислитель – перманганат калия. Реакцию проводили в воде при разных значениях pH, водном пиридине и в гетерофазной системе бензол-вода с применением катализатора межфазного переноса. Однако ни один из данных способов не позволил получить целевую кислоту.



При проведении реакции в воде образовывалась смесь ароматической кислоты (5a-c) и соответствующего 3-арил-1,2,4-оксадиазол-5(4H)-она (4a-c). По данным хромато-масс-спектрометрии мажорными были соединения 5b и 4a. Соединение 3c в данных условиях в реакцию не вступало. Конверсия исходных соединений не

превышала 20 %, что, по-видимому, связано как с их плохой растворимостью в воде, так и малой реакционной способностью.

Таблица
Результаты окисления перманганатом калия
Table. The results of oxidation with the potassium permanganate

Условия	R	T, °C	Время, ч	Состав продуктов реакции
Вода	H	100	10	3 (85 %), 4+5 (15 %)
	NO ₂	100	10	3 (90 %), 4+5 (10 %)
	OCH ₃	100	10	3 (100 %)
Вода, KOH	H	100	10	3 (70%), 4+5 (30 %)
	NO ₂	100	10	3 (50 %), 4+5 (50 %)
	OCH ₃	100	10	3 (70%), 4+5 (30 %)
Пиридин, вода	H	100	10	3 (100 %)
	NO ₂	100	10	3 (90 %) 4+5 (10 %)
	OCH ₃	100	10	3 (100%)
Бензол, вода, ТЭБА	H	80	10	3 (100%)
	NO ₂	80	10	3 (100%)
	OCH ₃	80	10	3 (100%)

При окислении перманганатом калия в водном растворе гидроксида калия также образовывалась смесь соединений 4a-c и 5a-c, при этом главным продуктом окисления метоксипроизводного 3c был 1,2,4-оксадиазол-5(4H)-он (4c). Для соединений 3a-b мажорными продуктами остались кислота 5b и 1,2,4-оксадиазол 4a. Конверсия повысилась до 50 %.

В водном пиридине в реакцию окисления вступало только соединение 3b с преимущественным образованием кислоты 5b, однако конверсия составила всего 10 %.

Поскольку образование побочных продуктов и малая конверсия субстрата, возможно, были связаны с плохой растворимостью исходного 1,2,4-оксадиазола в воде и с процессами гидролиза, то реакцию было решено проводить в органическом растворителе – бензоле, а для экстракции ионов перманганата был использован тетраэтиламмоний бромид (ТЭБА). Тем не менее, были выделены только исходные 1,2,4-оксадиазолы 3a-c.

Другим распространенным методом окисления является каталитическое окисление кислотом в среде полярного растворителя. В качестве каталитической системы использовали смесь ацетата кобальта (II) и бромида натрия с добавкой ацетата марганца (II), как промотора. Метильная группа оказалась устойчивой к действию данного окислителя, и анализ реакционной смеси через 10 часов показал наличие только исходных соединений 3a-c.

Для подтверждения образования 1,2,4-оксадиазол-5(4H)-онов в ходе окисления был проведен их встречный синтез взаимодействием ами-

доксимов 2а-с с хлорэтилформиатом в пиридине с последующим метилированием diaзометаном. По литературным данным 1,2,4-оксадиазол-5(4H)-оны взаимодействуют с diaзометаном с образованием *O*- и *N*-метилпроизводных [15]. Полученные таким образом масс-спектры совпадают с масс-спектрами продуктов окисления.



R : a=H, b=NO₂, c=CH₃O

Схема 3
Scheme 3

Основываясь на полученных данных, можно сделать вывод, что прямое окисление 5-метил-1,2,4-оксадиазолов не подходит для получения карбоновых кислот. Однако значительная устойчивость 5-метил-1,2,4-оксадиазолов к действию окислителей расширяет область их применения как защитной группы. Ранее были описаны примеры использования 1,2,4-оксадиазольной защиты в синтезе амидинов [16].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Амидоксими 2а-с получали по методике [17].

Амидоксим бензойной кислоты (2а). Выход 63 %. ИК-спектроскопия (см⁻¹): 1657 (ν_{C=N}), 1601 (ν_{CAr}), 3354 (ν_{NH2}), 3172 (ν_{OH}). ¹H ЯМР (δ, м.д.; J, Гц): 5,68 (2H, c); 7,3-7,4 (3H, м); 7,68 (2H, м); 9,59 (1H, c).

Амидоксим 4-нитробензойной кислоты (2b). Выход 68 %. ИК-спектроскопия (см⁻¹): 1661 (ν_{C=N}), 1515 (ν_{NO2}), 1601 (ν_{CAr}), 3358 (ν_{NH2}), 3177 (ν_{OH}). ¹H ЯМР (δ, м.д.; J, Гц): 5,94 (2H, c); 7,95 (2H, д, J = 8,5); 8,2 (2H, д, J = 8,5); 10,07 (1H, c).

Амидоксим 4-метоксибензойной кислоты (2с). Выход 48 %. ИК-спектроскопия (см⁻¹): 1663 (ν_{C=N}), 1598 (ν_{CAr}), 3361 (ν_{NH2}), 3179 (ν_{OH}), 1265 (ν_{O-CH3}). ¹H ЯМР спектроскопия (δ, м.д.; J, Гц): 3,77 (3H, c); 5,70 (2H, c); 6,93 (2H, д, J = 8,5); 7,61 (2H, д, J = 8,5); 9,44 (1H, c).

3-Арил-5-метил-1,2,4-оксадиазолы 3а-с получали по методике [18].

3-Фенил-5-метил-1,2,4-оксадиазол (3а). Выход 84 %. ИК-спектроскопия (см⁻¹): 1564 (ν_{C=N}), 1590 (ν_{CAr}). ¹H ЯМР (δ, м.д.; J, Гц): 2,65 (3H, c); 7,52-7,58 (3H, м); 7,96-8,01 (2H, м). Масс-спектрометрия: (m/z; I_{отн}, %): 160 (M⁺, 89), 119 (100), 103 (11), 91 (86), 89 (12), 77 (23), 76 (18), 64 (43), 63 (29), 51 (25).

3-(4-Нитрофенил)-5-метил-1,2,4-оксадиазол (3b). Выход 95 %. ИК-спектроскопия (см⁻¹): 1292 (ν_{C-O}), 1529 (ν_{NO2}), 1584 (ν_{CAr}). ¹H ЯМР спектроскопия (δ, м.д.; J, Гц): 2,65 (3H, c); 8,22 (2H, д, J = 9); 8,37 (2H, д, J = 9). Масс-спектрометрия (m/z; I_{отн}, %): 205 (M⁺, 100), 175 (36), 164 (79), 159 (8), 147 (10), 134 (48), 117 (15), 106 (39), 90 (19), 88 (48), 87 (8), 76(19), 75 (17), 62 (21), 51 (16).

3-(4-Метокси-фенил)-5-метил-1,2,4-оксадиазол. Выход 89 %. ИК-спектроскопия (см⁻¹): 1574 (ν_{CAr}), 1265 (ν_{O-CH3}). ¹H ЯМР спектроскопия (δ, м.д.; J, Гц): 2,6 (3H, c); 3,8 (3H, c); 7,08 (2H, д, J = 8,8); 7,92(2H, д, J = 8,9). Масс-спектрометрия (m/z; I_{отн}, %): 190 (M⁺, 100), 149 (87), 134 (24), 133 (23), 119 (8), 106 (56), 103 (7), 91 (14), 90 (9), 78 (18), 76 (18), 63 (14), 50 (12).

Общая методика окисления 3-арил-5-метил-1,2,4-оксадиазолов бихроматом калия. В круглодонной колбе, снабженной обратным водяным холодильником, растворяли 2 г (0,0125 моль) 3-фенил-5-метил-1,2,4-оксадиазола в 10 см³ ледяной уксусной кислоты, затем добавляли 11 г (0,0375 моль) бихромата калия и по частям 10 см³ концентрированной серной кислоты. Реакцию проводили при температуре 100°C при перемешивании в течение 5 ч. Реакционную смесь выливали на лед, выпавший осадок фильтровали под вакуумом, промывали водой, сушили.

Общая методика окисления 3-арил-5-метил-1,2,4-оксадиазолов перманганатом калия в пиридине. В круглодонной колбе, снабженной обратным водяным холодильником, растворяли 2 г (0,0125 моль) 3-фенил-5-метил-1,2,4-оксадиазола в 20 см³ водного раствора пиридина (3:1), затем порциями до исчезновения фиолетовой окраски добавляли 7,9 г (0,05 моль) перманганата калия. Реакцию проводили при 100°C при перемешивании в течение 10 ч.

Общая методика окисления 3-арил-5-метил-1,2,4-оксадиазолов перманганатом калия в воде. В круглодонной колбе, снабженной обратным водяным холодильником, смешивали 2 г (0,0125 моль) 3-фенил-5-метил-1,2,4-оксадиазола с 20 см³ воды, затем порциями до исчезновения фиолетовой окраски добавляли 7,9 г (0,05 моль) перманганата калия. Реакцию проводили при 100°C при перемешивании в течение 10 ч.

Общая методика окисления 3-арил-5-метил-1,2,4-оксадиазолов перманганатом калия в растворе щелочи. В круглодонной колбе, снабженной обратным водяным холодильником, смешивали 2 г (0,0125 моль) 3-фенил-5-метил-1,2,4-оксадиазола с раствором 1 г (0,019 моль) гидроксида калия в 20 см³ воды, затем порциями до исчезновения фиолетовой окраски добавляли

7,9 г (0,05 моль) перманганата калия. Реакцию проводили при 100°C при перемешивании в течение 10 ч.

Общая методика окисления 3-арил-5-метил-1,2,4-оксадиазолов в системе бензол – вода. В круглодонной колбе, снабженной обратным водяным холодильником, растворяли 2 г (0,0125 моль) 3-фенил-5-метил-1,2,4-оксадиазола в 25 см³ бензола, прибавляли 10 см³ воды и 11 г (0,05 моль) ТЭАБ, затем раствор нагревали до 70°C и порциями до исчезновения фиолетовой окраски добавляли 7,9 г (0,05 моль) перманганата калия. Реакцию проводили при 70°C при перемешивании в течение 10 ч.

Общая методика выделения продуктов окисления перманганатом калия. Образовавшуюся после окисления темную суспензию фильтровали, промывали водой. Фильтрат упаривали до 50 см³ и подкисляли хлороводородной кислотой. Выпавший белый осадок фильтровали под вакуумом. Фильтрат и оксид марганца (IV) обрабатывали 50 см³ этилацетата. Растворитель отгоняли при пониженном давлении.

Методика анализа продуктов окисления перманганатом калия. В 5 см³ хлористого метилена растворяли навеску 0,01 г смеси продуктов окисления. Через полученный раствор пропускали ток диазометана. Реакцию вели до появления желтой окраски, затем отгоняли хлористый метилен. Остаток анализировали методом хроматомасс-спектрометрии. Типичная газовая хроматограмма продуктов окисления содержала сигнал, отвечающий метиловому эфиру карбоновой кислоты и набор сигналов, отвечающих метилпроизводным.

4-Метил-3-фенил-1,2,4-оксадиазол-5(4H)-он (m/z; I_{отн}, %): 176 (M⁺, 100), 131 (55), 119 (52), 103 (41), 91 (45), 77 (42), 64 (19), 51 (28).

5-Метокси-3-фенил-1,2,4-оксадиазол (m/z; I_{отн}, %): 176 (M⁺, 86), 131 (10), 119 (100), 103 (15), 91 (45), 77 (38), 64 (24), 51 (25).

4-Метил-3-(4-нитрофенил)-1,2,4-оксадиазол-5(4H)-он (m/z; I_{отн}, %): 221 (M⁺, 100), 191 (30), 175 (20), 163 (29), 134 (17), 116 (15), 106 (25), 102 (30), 90 (30), 88 (22), 76 (29), 75 (34), 63 (24), 59 (31), 50 (29).

5-Метокси-3-(4-нитрофенил)-1,2,4-оксадиазол (m/z; I_{отн}, %): 221 (M⁺, 100), 164 (81), 134 (42), 117 (22), 106 (35), 102 (20), 90 (31), 88 (38), 150 (100), 104 (38), 76 (45), 50 (43).

4-Метил-3-(4-метоксифенил)-1,2,4-оксадиазол-5(4H)-он (m/z; I_{отн}, %): 206 (M⁺, 100), 161 (10), 146 (16), 133 (24), 119 (20), 103 (21), 92 (21), 90 (20), 77 (18), 63 (18).

5-Метокси-3-(4-метоксифенил)-1,2,4-оксадиазол (m/z; I_{отн}, %): 206 (M⁺, 100), 133 (25), 119 (21), 103 (24), 149 (100).

Метилловый эфир 4-нитробензойной кислоты (m/z; I_{отн}, %): 181 (M⁺, 32), 164 (29), 150 (100), 135 (10), 120 (25), 104 (38), 92 (29), 76 (33), 50 (30).

Метилловый эфир 4-метоксибензойной кислоты (m/z; I_{отн}, %): 166 (M⁺, 58), 135 (100), 107 (41), 92 (25), 77 (35), 64 (17), 63 (18), 50 (9).

Общая методика окисления 3-арил-5-метил-1,2,4-оксадиазолов кислородом в растворе уксусной кислоты. В четырехгорлую колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром, загружали 2,17 г (0,013 моль) 5-метил-3-(4-метилфенил)-1,2,4-оксадиазола, 47 см³ ледяной уксусной кислоты, 0,311 г (1,3 ммоль) ацетата кобальта, 0,031 г (0,13 ммоль) ацетата марганца, 0,129 г (1,3 ммоль) бромида натрия. Смесь нагревали до температуры 95°C и при перемешивании подавали кислород. Через 2 ч отбирали пробу, обрабатывали диазометаном и анализировали методом хроматомасс-спектрометрии.

3-Арил-1,2,4-оксадиазол-5(4H)-оны 4a-с получали по методике [16].

3-Фенил-1,2,4-оксадиазол-5(4H)-он (4a). Выход 72 %. ИК-спекроскопия (см⁻¹): 1767 (ν_{C=O}), 1564 (ν_{C=N}), 1590 (ν_{C-AT}). ¹H ЯМР спектроскопия (δ, м.д.; J, Гц): 7,5-7,64 (3H, м уш.); 7,81 (2H, д, J = 9); 12,8-13,1 (1H, с).

3-(4-Нитрофенил)-1,2,4-оксадиазол-5(4H)-он (4b). Выход 87 %. ИК-спектрскопия (см⁻¹): 1808 (ν_{C=O}), 1733 (ν_{C=O}), 1292 (ν_{C-O}), 1534 (ν_{NO2}), 1573 (ν_{C-AT}). ¹H ЯМР спектроскопия (δ, м.д.; J, Гц): 8,08 (2H, д, J = 8,5); 8,4 (2H, д, J = 8,5); 12,5-13,5 (1H, м уш.).

3-(4-Метокси-фенил)-1,2,4-оксадиазол-5(4H)-он. Выход 81 %. ИК-спектрскопия (см⁻¹): 1806 (ν_{C=O}), 1770 (ν_{C=O}), 1725 (ν_{C=O}), 1614 (ν_{C-AT}), 12659 (ν_{O-CH3}). ¹H ЯМР спектроскопия (δ, м.д.; J, Гц): 3,84 (3H, с); 7,07 (2H, д, J = 8,2); 7,74 (2H, д, J = 8,5); 12,5-13,1 (1H, с уш.).

Инфракрасные спектры соединений записывали на приборе в масле между пластинками из бромистого калия.

Спектры ¹H ЯМР записывали на приборе Bruker MSL 300. Образец готовили в виде раствора в дейтерированном диметилсульфоксиде (стандарт тетраметилсилан).

Спектры электронного удара записывали на приборе GC/MS Perkin-Elmer «Clarus 500». Масс-спектрометр – квадрупольный, энергия ионизации 70 эВ, температура источника ионизации 180 °C, частота сканирования – 5 сканов/с, диапазон масс 30-500 г/моль. Настройка масс-спектрометра проводилась по перфтортрибутиламину. Колонка газового хроматографа – капиллярная

Elite 5MS, длина 30 м, диаметр 0,25 мм, толщина фазы 0,25 мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tully W.R., Gardner C.R., Gillespie R.J., Westwood R. // J. Med. Chem. 1991. V. 34. N. 7. P. 2060-2067.
2. Lednicer D. Strategies for organic drugs synthesis and design. New Jersey: John Wiley & sons inc. 2009. 682 p.
3. Tang A. H., Franklin S.R., Himes C.S., Ho P.M. // J. Pharmacol. Exp. Ther. 1991. V. 259. N. 1. P. 248-254.
4. Tang A.H., Smith M.W., Carter D.B., Im W.B., VonVoigtlander P.F. // J Pharmacol Exp Ther. 1995. V. 275. N. 2. P.761-767.
5. Watjen F., Baker R., Engelstoff M., Herbert R., MacLeod A., Knight A., Merchant K., Moseley J., Saunders J. // J. Med. Chem. V. 32. N. 10. P. 2282-91.
6. Overton H.A., Babbs A.J., Doel S.M., Fyfe M. C.T., Gardner L.S., Griffin G., Jackson H.C., Procter M.J., Rasamison C.M., Tang-Christensen M., Widdowson P.S., Williams G.M., Reynet C. // Cell Metab. 2006. V. 3. N. 3. P. 167-175.
7. Katritzky A. R. Compr. heterocyclic chem. III. Elseiver Ltd 2008. V.5. 1087 p.
8. Li Z., Chen W., Hale J. J., Lynch C. L., Mills S. G., Hajdu R., Keohane C.A., Rosenbach M.J., Milligan J.A., Shei G.-J., Chrebet G., Parent S.A., Bergstrom J., Card D., Forrest M., Quackenbush E.J., Wickham L.A., Vargas H., Evans R.M., Rosen H., Mandala S. // J. Med. Chem. 2005. V.48. N. 20. P. 6169-6173.
9. Watterson S.H., Dyckman A.J., Pitts W.J., Spergel S.H. Patent N WO2010/85581. 2010.
10. Yan L., Huo P., Hale J. J., Mills S.G., Hajdu R., Keohane C.A., Rosenbach M.J., Milligan J.A., Shei G.-J., Chrebet G., Bergstrom J., Card D., Mandala S.M. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2007. V. 17. N. 3. P. 828- 831.
11. Kissei Pharmaceutical Co. Patent № EP2246338. 2010.
12. Koryakova A. G., Ivanenkov Y.A., Ryzhova E.A., Bulanova E.A., Karapetian R.N., Mikitas O.V., Katrukha E.A., Kazey V.I., Okun I., Kravchenko D.V., Lavrovsky Y.V., Korzinov O.M., Ivachtchenko A.V. // Bioorg. Med. Chem. Lett. 2008. V. 18. P. 3661-3666.
13. Pace A., Piero P. // Org. Biomol. Chem. 2009. N. 7. P. 4337-4348.
14. Тырков А.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. Технология. 2003 Т.46. Вып 5. С. 3-8; Tyrkov A.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N. 5. P. 3-8 (in Russian).
15. Kitamura S., Fukushi H., Miyawaki T., Kawamura M., Terashita Zen-ichi, Naka T. // Chem. Pharm. Bull. 2001. V. 49. N. 3. P. 268-277.
16. Bolton R. E., Coote S. J., Finch H., Lowdon A., Pegg N., Vinader M.V. // Tetrahedron Lett. 1995. V. 36. N. 25. P. 4471-4474.
17. Tietze L., Eicher T. Reactions and syntheses in the organic chemistry laboratory. Wiley-VCH. 2007. 582 p.
18. Bedford C.D., Howd R.A., Dailey O.D., Miller A., Nolen H.W., Kenley R.A., Kern J.R., Winterleet J.S. // J. Med. Chem. 1986. V. 29. N. 11. P. 2174-183.

Кафедра органической химии

УДК 547.582.2

В.И. Малова, В.Б. Лысков, Ж.В. Чиркова, И.Г. Абрамов

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРОФТАЛОНИТРИЛОВ

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: lyskovvb@ystu.ru

Исследована реакция восстановления нитрогруппы в нитрофталонитрилах, протекавшая под действием различных восстановительных систем. На основании полученных результатов улучшен способ синтеза аминокфталонитрилов, а выход целевых продуктов в этом случае превышает 90 %.

Ключевые слова: нитрофталонитрил, аминокфталонитрил, восстановление, хлорид олова (II)

Известно, что замещенные *орто*-дикарбонитрилы обладают большими синтетическими возможностями и имеют широкий спектр применения в различных синтезах в качестве исходных соединений для получения гексазоцикланов [1], фталоцианинов [2-3] и ряда других соединений, содержащих ангидридные, имидные, изоиндолиновые и тетразолиновые фрагменты. Определенный интерес среди *орто*-дикарбонитрилов представляют соединения содержащие аминокфталонитрил, что

определяет перспективность разработки новых, более эффективных и доступных методов синтеза различных аминокфталонитрилов.

Для некоторых аминокфталонитрилов в литературе описаны различные химические и каталитические методы получения, заключающиеся в восстановлении нитрогруппы водородом на палладиевом катализаторе [4], восстановлении солями титана (III) [5] и SnCl₂ [2, 6]. Такие методы позволяют получать целевые амины

с удовлетворительными выходами, но при этом они достаточно сложны в инструментальном исполнении, требуют труднодоступных катализаторов, а в ряде случаев продукты реакции трудно выделить из реакционной массы.

С целью разработки эффективного метода синтеза аминфталонитрилов, нами была исследована реакция химического восстановления нитрогруппы в нитрофталонитрилах, протекавшая в различных восстановительных системах: цинк в среде HCl, железо в уксусной кислоте (Урушибары катализатор), закись железа в водно-аммиачном растворе, никель Ренея и хлорид железа (II) с гидразином, хлорид олова (II) в спиртовом или солянокислом растворе по схеме 1:

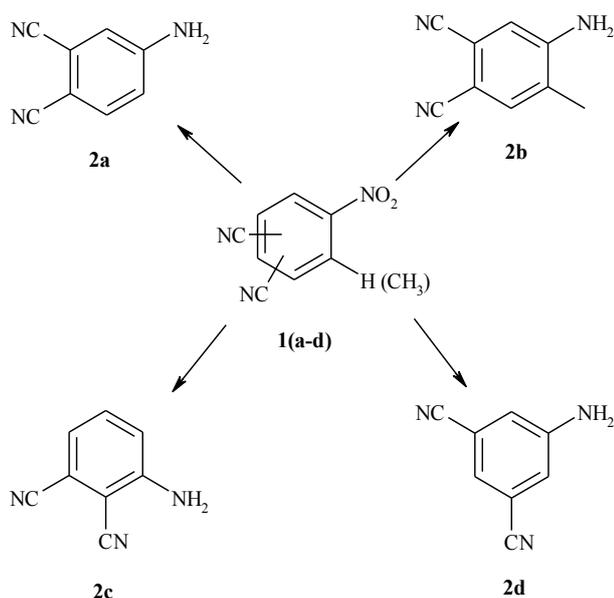


Схема
Scheme

Результаты проведенных исследований представлены в таблице.

Показано, что при использовании системы цинк с HCl в водном этаноле или никель Ренея с гидразином, наряду с восстановлением нитрогруппы, происходит восстановление цианогрупп, что приводит к образованию сложной трудноразделимой смеси продуктов, выделить из которой целевой аминфталонитрил не удалось. Не удалось выделить целевой 4-аминфталонитрил и при проведении рассматриваемой реакции по описанной для ряда нитроароматических соединений методике [7]: (цинк - хлорид аммония - водный ТГФ). Однако, проведя эту реакцию в водном растворе NH₄Cl без ТГФ, 4-аминфталонитрил был выделен, но с выходом не превышающим 65 %.

При обработке нитрофталонитрилов гидроокисью железа (II) в водно-аммиачном растворе или металлическим железом с уксусной кислотой

(Урушибары катализатор) в этаноле целевые аминосодержащие продукты были получены с выходами 50 - 63 %.

Таблица

Способы получения и выход аминфталонитрилов 2
Table. Method of synthesis and yield of aminophthalonitriles 2

№	Условия восстановления		Выход, %			
	Растворитель	Восстановитель	2a	2b	2c	2d
1	этанол	железо (Урушибары катализатор) + уксусная кислота	50	62	58	63
2	этанол	цинк + HCl	0*	-	-	0*
3	вода + ТГФ	цинк + NH ₄ Cl	0*	-	-	-
4	вода	цинк + NH ₄ Cl	65	-	-	-
5	этанол	никель Ренея + гидразин	0*	-	-	0*
6	вода	гидроокись железа (II) + NH ₄ OH	50	-	63	54
7	этанол	хлорид олова (II) + HCl	70	91	88	94
8	вода	хлорид олова (II) + HCl	90	90	91	96
9	конц. HCl	хлорид олова (II)	63	83	75	86

Приложение: * выделить продукт не удалось

Note: *product wasn't isolated

Значительно лучший результат восстановления нитрогруппы в нитрофталонитрилах достигнут при использовании хлорида олова (II) и соляной кислоты в этиловом спирте [8]. В работе [6] описано применение данной системы для получения различных 4-R-замещенных-5-аминфталонитрилов с хорошим выходом. Преимуществами данного метода являются: селективное восстановление нитрогруппы, не затрагивающее цианогрупп, высокая скорость процесса, простота выполнения, а также высокие выходы и чистота получаемых веществ. Нами было установлено, что указанный метод пригоден также и для восстановления 3-нитрофталонитрила (выход 3-аминфталонитрила 88 %), 5-нитроизофталонитрила (94 %) и 3-метил-4-нитрофталонитрила (91 %). Однако при восстановлении 4-нитрофталонитрила в этих условиях получить 4-аминфталонитрил с выходом не более 70 % нам не удалось [8-10].

С целью повышения выхода 4-аминфталонитрила мы исключили из водно-спиртовой реакционной системы этанол и в результате, выход целевого продукта достиг 90 %. В этих условиях на начальном этапе восстановитель – хлорид оло-

ва (II) находился в водном растворе, а субстрат – 4-нитрофталонитрил присутствовал в нерастворенном виде. Установлено, что по мере протекания гетерофазной реакции происходило постепенное растворение исходного субстрата, а конечный продукт восстановления выпадал из реакционной смеси лишь спустя некоторое время после полного растворения 4-нитрофталонитрила. Необходимо отметить, что полученный 4-аминофталонитрил без дополнительной очистки пригоден для дальнейшего использования.

В аналогичных условиях нами было проведено восстановление нитрогруппы в нитрофталонитрилах **1 (b-d)** и также, практически во всех случаях, было зафиксировано увеличение выхода целевых аминов **2 (b-d)** при неизменном качестве продукта.

Таким образом, нами разработан удобный и эффективный метод восстановления нитрогруппы в различных нитрофталонитрилах **1 (a-d)** хлоридом олова (II), преимуществом которого является высокий выход аминифталонитрилов **2 (a-d)**, отсутствие органических растворителей и сложной стадии выделения целевого продукта.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Общая методика синтеза соединений 2 (a-d). В колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром загружали 25 см³ концентрированной HCl и 0,101 моль SnCl₂·2H₂O. К полученному раствору прибавляли 100 см³ воды, затем при интенсивном перемешивании небольшими порциями вносили 0,029 моль соответствующего нитрофталонитрила **1 (a-d)**, следя за тем, чтобы температура реакции не превышала 30 – 40°C. После прибавления расчетного количества нитрофталонитрила **1 (a-d)** реакционную массу перемешивали при указанной температуре в течение 1 ч, затем охлаждали и отфильтровывали выпавший осадок. Выделенный продукт промывали водой (3×50 см³) и сушили при 60°C.

4-аминофталонитрил (2a): т.пл. 166-168 °C. ИК спектр (ν , см⁻¹): 3457, 3361 (NH), 2219 (CN). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆ δ , м.д., J/Гц): 6,69 (s, 2H), 6,87(d.d, 1H, J=2.0, J=8.7), 7,01(d, 1H), 7,62 (d, 1H, J=8.7).

4-метил-5-аминофталонитрил (2b): т.пл. 216-218 °C. ИК спектр (ν , см⁻¹): 3475, 3384 (NH), 2218 (CN). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆ δ , м.д., J/Гц): 7.42 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.27 (s, 2H), 2.02 (s, 3H).

3-аминофталонитрил (2c): т.пл. 196-198 °C. ИК спектр (ν , см⁻¹): 3442, 3353 (NH), 2220 (CN). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆ δ , м.д., J/Гц): 7.40 (t, 1H, J=7.8), 7.08 (m, 2H), 6.58 (s, 2H).

5-аминоизофталонитрил (2d): т.пл. 183-185 °C. ИК спектр (ν , см⁻¹): 3420, 3340 (NH), 2230 (CN). Спектр ЯМР ¹H (ДМСО-d₆ δ , м.д., J/Гц): 8.35 (s, 1H), 8.05 (s, 2H), 6.25 (s, 2H).

ЛИТЕРАТУРА

1. Siling S.A., Shamshin S.V., Grachev A.B., Tsiganova O.Yu., Yuzhakov V.I., Abramov I.G., Smirnov A.V., Vitukhnovsky A.G., Averjushkin A.S., Bui Chi Lap. // Oxidation Commun. 2000. V. 4. P. 481;
2. Майзлиш В.Е., Балакирев А.Е., Шишкина О.В., Шапошников Г.П. // ЖОХ. 2001. Т. 71. Вып. 2. С. 274;
3. Майзлиш В.Е., Балакирев А.Е., Шишкина О.В., Шапошников Г.П. // Zhurn. Obshechiy Khimii. 2001. V. 71. N 2. P. 274 (in Russian).
4. Балакирев А.Е., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // ЖОХ. 2002. Т. 72. Вып. 2. С. 336-339;
5. Балакирев А.Е., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. // Russ. J. Gen. Chem. 2002. V. 72. N 2. P. 311-314
6. Rasmussen C.R., Gardocki J.F., Plampin J.N.; Twardzik B. L., Reynolds B.E., Molinari A. J., Schwartz N., Bennets W. W., Price B. E., Marakowski J. // J. Med. Chem. 1978. V 21. N. 10. P. 1044-1054
7. Бегунов Р.С., Орлов В.Ю., Котов А.Д., Копейкин В.В., Лейбзон В.Н., Миронов Г.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология 1998. Т. 4. Вып. 4. С. 61;
8. Бегунов Р.С., Орлов В.Ю., Котов А.Д., Копейкин В.В., Лейбзон В.Н., Миронов Г.С. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1998. V. 4. N. 4. P. 61 (in Russian).
9. Абрамов И.Г., Воронько М.Н., Лысков В.Б., Маковкина О.В., Бегунов Р.С., Разванович Г.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 4. С. 6-8;
10. Абрамов И.Г., Воронько М.Н., Лысков В.Б., Маковкина О.В., Бегунов Р.С., Разванович Г.А. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N. 4. P. 6-8 (in Russian).
11. Nicolaou K.C., Estrada A.A., Freestone G.C., Leea, S.H., Mico X.A. // Tetrahedron. 2007. V. 63. P. 6088-6144.
12. Лысков В.Б., Абрамов И.Г., Носова Г.И., Якиманский А.В., Кудрявцев В.В., Маковкина О.В., Горбань Н.Б. // Пат. РФ № 2369597. 2009.
13. Лысков В.Б., Абрамов И.Г., Носова Г.И., Якиманский А.В., Кудрявцев В.В., Маковкина О.В., Горбань Н.Б. // Пат. РФ № 2369597. 2009
14. Лысков В.Б., Абрамов И.Г., Доброхотов О.В., Носова Г.И., Якиманский А.В., Кудрявцев В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 8. С. 86-87;
15. Лысков В.Б., Абрамов И.Г., Доброхотов О.В., Носова Г.И., Якиманский А.В., Кудрявцев В.В. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N. 8. P. 86-87 (in Russian).
16. Ying-Feng Li, Shao-Lu Li, Ke Jian Jiang, Lian-Ming Yang // Chem. Lett. 2004. V. 33. N 11. P. 145.

УДК 661.73:661.651(075)

Д.В. Корабельников, М.А. Ленский, А.В. Ожогин

ПОВЫШЕНИЕ ТЕРМО- И ИЗНОСОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ ФРИКЦИОННЫХ КОМПОЗИЦИЙ ДОБАВКОЙ ПОЛИМЕТИЛЕН-*n*-ТРИФЕНИЛОВОГО ЭФИРА БОРНОЙ КИСЛОТЫ

(Бийский технологический институт (филиал)

Алтайского государственного технического университета им. И.И. Ползунова»)

e-mail: korabelnikovdv@mail.ru, lenskiy@bk.ru, andreiozh@rambler.ru

*Показана возможность регулирования физико-механических характеристик и износостойкости полимерных фрикционных материалов на основе каучуков добавкой полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты. Установлено значительное увеличение устойчивости к действию температур модифицированной безасбестовой композиции.*

Ключевые слова: полимерная фрикционная композиция, тормозные накладки, полиметилена-*n*-трифениловый эфир борной кислоты, прочность, износостойкость, термостойкость

Повышение средних скоростей всех видов транспорта влечет за собой увеличение количества циклов торможения и возрастания нагрузок передаваемых тормозным устройствам, в частности тормозным накладкам или колодкам. В связи с этим к фрикционным композиционным материалам, работающим в высоко нагруженных узлах трения, предъявляются все более жесткие требования: высокое значение коэффициента трения и малое его изменение при повышении температуры, высокая прочность, хорошая теплопроводность, устойчивость к истиранию и малая токсичность компонентов [1].

В состав современных тормозных накладок (колодок), входит большое количество различных компонентов: связующие (каучуки, фенольные смолы), наполнители (асбест, волластонит, барит, минеральная вата, металлы и др.), технологические добавки (углерод, графит) и система отверждения [2].

Недостатками используемых композиционных материалов, применяемых для изготовления тормозных накладок (колодок), являются низкие прочностные характеристики при повышенных температурах, что вызвано малой термостойкостью связующего; использование асбеста в качестве наполнителя (признанного канцерогенным и запрещенным к использованию в большинстве развитых стран); значительное изменение коэффициента трения в зависимости от температуры, что зачастую приводит к снижению эффективности работы или вовсе к отказу тормозной системы.

Отмеченные недостатки можно устранить модификацией фрикционных композиционных

материалов добавкой полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты.

Для увеличения прочностных характеристик и термостойкости фрикционных композиций применяли борорганические полимерные смолы [3]. Однако, их использование не нашло широкого применения из-за их низкого качества (широкое молекулярно-массовое распределение, высокое содержание токсичных низкомолекулярных примесей), что приводило к значительному изменению прочности композиционных материалов в зависимости от партии смолы.

Данная проблема была решена в работах [4, 5] за счет синтеза полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты удовлетворительного качества (узкое молекулярно-массовое распределение, содержание основного вещества более 99 %).

Цель работы – изучение модифицирующего влияния добавок полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты на физико-механические характеристики и термостойкость фрикционных композитов на основе каучуков.

Модификацию фрикционной композиции проводили путем введения полидисперсного порошка полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты сверх 100 % массовых (масс.) к базовой композиции (на стадии смешения компонентов), состав которой представлен в табл. 1.

Полимерный композиционный материал готовили на лабораторных вальцах ВК-6. Полученную массу запрессовывали в форму и отверждали при различных температурах в течение 30 мин. Исследования физико-механических характеристик проводили по ГОСТ 4648-71 и ГОСТ 4651-82.

Таблица 1

Состав базового композиционного материала

Table 1. The composition of the base composite material

№	Наименование компонента	Содержание, % масс.
1	Волластонит «Воксил 100», ТУ 5729-001-44331399-96	53,9
2	Барит, ГОСТ 4682-84	22,6
3	Каучук СКД, ГОСТ 14924-75	5,5
4	Каучук СКИ-3, ГОСТ 14925-79	5,5
5	Сера, ГОСТ 127.1-93	3,5
6	Графит, ГОСТ 5279-74	3,0
7	Масло промышленное И-20, ГОСТ 17479.4-87	2,0
8	Углерод технический, ГОСТ 7885-86	1,7
9	Тиурам Д, ГОСТ 740-76	1,5
10	Оксид цинка, ГОСТ 202-84	0,5
11	Каптакс, ГОСТ 739-74	0,3
12	Полиметилеи- <i>n</i> -трифениловый эфир борной кислоты	1,0...7,5 сверх 100 %

На рис. 1 и 2 показано, что максимальное увеличение прочности достигается при введении в композицию 5 % масс. полиметилеи-*n*-трифенилового эфира борной кислоты.

При этом прочность при изгибе в момент разрушения увеличивается при температуре отверждения 230°C с 17,9 МПа до 31,5 МПа (на 70 %), при 220°C – с 16,7 МПа до 26,7 МПа (на 60 %), а при 210°C – с 16,4 МПа до 22,9 МПа (на 40 %). При температурах отверждения 190°C и 200°C максимальное значение изгибающего напряжения в момент разрушения достигается при содержании модификатора 2 и 3 %, и составляет 21,0 и 22,0 МПа соответственно.

При сжатии максимальное увеличение прочности составляет для композиции отвержденной при 230°C – 33 % (с 43,80 до 58,32 МПа), при 220°C – 24,5 % (с 42,18 до 52,54 МПа), а при 210°C – 25 % (с 40,00 до 50,22 МПа), относительно немодифицированной. При температурах 190 и 200 °C, как и при испытаниях на изгиб, повышение значения прочности наблюдается в области 2 – 3 % масс.

На наш взгляд, полученные данные свидетельствуют о том, что при температурах отверждения 190 – 200°C полиметилеи-*n*-трифениловый эфир борной кислоты взаимодействует с серой в незначительной степени, следовательно, его влияние как связующего не достигается, и он выступает в роли наполнителя [6].

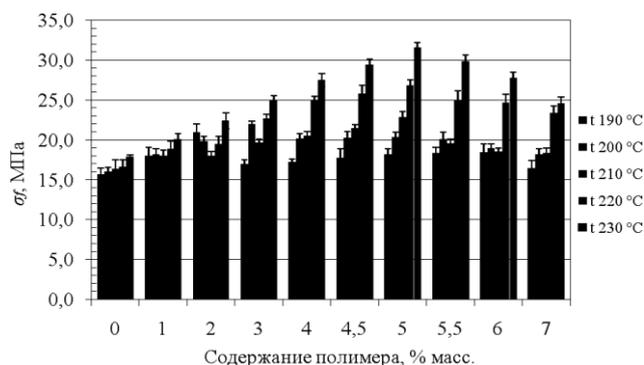


Рис. 1. Влияние содержания полиметилеи-*n*-трифенилового эфира борной кислоты на изгибающее напряжение в момент разрушения, σ_f

Fig. 1. Effect of the content of polymethylene-*p*-threephenyl ester of boric acid on the bending stress at the time of destruction, σ_f

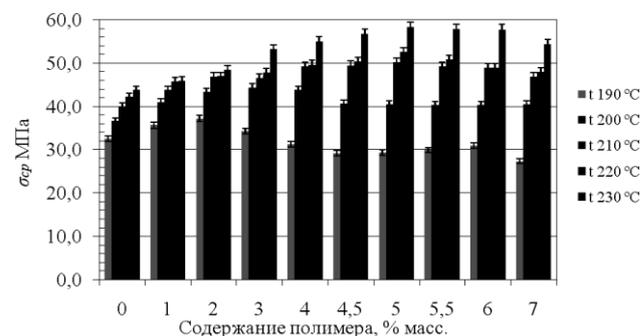


Рис. 2. Влияние содержания полиметилеи-*n*-трифенилового эфира борной кислоты на разрушающее напряжение при сжатии, $\sigma_{ср}$

Fig. 2. Effect of the content of polymethylene-*p*-threephenyl ester of boric acid on the breaking stress at compression, $\sigma_{ср}$

С целью изучения термодеструкции, образцы базовой и модифицированной (5 % масс.) композиций, отвержденные при 230 °C в течение 30 минут, выдерживали при различной температуре (от 300 до 450 °C) и времени (от 7 до 60 минут) в муфельной печи, после чего охлаждали до комнатной температуры и определяли изгибающее напряжение в момент разрушения. Результаты испытаний базовой и модифицированной композиций представлены в табл. 2.

Температурная обработка базовой композиции при 300 °C с увеличением времени с 7 до 60 мин. воздействия, приводит к снижению значения изгибающего напряжения в момент разрушения с 14,4 до 11,1 МПа, для модифицированной композиции прочность остается неизменной и составляет приблизительно 30,0 МПа.

С увеличением температуры до 350 °C наблюдается значительное снижение изгибной прочности при обработке в течение 7 – 30 минут, для базовой композиции с 12,0 до 2,2 МПа, в то время как для модифицированной – с 27,5 до 9,3 МПа. При 15 минутах температурного воздействия прочность модифицированной композиции в 5 раз выше базовой (табл. 2).

Таблица 2

Термические испытания композиции
Table 2. Thermal tests of composition

T, °C	t, мин	Значение разрушающего напряжения при изгибе σ_b , МПа		Увеличение прочности по сравнению с базовой композицией, %
		базовая композиция	Модифицированная композиция	
–	0	17,9	31,5	176,0
300	7	14,4	30,5	211,8
	15	13,0	29,7	228,5
	30	12,2	29,6	242,6
	45	10,7	30,0	280,4
	60	11,1	28,6	257,7
350	7	12,0	27,5	229,2
	15	4,1	22,6	551,2
	30	2,2	9,3	422,7
400	7	4,9	19,3	393,9
	15	0,5	2,1	420,0
450	7	0,6	3,0	500,0

Дальнейшее увеличение температуры обработки приводит к значительному снижению прочности даже при минимальном времени воздействия. Вместе с тем, как при 400 °C, так и при 450 °C прочность при изгибе модифицированной композиции значительно (приблизительно в 4-5 раз) выше, чем базовой.

Базовая и модифицированная (5 % масс.) композиции (отвержденные при 230 °C в течение 30 минут) были выбраны для испытания на линейный износ на машине 2070 СМТ 1, пара трения стальной ролик (СТ 45) и пластина испытываемого полимерного композиционного материала. Оценку износостойкости производили по площади лунки износа модифицированной и базовой композиции. Для базовых образцов средняя площадь лунки износа S_{cp} составила 5,395 мм², а для модифицированных образцов S_{cp} составила 3,946 мм². Таким образом, износостойкость модифицированной композиции на 25 % выше базовой.

Таким образом, результаты исследования показывают, что при добавке 5 % масс. полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты увеличиваются физико-механические характеристики полимерных фрикционных композиций на основе каучуков. Для композиции, отверждаемой при 230 °C, максимальное увеличение прочности при изгибе составило 70 %. Значительное увеличение прочности, на наш взгляд, происходит с одной стороны, за счет взаимодействия полимера с серой с образованием отвержденной трехмерной

сетки, а с другой стороны, наличие в составе модификатора атома бора предполагает увеличение взаимодействия на границе раздела полимер – наполнитель за счет возможного взаимодействия неорганического элемента с наполнителем [7]. Кроме того, различие в кинетике вулканизации каучуков и полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты позволяет предположить образование взаимопроникающих трехмерных сеток.

Показано, что при введении в состав полимерных композиционных материалов на основе каучуков СКИ-3 и СКД добавки полиметилена-*n*-трифенилового эфира борной кислоты, значительно повышается термостойкость всей композиции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (г. Москва), Федеральная программа «У.М.Н.И.К.» (государственный контракт 7097р/9607).

ЛИТЕРАТУРА

1. Браутман Л., Крок Р. Современные композиционные материалы. М.: Мир. 1970. 672 с.; Brautman L., Krok R. Modern composite materials. M.: Mir. 1970. 672 P. (in Russian).
2. Андреева А.В. Основы физикохимии и технологии композитов М.: ИПРЖР. 2001. 192 с.; Andreeva A.V. Bases of physical chemistry and technology of composites M.: IPRZhR. 2001. 192 P. (in Russian).
3. Барышева Н.А., Соловьева О.Ю., Ножнин Н.А., Герасимова Н.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 4. С 108-112; Barusheva N.A., Solovyova O.Yu., Nozhnin N.A., Gerasimova N.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 4. P. 108-112 (in Russian).
4. Hoefel H.B., Kiessling H.J., Lampert F., Schoenrogge B. Germany Patent . 2436358 (1974). С.А. 1975. 83. 80240e.
5. Ленский М.А., Шульц Э.Э., Андрощук А.А., Толстик Г.А. // ЖОХ. 2009. Т. 45. Вып. 12. С. 1780 – 1783; Lenskiy M.A., Shulz E.E., Androshchuk A.A., Tolstikov G.A. // J. Obshcheiy Khimii. 2009. V. 45. N 12. P. 1780 – 1783 (in Russian).
6. Ленский М.А. Полиэфиры и полиметиленаэфиры борной кислоты – синтез, структура, свойства, применение: Автореф. дис.... к.х.н. Барнаул. АлтГТУ. 2007. 20 с.; Lenskiy M.A. Polesters and polymethylenesters of boric acid-synthesis, structure, properties, application.. Extended abstract of candidate dissertation for chemical science. Barnaul. Altai State Technical University. 2007. 20 p. (in Russian).
7. Корабельников Д.В., Ленский М.А., Андрощук А.А. // Сборник научных трудов Междунар. научно-технич. конф. Брянск: БГИТА. 2010. Вып. 11. С. 62 – 65; Korabel'nikov D.V., Lenskiy M.A., Androshchuk A.A. // Proceedings of Int. Scientific-Practical Conf. Bryansk: BGITA. 2010. N 11. P. 62 – 65 (in Russian).
8. Коршак В.В., Замятина В.А., Бекасова Н.И. Борорганические полимеры. М.: Наука. 1975. 255 с.; Korshak V.V., Zamyatina V.A., Bekasova N.I. Boron organic polymers. M.: Nauka. 1975. 255 p. (in Russian).

С.Ф. Урманчев, В.З. Мингалеев, Ю.В. Морозов, И.Ш. Насыров, В.П. Захаров, Ю.Б. Монаков

ОПТИМИЗАЦИЯ ЧИСЛА ДИФFUЗОР-КОНFUЗОРНЫХ СЕКЦИЙ В ТУРБУЛЕНТНОМ РЕАКТОРЕ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К СИНТЕЗУ ПОЛИМЕРОВ

(Институт органической химии УНЦ РАН)

e-mail: mingaleevvz@rambler.ru

На основе k-ε модели турбулентности проведено моделирование вихревых потоков в реакторе диффузор-конфузорной конструкции при различных вязкостях смеси. Показано, что трубчатый турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции из четырех секций обеспечивает высокий уровень перемешивания в условиях начала конверсионного роста молекулярных масс стереорегулярных полидиенов в процессе их синтеза.

Ключевые слова: турбулентные реакторы, k-ε модель турбулентности, массообмен, производство синтетических каучуков

В результате выполненного цикла исследований закономерностей синтеза стереорегулярных полидиенов в присутствии катализаторов Циглера-Натта выявлен гидродинамический способ воздействия на скорость полимеризации и молекулярные характеристики синтезируемых полимеров [1]. Удачным решением целенаправленной интенсификации турбулентного смешения на отдельной стадии синтеза полидиенов (формирование катализатора, реакционной смеси, в процессе конверсионного увеличения вязкости и др.) является использование малогабаритного трубчатого аппарата диффузор-конфузорной конструкции [2]. В результате моделирования турбулентного смешения и экспериментальных исследований закономерностей движения одно- и многофазных реакционных систем разработаны подходы к оптимизации ключевых геометрических параметров аппарата: диаметров узкой (конфузор) и широкой (диффузор) частей аппарата, угла раскрытия диффузора и протяженности диффузор-конфузорной секции [3]. Что касается длины аппарата (числа диффузор-конфузорных секций), то этот параметр оценивается при сопоставлении времени пребывания реагентов с характерным временем химической реакции (реактор для быстрых химических реакций) или с временем турбулентного смешения (смеситель для интенсификации массообмена).

В настоящей работе представлены результаты математического моделирования турбулентного смешения применительно к случаю конверсионного увеличения вязкости реакционной смеси при синтезе полимеров с целью оптимизации числа диффузор-конфузорных секций (длины аппарата) по среднему значению кинетической энергии турбулентности.

Рассмотрено течение реакционной смеси в турбулентном реакторе, состоящем из ряда по-

следовательно расположенных диффузор-конфузорных секций, образующих канал переменного сечения (рис. 1).

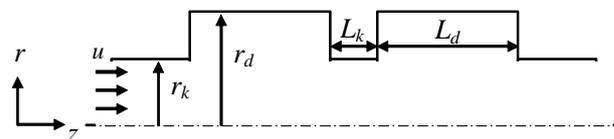


Рис. 1. Схема расчетной области, моделирующей турбулентный аппарат диффузор-конфузорной конструкции
Fig. 1. The scheme of computational domain which simulates the turbulent apparatus of diffuser-confuser type

Процесс считался радиально-симметричным с осью симметрии, направленной вдоль оси аппарата. Для построения математической модели использовали цилиндрическую систему координат r, φ, z , с осью z , направленной вдоль оси реактора, в аксиально-симметричной геометрии.

Для моделирования несжимаемых турбулентных течений в реакторе использовали уравнения Навье-Стокса, усредненные по Рейнольдсу, с замыканием по гипотезе Буссинеска, устанавливающей связь между рейнольдсовыми напряжениями и тензором скоростей деформации усредненного течения. В цилиндрической системе координат эти уравнения имеют вид:

$$\rho \left[\frac{\partial u}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial ruu}{\partial r} + \frac{\partial vu}{\partial z} \right] = -\frac{\partial P}{\partial r} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\eta_e r \frac{\partial u}{\partial r} \right) + \quad (1)$$

$$+ \frac{\partial}{\partial z} \left(\eta_e \frac{\partial u}{\partial z} \right) - \eta_e \frac{u}{r^2} - \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{2}{3} \rho k \right),$$

$$\rho \left[\frac{\partial v}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial ruv}{\partial r} + \frac{\partial vv}{\partial z} \right] = -\frac{\partial P}{\partial z} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\eta_e r \frac{\partial v}{\partial r} \right) + \quad (2)$$

$$+ \frac{\partial}{\partial z} \left(\eta_e \frac{\partial v}{\partial z} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{2}{3} \rho k \right),$$

$$\frac{1}{r} \frac{\partial \langle u \rangle}{\partial r} + \frac{\partial v}{\partial z} = 0, \quad (3)$$

где ρ , η – плотность и динамическая вязкость жидкости; u , v – компоненты скорости движения жидкости вдоль осей r и z соответственно; P – гидростатическое давление, $\eta_e = \eta + \eta_t$ – эффективная вязкость жидкости, $k = \frac{v_i'v_i'}{2}$ – кинетическая

энергия турбулентных пульсаций, η_t – турбулентная вязкость.

На всех границах поверхности турбулентного аппарата принималось условие прилипания, т.е. равенство нулю касательной составляющей скорости вблизи стенки аппарата. На входе в реактор задается скорость, на выходе – условие протекания. Для определения распределения кинетической энергии турбулентности k и скорости ее диссипации ε использовали двухпараметрическую RNG k - ε модель турбулентности. Согласно этой модели параметры турбулентности определяются из следующих уравнений:

$$\rho \left[\frac{\partial k}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial \langle uk \rangle}{\partial r} + \frac{\partial \langle vk \rangle}{\partial z} \right] = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\eta_k r \frac{\partial k}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\eta_k \frac{\partial k}{\partial z} \right) + \rho H_k, \quad (4)$$

$$\rho \left[\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} + \frac{1}{r} \frac{\partial \langle u\varepsilon \rangle}{\partial r} + \frac{\partial \langle v\varepsilon \rangle}{\partial z} \right] = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\eta_\varepsilon r \frac{\partial \varepsilon}{\partial r} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\eta_\varepsilon \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right) + \rho H_\varepsilon, \quad (5)$$

$$H_k = G - \varepsilon, \quad H_\varepsilon = C_{\varepsilon 1} \frac{\varepsilon}{k} G - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k}, \quad G = \frac{\eta_t}{\rho} \left(\frac{\partial v_i}{\partial x_j} + \frac{\partial v_j}{\partial x_i} \right) \frac{\partial v_i}{\partial x_j},$$

$$C_{\varepsilon 1}^* = C_{\varepsilon 1} - \frac{\omega \langle -\omega / \omega_0 \rangle}{1 + \beta \omega^3}, \quad \omega = \left(\frac{G}{C_\mu \varepsilon} \right)^{0.5}, \quad \eta_k = \eta + \frac{\eta_t}{\sigma_k},$$

$$\eta_\varepsilon = \eta + \frac{\eta_t}{\sigma_\varepsilon}, \quad \eta_t = C_\mu \frac{\rho k^2}{\varepsilon}, \quad (6)$$

Эмпирические константы определены при сравнении результатов расчета с экспериментальными данными [4, 5]:

$$C_\mu = 0.0845, \quad C_{s1} = 1.42, \quad C_{s2} = 1.68, \quad \sigma_k = 0.72, \\ \sigma_\varepsilon = 0.72, \quad \omega_0 = 4.38, \quad \beta = 0.015.$$

В качестве граничного условия для кинетической энергии турбулентности используется соотношение:

$$\frac{\partial k}{\partial n} = 0.$$

Значение скорости диссипации в пристеночной ячейке определяется выражением:

$$\varepsilon_p = \frac{C_\mu^{3/4} k_p^{3/2}}{y_p},$$

где индекс « p » относится к центру ячейки, y_p – расстояние от центра ячейки до стенки.

Система уравнений решалась численно методом контрольного объема с использованием алгоритма SIMPLE. Сжимаемостью жидкостей при решении поставленной задачи можно пренебречь, но структуру уравнений неразрывности не-

обходимо оставить в общем виде, т.к. стационарное решение по указанному алгоритму определяется в процессе установления. При вычислениях приняты следующие параметры реакционной смеси и геометрические размеры турбулентного аппарата: $r_k = 7.5$ мм; $r_d = 12.5$ мм; $L_d = 30$ мм; $L_k = 7$ мм; кинематическая вязкость 2 и 11 мм²/с; $v = 1$ м/с.

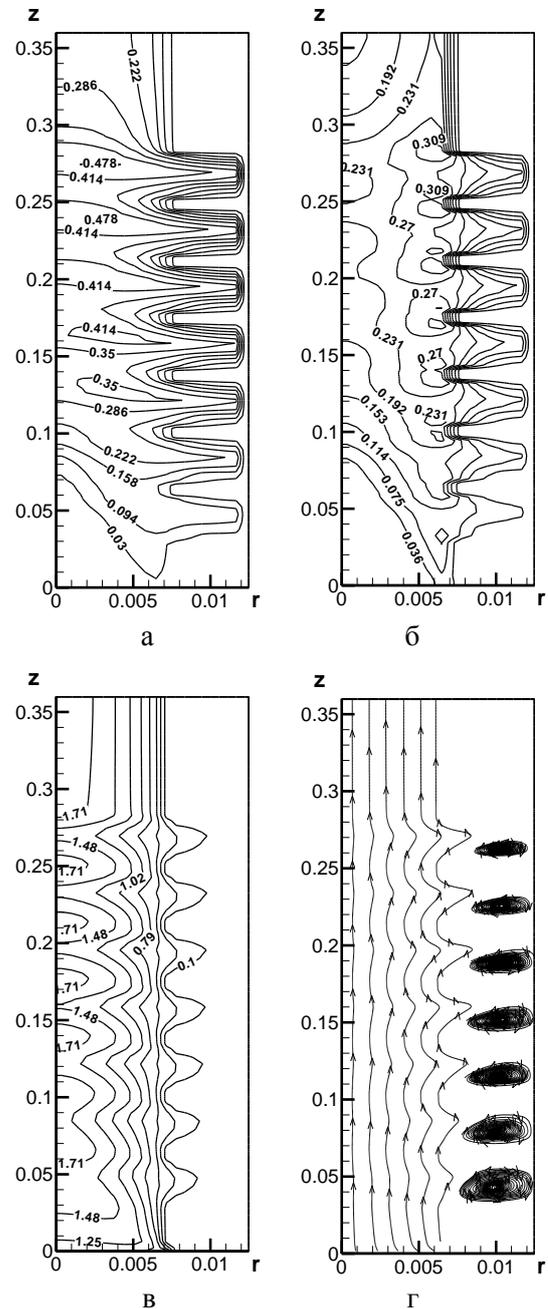


Рис. 2. Распределение турбулентной вязкости (а) (Па·с), кинетической энергии турбулентных пульсаций (б) (кДж/моль), продольной скорости (в) (м/с) и линий тока (г) вдоль аппарата диффузор-конфузорной конструкции. Кинематическая вязкость реакционной смеси 2 мм²/с

Fig. 2. The distribution of turbulent viscosity (a) (Pa·s), the kinetic energy of turbulent fluctuations (б) (kJ/mol), longitudinal velocity (в) (m/s) and stream lines (г) along the diffuser-confluent reactor. Kinematic viscosity of the reaction mixture is 2 mm²/s

Результаты выполненных расчетов свидетельствуют о том, что каждая из диффузор-конфузорных секций вносит дополнительный вклад в турбулизацию реакционной смеси (рис. 2). Параметры турбулентности значительно изменяются преимущественно в первых четырех секциях с последующей стабилизацией. Наблюдается образование вихрей в периферийной области диффузорной части аппарата, характерный масштаб которых уменьшается с удалением от зоны ввода исходных реагентов. Аналогичные расчеты для турбулентного аппарата с различным числом диффузор-конфузорных секций показали, что число секций влияет лишь на максимальный масштаб турбулентности и не оказывает влияния на параметры смешения в предыдущих секциях. Анализ изменения кинетической энергии турбулентности на выходе из трубчатого аппарата диффузор-конфузорной конструкции свидетельствует о том, что для интенсификации перемешивания реакционной смеси целесообразно использовать аппарат с числом секций от 4 до 7 (рис. 3). Необходимость дальнейшего увеличения протяженности аппарата может быть обусловлена исключительно повышением минимального времени пребывания реагентов в зоне реакции для завершения химического процесса или достижения требуемого уровня гомогенизации реакционной смеси.

Увеличение вязкости реакционной смеси более чем в 5 раз приводит к некоторому снижению эффективности перемешивания, о чем свидетельствует уменьшение величины кинетической энергии турбулентности (рис. 3). Профили скорости по объему реактора при этом не изменяются.

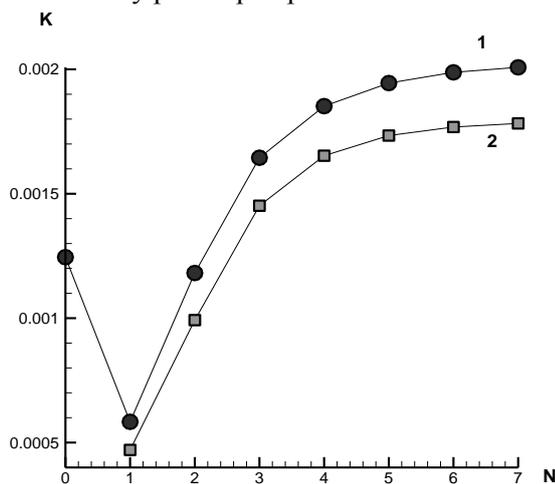


Рис. 3. Зависимость средней кинетической энергии турбулентности (кДж/моль) на выходе из турбулентного аппарата от числа диффузор-конфузорных секций. Кинематическая вязкость реакционной смеси: 2 (1), 11 (2) мм²/с

Fig. 3. Dependence of the average turbulent kinetic energy (kJ/mol) at the outlet of turbulent apparatus on diffuser-confuser section numbers. Kinematic viscosity of the reaction mixture is: 2 (1), 11 (2) mm²/s

Таким образом, достижение высоких параметров турбулентности, характеризующих интенсивность перемешивания реакционной смеси, наблюдается при использовании четырехсекционного аппарата диффузор-конфузорной конструкции. Незначительное изменение эффективности турбулентного перемешивания при увеличении вязкости реакционной смеси позволяет использовать турбулентный аппарат с числом диффузор-конфузорных секций от 4 до 7 при работе с реакционными системами, содержащими от 0.2 до 1.2 масс % полимера.

Этот диапазон концентрации полимера в углеводородном растворителе характерен для начальных стадий полимеризационных процессов, т.е. формирование каталитической системы в присутствии модифицирующих добавок диенов, смешения всех компонентов реакционной смеси и начальный этап конверсионного увеличения молекулярных масс до $65 \cdot 10^4$. Как показали результаты моделирования, на этих стадиях с высокой эффективностью возможно использование малогабаритных трубчатых турбулентных аппаратов диффузор-конфузорной конструкции.

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта Президента РФ МК-831.2011.3, Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» госконтракт № 02.740.11.0648.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Монаков Ю.Б., Берлин А.А., Захаров В.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 9. С. 3-17;
Monakov Yu.B., Berlin A.A., Zakharov V.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 9. P. 3-17 (in Russian).
2. **Захаров В.П., Берлин А.А., Монаков Ю.Б., Дебердеев Р.Я.** Физико-химические основы протекания быстрых жидкофазных процессов. М.: Наука. 2008. 348 с.;
Zakharov V.P., Berlin A.A., Monakov Yu.B., Deberdeev R.Ya. Physical-chemical bases of fast liquid-phases processes proceeding. M.: Nauka. 2008. 348 p. (in Russian).
3. **Тахавутдинов Р.Г., Дьяконов Г.С., Дебердеев Р.Я., Минский К.С.** // Хим. пром-сть. 2000. № 5. С. 41-49;
Takhavutdinov R.G., Dyakonov G.S., Deberdeev R.Ya., Minsker K.S. // Khimicheskaya promyshlennost. 2000. N 5. P. 41-49 (in Russian).
4. **Быстров Ю.А., Исаев С.А., Кудрявцев Н.А., Леонтьев А.И.** Численное моделирование вихревой интенсификации теплообмена в пакетах труб. СПб.: Судостроение. 2005. 304 с.;
Bystrov Yu.A., Isaev S.A., Kudryavtsev N.A., Leontyev A.I. Dugital modeling of vortical intensification of heat exchange in tube packages. S-P.: Sudostroenie. 2005. 304 p. (in Russian).
5. **Черный С.Г., Шашкин П.А., Грязин Ю.А.** // Вычислительные технологии. 1999. Т. 4. № 2. С. 74-94;
Cherniy S.G., Shashkin P.A., Gryazin Yu.A. // Vychislitelnye tekhnologii. 1999. V. 4. N 2. P. 74-97 (in Russian).

А.Л. Смирнов*, С.Ю. Скрипченко*, В.Н. Рычков*, М.Г. Штуца**,
Е.С. Копарулина**, А.М. Пастухов*

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГРАНУЛИРОВАНИЯ ТЕТРАФТОРИДА УРАНА

(*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина»,
**ОАО «Чепецкий механический завод»)
e-mail: uran233@mail.ru, sal@dpt.ustu.ru

Рассмотрена возможность получения гранулированного тетрафторида урана на грануляторе тарельчатого типа. Изучено влияние расхода связующего, времени гранулирования, температуры и продолжительности процесса сушки на характеристики получаемых гранул. Установлены оптимальные параметры процесса гранулирования тетрафторида урана.

Ключевые слова: тетрафторид урана, гранулирование, метод окатывания

ВВЕДЕНИЕ

Многие порошкообразные материалы при транспортировке проявляют склонность к слеживанию (образованию твердых агломератов), тетрафторид урана не является исключением. Это создает для конечного потребителя немалые технологические трудности по его извлечению из транспортных контейнеров. В большинстве случаев проблему слеживания порошкообразных продуктов можно решить гранулированием. На сегодняшний день известно множество различных методов гранулирования, каждый из которых обеспечивает получение готового продукта с определенными качественными показателями, такими как, гранулометрический состав, прочность гранул и т.д. [1-3]. Выбор способа гранулирования зависит от конкретного производства. Методы, используемые для гранулирования одних материалов, не всегда применимы в технологии других.

Самым простым и доступным способом получения гранулированных продуктов является окатывание агломератов частиц материала на движущейся поверхности. Применение данного метода видится наиболее очевидным решением проблемы гранулирования тетрафторида урана.

Настоящая работа посвящена исследованию возможности получения гранулированного тетрафторида урана методом окатывания. Показаны оптимальные параметры проведения данного процесса и характеристики конечного продукта, такие как размер, насыпная плотность и статическая прочность гранул.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты проводили на грануляторе тарельчатого типа. Материал исполнения тарелки – нержавеющая сталь. Основные конструктивные

размеры гранулятора: диаметр – 150 мм; высота борта – 30 мм; угол наклона чаши – 0–180°.

Процесс гранулирования тетрафторида урана методом окатывания включал в себя четыре стадии:

- 1) смешение исходного порошка со связующим;
- 2) образование гранул из мелких частиц и дробление комков;
- 3) окатывание и уплотнение гранул;
- 4) стабилизация структуры гранулы (сушка).

Исходный порошок для гранулирования представлял собой тетрафторид урана моноклинной структуры (UF_4), который по данным анализа имел постоянный неоднородный гранулометрический состав (рис. 1), а средний диаметр частиц составлял 23,06 мкм.

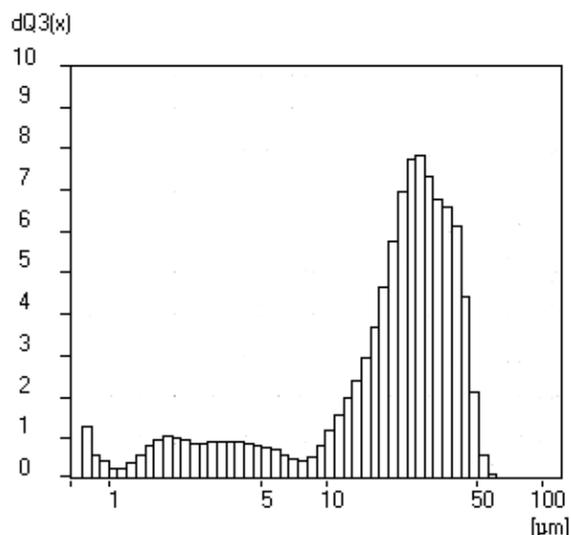


Рис. 1. Гранулометрический состав тетрафторида урана
Fig. 1. Granular size distribution of uranium tetrafluoride

В качестве связующего вещества в работе использовали дистиллированную воду, что обусловлено требованиями, предъявляемыми к тет-

рафториду урана, согласно которым содержание примесных компонентов строго регламентировано. Применение дистиллированной воды позволяет избежать внесения со связующим дополнительных примесей.

Смешение тетрафторида урана с водой проводили прямо на тарелке гранулятора. Исходный порошок подавался на внутреннюю поверхность тарелки и там окатывался, постепенно пересыпаясь. Связующее вещество подавалось в верхнюю часть тарелки. Угол наклона тарелки варьировали от 40° до 55°, скорость вращения – от 20 до 40 об/мин. После окатывания гранулы тетрафторида урана сушили на воздухе, а также в муфельной печи при различных температурах (50–400°C). Полноту удаления воды контролировали гравиметрическим методом.

Гранулометрический состав исходных порошков тетрафторида урана исследовали лазерно-дифракционным методом на анализаторе размера частиц Analysette 22 MicroTec. Рентгенофазовый анализ выполняли на рентгеновском автодифрактометре STOE STADI-P в CuK_α -излучении. Для проведения ИК-спектроскопии использовали прибор VERTEX 70 фирмы Bruker с автоматической обработкой спектров. Определение насыпной плотности и статической прочности полученного гранулированного тетрафторида урана проводили по методикам согласно ГОСТам [4,5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В ходе экспериментов установлено, что основное влияние на процесс гранулообразования оказывает количественное соотношение «связующее: исходный порошок». С увеличением расхода воды, поступающей на гранулирование тетрафторида урана, возрастают плотность, прочность и средний диаметр гранул (рис. 2), уменьшается время окатывания. Это объясняется смещением частиц относительно друг друга и перестройкой структуры за счет большей пластичности [1]. Опытным путем определено, что при гранулировании тетрафторида урана оптимальным является получение гранул фракции +1–2 мм. Прочность гранул данного размера после сушки составляет 0,7–1,2 МПа, что позволяет, с одной стороны, не превратиться им в пыль при транспортировке, с другой – избежать существенных механических затрат на разрушение при последующей переработке. Максимальный выход гранул данной целевой фракции получен при введении связующего в количестве 4–6% от массы исходного порошка.

За пределами данного интервала происходит ухудшение свойств продукта: при влагосодержании менее 3% гранулирование идет лишь

частично (большая часть материала остается в виде порошка), при значении более 12% наблюдается массовое слипание в комки. Для получения гранул необходимого размера увлажнение тетрафторида урана следует проводить постепенно и в течение всего периода окатывания. Разовое введение требуемого количества воды приводит к чрезмерному увеличению влажности порошка и образованию крупных агломератов.

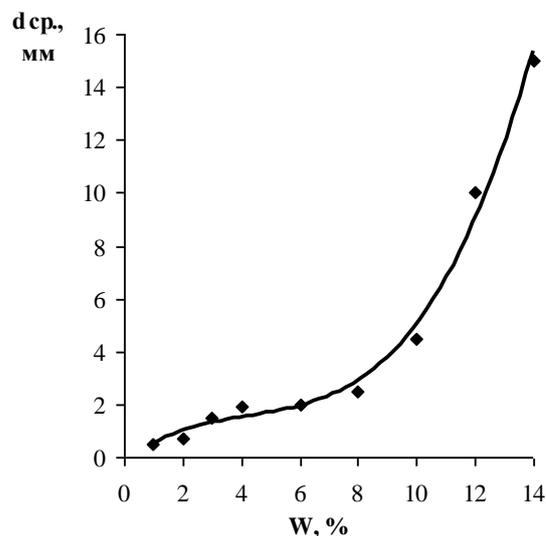


Рис. 2. Зависимость среднего диаметра гранул от влагосодержания тетрафторида урана
Fig. 2. The dependence of mean diameter of uranium tetrafluoride granules on moisture content

Влияние на прочность и размер гранул оказывают также конструктивные размеры (диаметр тарелки, высота борта, угол наклона) и режимы работы тарельчатого гранулятора (степень заполнения, скорость вращения, время гранулирования), так как они определяют скорость окатывания и число соударений гранул. С увеличением скорости окатывания средний диаметр гранул растет до тех пор, пока она не превысит максимально допустимое значение для данного размера гранул, после чего происходит их измельчение [1]. Применительно к тарельчатому гранулятору скорость окатывания возрастает с ростом угла наклона чаши и скорости вращения, что приводит к соответствующему изменению диаметра гранул (рис. 3). Максимальный выход гранул тетрафторида урана целевой фракции +1–2 мм получен при угле наклона тарелки гранулятора 45–50° и скорости вращения 27–30 об/мин.

Важным критерием процесса гранулирования является время пребывания материала в аппарате. При окатывании уплотнение частиц происходит за счет ударов о неподвижный слой материала и о стенку тарелки. С ростом продолжительности процесса увеличивается число соударе-

ний, а, следовательно, размер и прочность гранул [1]. Исследования, проведенные при ранее найденных оптимальных параметрах, показали, что средний размер гранул формируется в течение первых 120–150 с, а затем его рост резко замедляется. В этот же интервал времени отмечен и максимальный выход гранул целевой фракции. Через 180–200 с с момента начала гранулирования наблюдается измельчение образовавшихся крупных гранул и рост мелких. Это оказывает негативное влияние на прочность гранул и выход товарной фракции.

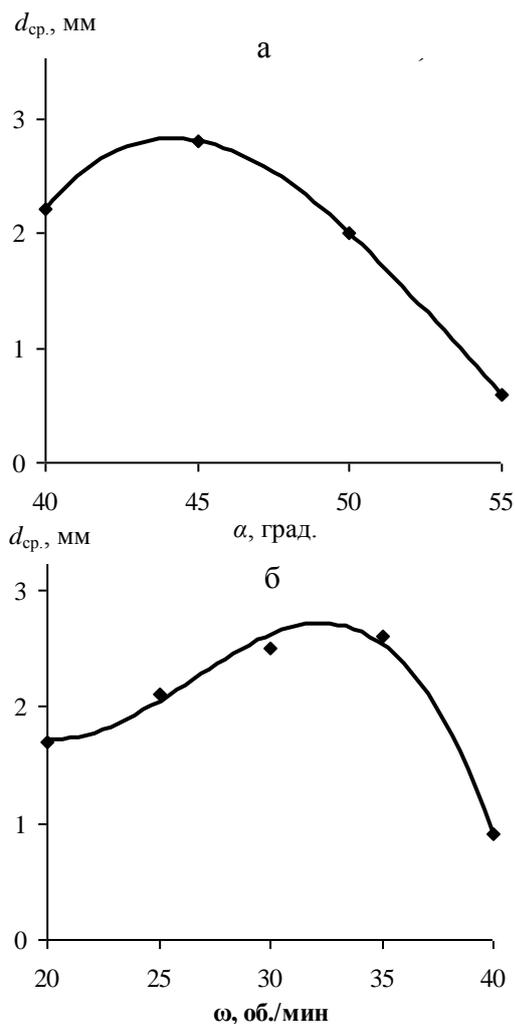


Рис. 3. Зависимость среднего диаметра гранул тетрафторида урана от угла наклона (а) и скорости вращения (б) чаши гранулятора

Fig. 3. The effect of granulator plate angulation (a) and rotation speed (б) on the mean diameter of uranium tetrafluoride granules

В ходе экспериментов установлено, что оптимальная масса загрузки тетрафторида урана составляет 300 г. Снижение количества исходного порошка способствует уменьшению среднего размера гранул, а также времени окатывания.

Известно [1,3], что связи между частицами, уплотненными в процессе окатывания, обу-

словлены силами поверхностного натяжения жидкости. Эти связи обеспечивают не только достаточную пластичность материалу, но и позволяют в широких пределах изменять форму гранулы без ее разрушения. Для получения готового продукта необходимо упрочнить связи, придав большую жесткость полученной структуре, что достигается удалением жидкой фазы или переводом ее в твердую фазу. Одним из наиболее распространенных способов упрочнения гранул является сушка. Проведенные эксперименты показали, что сушку гранул тетрафторида урана после окатывания необходимо вести на воздухе при комнатной температуре не менее 24 часов или в муфельной печи в течение 2 часов при температуре не более $105 \pm 5^\circ\text{C}$. В первом случае прочность гранул целевой фракции составляла не более 0,5 МПа, во втором – 1,2–1,5 МПа. В ходе постоянных визуальных наблюдений было обнаружено, что в процессе удаления из гранул воды при более высоких температурах и длительном времени возрастает количество дефектов в структуре гранул и меняется их характер. Все это отрицательно сказывается на прочности гранул и в конечном итоге приводит к их разрушению. Помимо этого, результаты рентгенофазового анализа (рис. 4) свидетельствуют о том, что с повышением температуры сушки наблюдается гидролиз тетрафторида урана выделяющимися парами воды с образованием UO_2 [6]. Содержание диоксида урана в конечном продукте составляет от 4 до 14 масс. %.

Анализ инфракрасных спектров образцов гранул тетрафторида урана (рис. 5), высушенных при температурах свыше 200°C , показал наличие в области $800\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ полос поглощения, соответствующих валентному (максимумы около 3260 см^{-1} и 3580 см^{-1}), а также деформационному ножничному колебаниям связей O–H (максимум около 1616 см^{-1}). Наличие последней полосы указывает на присутствие в структуре молекул воды и тем самым однозначно свидетельствует о наличии в составе соединения кристаллогидратного характера. Помимо этого в инфракрасном спектре присутствует полоса поглощения с интенсивным двойным максимумом (1015 см^{-1} и 945 см^{-1}), которая относится к асимметричным и симметричным колебаниям связи U–O в ионе уранила, и смещена под воздействие фтора в длинноволновую область [7]. Следовательно, при температуре сушки свыше 200°C , помимо гидролиза, наблюдается процесс окисления урана кислородом воздуха с образованием кристаллогидрата уранилфторида [6]. Полоса поглощения воды в области валентных колебаний связи O–H на спектрограмме уширена и смещена в длинноволновую область, что указы-

вает на наличие водородных связей в $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Максимумы на ней отвечают колебаниям связей в молекулах воды двух разных типов: первый тип молекул (3260 см^{-1}) имеет достаточно сильные водородные связи, второй (3580 см^{-1}) – не имеет водородных связей [6].

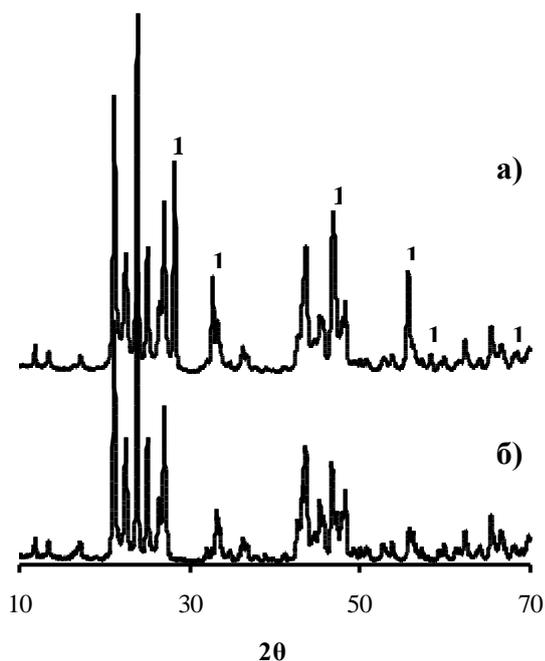


Рис. 4. Рентгенограммы гранулированного тетрафторида урана, высушенного при различных температурах: а) 200°C , моноклинный UF_4 с примесью UO_2 (1); б) $105 \pm 5^\circ\text{C}$, моноклинный UF_4

Fig. 4. X-ray powder diffraction patterns of granulated uranium tetrafluoride dried at various temperatures: а) 200°C , monoclinic UF_4 containing some UO_2 (1) impurity; б) $105 \pm 5^\circ\text{C}$, monoclinic UF_4

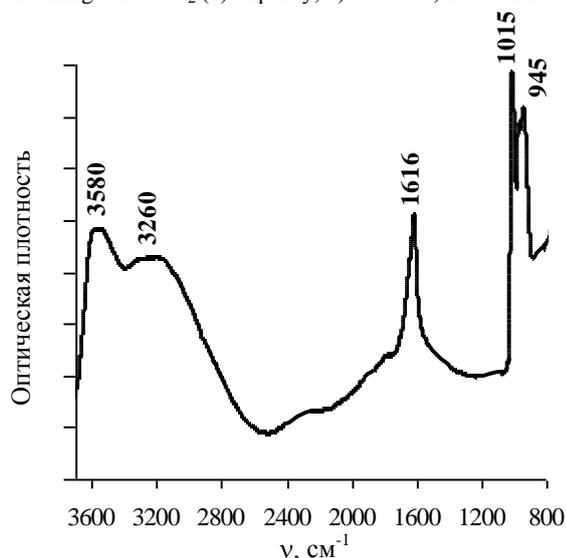


Рис. 5. ИК спектр гранулированного тетрафторида урана
Fig. 5. IR spectrum of granulated uranium tetrafluoride

Присутствие уранилфторида не было зафиксировано в ходе рентгенофазового анализа, что объясняется его низким содержанием в образ-

цах. Каждую фазу можно качественно идентифицировать методом рентгенофазового анализа только при ее определенном минимальном содержании в исследуемой смеси. По данным исследований линии кристаллогидрата уранилфторида наблюдаются достаточно отчетливо на рентгенограмме, когда его содержание в образце составляет не менее 2–3 объемных %. Для ИК-спектроскопии таких ограничений нет. Это и объясняет различия в результатах, полученных данными методами. Присутствие уранилфторида в образцах было подтверждено в ходе химического анализа, при температуре сушки $100\text{--}200^\circ\text{C}$ его массовая доля в пересчете на уран составила 0,019–0,053 %.

Согласно требованиям международных стандартов содержание $\text{UO}_2\text{F}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ и UO_2 в тетрафториде урана строго регламентировано (в сумме не более 6%), поэтому протекание процессов гидролиза и окисления урана при сушке гранул является крайне нежелательным.

В ходе проведенной работы при соблюдении всех найденных оптимальных параметров был получен гранулированный тетрафторид урана (рис. 6). По результатам механического ситового анализа установлено, что выход гранул целевой фракции +1–2 мм составил 84,7%. Статическая прочность гранул составила 1,2 МПа, насыпная плотность без уплотнения – $1,28 \text{ г/см}^3$. Рентгенофазовый анализ показал, что изменение состава и структуры тетрафторида урана в процессе гранулирования не происходит.

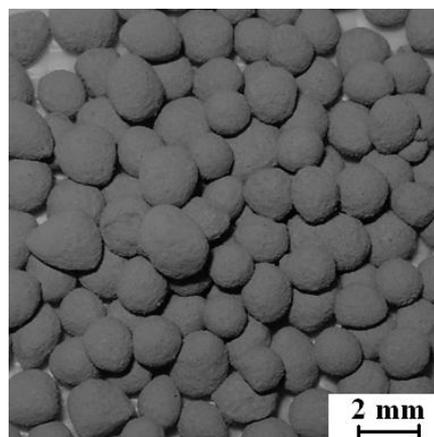


Рис. 6. Гранулированный тетрафторид урана
Fig. 6. Granulated uranium tetrafluoride

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показана возможность и определены оптимальные параметры получения гранулированного тетрафторида урана на лабораторном грануляторе тарельчатого типа. Установлено, что основное влияние на характеристики гранул UF_4 при окатывании оказывает количественное соотношение связующего (воды) и исходного порошка. Об-

наружено, что в процессе сушки гранул при температуре свыше 110°C и длительном времени происходит их разрушение, а также наблюдаются процессы гидролиза тетрафторида урана и окисления урана воздухом с образованием UO_2 и $UO_2F_2 \cdot nH_2O$ соответственно. Определены размеры, насыпная плотность и статическая прочность гранул тетрафторида урана, полученных при оптимальных условиях. Также показан выход гранул целевой фракции.

Стоит отметить, что найденные в работе оптимальные параметры получения гранулированного тетрафторида урана применимы лишь для данного аппарата. Размеры гранулятора, а также режимы его работы являются динамическими характеристиками процесса окатывания, поэтому в случае перехода на промышленный вариант необходимо экспериментальное определение параметров процесса для конкретной установки. Однако общие закономерности процесса гранулирования тетрафторида урана будут соблюдаться.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Класен П.В., Гришаев И.Г.** Основы техники гранулирования. М.: Химия. 1982. 272 с;
2. **Липин А.Г., Одинцов А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 120-122;
Lipin A.G., Odintsov A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 120-122 (in Russian).
3. **Вилесов Н.Г., Скрипко В.Я., Ломазов В.Л., Танченко И.М.** Процессы гранулирования в промышленности. К.: Техника. 1976. 192 с;
Vilesov N.G., Skripko V.Ya., Lomazov V.L., Tanchenko I.M. Granulation processes in industry. K.: Tekhnika. 1976. 192 p. (in Russian).
4. **ГОСТ 21560.2–82.** Метод определения статической прочности гранул;
GOST 21560.2–82. Method of determining static strength of granules (in Russian).
5. **ГОСТ 28512.2–90.** Метод определения насыпной плотности неуплотненной массы;
GOST 28512.2–90. Method of determining bulk density of unconsolidated mass (in Russian).
6. **Гагаринский Ю.В., Хрипин Л.А.** Тетрафторид урана. М.: Атомиздат. 1966. 232 с.;
Gagarinskiy Yu.V., Khripin L.A. Uranium tetrafluoride. M.: Atomizdat. 1966. 232 p. (in Russian).
7. **Пахолков В.С., Сунцов А.С., Рычков В.Н.** // Радиохимия. 1977. Т. 19. Вып. 6. С. 791-792;
Pakholkov V.S., Suntsov A.S., Rychkov V.N. // Radiokhimiya. 1977. V. 19. N 6. P. 791-792 (in Russian).

Кафедра редких металлов и наноматериалов

УДК 678.017

Д.В. Куделин, Т.Н. Несиоловская, А.Б. Ветошкин

ОЦЕНКА ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ ТОНКОСТЕННЫХ РЕЗИНОВЫХ ИЗДЕЛИЙ В УСЛОВИЯХ СЛОЖНОДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

(Ярославский государственный технический университет)

e-mail: kvmbaikal@yandex.ru, nesiolovskayatn@ystu.ru, vetoshkinab@ystu.ru

Разработаны и апробированы методики оценки прочностных свойств резин в условиях сложнодеформированного состояния, позволяющие на одном типе образца определять деформационные и предельные характеристики материала. Проведена статистическая обработка результатов, подтверждающая корректность предлагаемых методик, что позволяет использовать их как экспресс-метод прогнозирования поведения мембран в процессе эксплуатации.

Ключевые слова: сложнодеформированное состояние, прочность, сопротивление раздиру, резиновая диафрагма, сферический индентор

Тонкостенные резиновые изделия (например, мембраны) эксплуатируются в сложных условиях нагружения, характеризующихся неравномерным распределением напряжений и деформаций по поверхности образца. Однако прогноз их поведения в процессе эксплуатации в подавляющем большинстве основывается на деформацион-

но-прочностных характеристиках материалов, полученных в условиях простого одноосного растяжения, которое не воспроизводит реальных условий нагружения. Существующие попытки воспроизведения сложнодеформированного состояния мембран путем достаточно простых испытаний положительных результатов не принесли. Так, при

растяжении в нескольких направлениях круглой пластины [1, 2] значительное влияние на результаты испытаний оказывают различия в условиях нагружения зажимных участков образца и участков, расположенных между зажимами. При сжатии резиновой шайбы между двумя плитами [3] на конечный результат значительно влияют как сила трения между образцом и сжимающими плитами, так и геометрические характеристики образца. Технически более сложный подход – путем нагружения мембраны внутренним давлением [2] оказался применим, в основном, для достаточно жестких резин, разрушение которых будет происходить при стреле прогиба диафрагмы в пределах его рабочего радиуса, так как в противном случае на результаты испытаний значительно влияют краевые эффекты в зажимной части образца. Разброс показателей в ряде случаев достигает 100 %.

Таким образом, для решения практической задачи прогнозирования поведения мембран в процессе эксплуатации следовало искать компромисс, заключающийся в разработке достаточно простой методики оценки прочностных свойств мембран, которая, с одной стороны, позволяет реализовать напряженно-деформированное состояние, близкое к реальным условиям их нагружения, а с другой стороны, обеспечивает воспроизводимость результатов. В качестве предпосылок были выдвинуты следующие:

- условия нагружения образца должны отражать реальные условия нагружения изделия;
- на одном типе образца можно определить деформационные и предельные характеристики материала;
- испытания можно проводить на существующем стандартном оборудовании с применением недорогих адаптированных приставок;
- условия испытания должны обеспечить высокую точность и достоверность результатов.

Анализ работы мембран показал, что реальные деформации в них, развивающиеся в процессе растяжения, не достигают разрушающих значений и имеют сложный характер, изменяющийся от центра к периферии образца. Во многих случаях на поверхности мембран наносят перфорации для уменьшения нагрузки от воздействия среды. Принимая во внимание выявленные факты, были разработаны две методики испытания резин в условиях сложнодеформированного состояния, заключающиеся в определении деформационно-прочностных свойств при растяжении и в определении сопротивления раздиру.

Сложнодеформированное состояние работающей мембраны было предложено моделировать за счет продавливания резиновых диафрагм

сферическим индентором. Образцы для испытания в обоих методиках представляли круглые диафрагмы толщиной 1 или 2 мм с диаметром рабочей поверхности 65 мм, изготовленные из резины на основе каучука СКИ-3. Для того, чтобы минимизировать влияние силы трения между индентором и образцом на поверхность диафрагмы, непосредственно перед проведением испытания наносилось небольшое количество силиконовой смазки. Количество образцов в каждом эксперименте составляло 20 штук.

Аппаратурно методики были оформлены в виде реверсивной приставки к разрывной машине FP-100/1 (рис. 1).

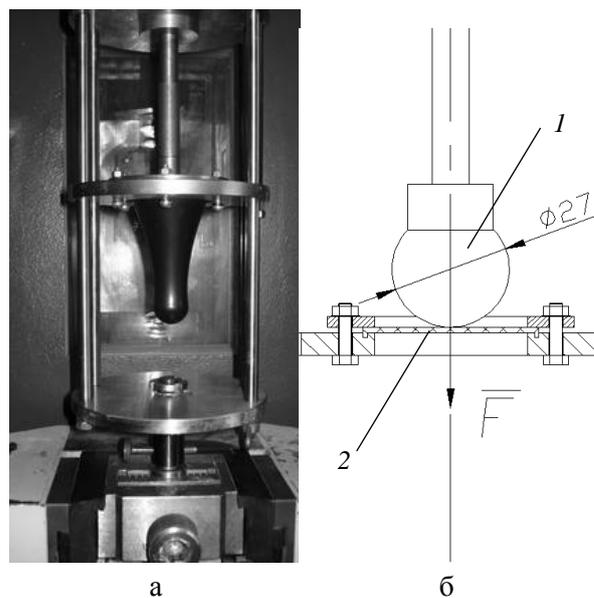


Рис. 1. Процесс деформирования диафрагмы: а – внешний вид устройства: 1 – приставка, смонтированная на разрывной машине; 2 – диафрагма в процессе деформирования; б – схема нагружения диафрагмы: 1 – индентор; 2 – диафрагма
 Fig. 1. Process of diaphragm deformation: а – appearance of the device: 1 – attachment fitted on tensile-testing machine; 2 – diaphragm during the deformation process, б – loading scheme of diaphragm: 1 – indenter; 2 – diaphragm

Испытания проводились при скорости движения нижнего зажима 250 мм/мин. В процессе испытания образцов с помощью компьютера, связанного с силоизмерителем, фиксировалась зависимость «нагрузка – перемещение индентора».

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ ДЕФОРМАЦИОННО-ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ РЕЗИНОВЫХ ДИАФРАГМ ПРИ РАСТЯЖЕНИИ

Основная задача заключалась в обоснованном выборе диаметра индентора. С одной стороны, его размер не должен приводить к катастрофическому разрушению образца (например, в виде прорыва [4]), т.е. он должен быть сопоставим с диаметром образца, с другой стороны, необхо-

димому учитывать краевые эффекты, искажающие результаты испытаний. Исходя из этих предположений, в работе были использованы инденторы с диаметром, составляющим от 1/3 до 2/3 от диаметра диафрагмы. Действительно, при использовании инденторов указанных размеров (в исследуемом случае от 23 мм, т.е. практически 1/3 от диаметра диафрагмы, до 50 мм, т.е. практически 2/3 от диаметра диафрагмы) катастрофического разрушения образцов не происходило.

На рис. 2 представлены кривые напряжение – деформация резин (толщина образца 2 мм) в зависимости от диаметра индентора, автоматически пересчитанные из кривых нагрузка – перемещение индентора по формулам (1-4).

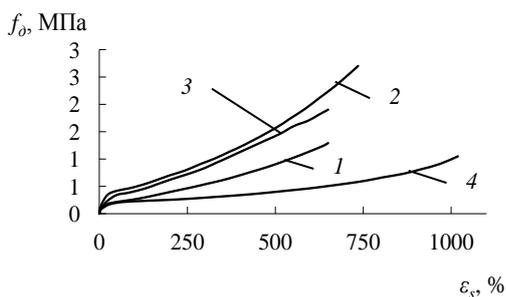


Рис. 2. Влияние диаметра индентора на деформационно-прочностные свойства резин. Диаметр индентора: 1 – 23 мм; 2 – 27 мм; 3 – 35 мм; 4 – 50 мм

Fig. 2. The influence of indenter diameter on characteristics of rubbers. Diameter of the indenter is: 1 – 23 mm; 2 – 27 mm; 3 – 35 mm; 4 – 50 mm

Условное напряжение при заданном удлинении определялось как:

$$f_0 = \frac{P_i}{\pi d_{инд} b}, \quad (1)$$

где P_i – нагрузка в текущий момент времени, Н; $d_{инд}$ – диаметр индентора, м; b – толщина диафрагмы, м.

Условное разрушающее напряжение определялось как:

$$f_{op} = \frac{P_p}{\pi d_{инд} b}, \quad (2)$$

где P_p – разрушающая нагрузка, Н.

Относительное удлинение при разрыве ϵ_{sp} , % определялось по изменению площади рабочей поверхности диафрагмы по формуле (3):

$$\epsilon_{sp} = \frac{S_p - S_0}{S_0} \cdot 100, \quad (3)$$

где S_0 – начальная площадь рабочей части диафрагмы, мм²; S_p – площадь рабочей поверхности диафрагмы в момент разрыва, мм².

Относительное удлинение в текущий момент времени ϵ_s , % определялось по изменению

площади рабочей поверхности диафрагмы в текущий момент времени по формуле (4):

$$\epsilon_s = \frac{S_i - S_0}{S_0} \cdot 100, \quad (4)$$

где S_i – площадь рабочей поверхности диафрагмы в i -й момент времени, мм².

Расчет площади диафрагмы при определенном перемещении индентора проводился по упрощенным моделям, представляющим собой оболочку, состоящую из части сферы (индентор, обтянутый материалом) и усеченного конуса, диаметр большего основания которого равен диаметру рабочей поверхности нерастянутой диафрагмы.

Из представленных зависимостей видно, что применение индентора с диаметром, близким к радиусу мембраны, обеспечивает наиболее высокий уровень деформационно-прочностных характеристик резин. Статистическая обработка результатов выявила, что и разброс показателей значительно меньше именно для данных диаметров индентора (табл. 1).

Таблица 1

Результаты статистической обработки влияния диаметра индентора на предельные характеристики резин
Table 1. Results of statistical treatment of influence of indenter's diameter on limiting characteristics of rubbers

Показатель	Диаметр индентора, мм			
	23	27	35	50
Нагрузка при разрыве P_p , Н				
Среднее	188	460	352	337
Ст. откл.	10,1	9,0	11,2	25,8
Относительное удлинение ϵ_{sp} , %				
Среднее	650	730	650	1020
Ст. откл.	30,7	15,6	16,3	53,8

Зависимость деформационно-прочностных свойств от толщины образца (рис. 3) показала аналогичность характера кривых при несколько большем уровне прочностных свойств диафрагм толщиной 1 мм. По-видимому, так называемый «масштабный фактор», характеризующий зависимость прочности материала от объема образца при одноосном растяжении, справедлив и для испытаний в условиях сложнодеформированного состояния.

Статистическая обработка результатов показала, что, хотя разброс показателей несколько выше у образцов толщиной 1 мм (стандартное отклонение равно 21 по сравнению с 9 для образцов толщиной 2 мм), они лежат в пределах доверительного интервала. Это позволяет считать данные условия корректными для проведения эксперимента. Выбор толщины образца следует осуществлять, руководствуясь теми же принципами, что и в случае стандартных испытаний [2].

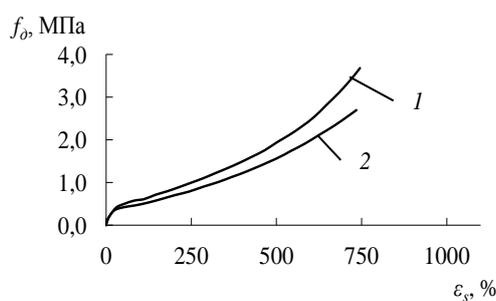


Рис. 3. Влияние толщины образца на деформационно-прочностные свойства резин. Толщина образца: 1 – 1 мм; 2 – 2 мм

Fig. 3. The influence of sample thickness on strain-strength properties of rubbers. Thickness of the sample is: 1 – 1 mm; 2 – 2 mm

Расчет минимального количества образцов (N_{min}), необходимых для получения статистически достоверных результатов [5], показал, что при доверительной вероятности 0,99, их должно быть не менее 15:

$$N_{min} = \frac{t^2 \sigma^2}{\Delta^2}, \quad (5)$$

где t – критерий Стьюдента, σ – среднее квадратичное отклонение; Δ – максимальная допустимая погрешность оценки.

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ ОЦЕНКИ СОПРОТИВЛЕНИЯ РАЗДИРУ РЕЗИНОВЫХ ДИАФРАГМ

Основная задача заключалась в обоснованном выборе размера надреза. С одной стороны (при принудительном нанесении перфорации), его размер должен быть сопоставим с толщиной образца, с другой стороны, необходимо учитывать широкий спектр возможных повреждений диафрагмы в процессе эксплуатации. В данном исследовании на образцы предварительно наносились надрезы, величина которых варьировалась от 0,5 до 15 мм. В табл. 2 приведены результаты статистической обработки испытаний на раздир.

Представленные данные свидетельствуют, что увеличение размера дефекта приводит к монотонному снижению сопротивления раздиру. При этом результаты испытаний для образцов с дефектами до 6 мм включительно лежат в пределах до-

верительного интервала, что позволяет считать эти условия корректными для предлагаемой методики.

Таблица 2

Результаты статистической обработки влияния величины надреза на сопротивление раздиру резин

Table 2. Results of statistical treatment of cut value influence on tearing resistance of rubbers

Показатель	Размер дефекта, мм					
	0,5	2	4	6	10	15
Соппротивление раздиру, Н/мм						
Среднее	61,1	45,6	41,3	31,0	22,7	20,5
Ст.откл	3,2	1,6	1,6	2,0	7,8	7,5
Дов.инт	3,7	1,8	1,8	2,3	9,0	8,6

Расчет минимального количества образцов, необходимых для получения воспроизводимых результатов, показал, что их должно быть не менее трех.

Разработанные методики просты в аппаратном исполнении и обеспечивают высокую воспроизводимость результатов, что позволяет рекомендовать их для промышленного использования в качестве экспресс-метода прогнозирования поведения мембран в процессе эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бузов Б.А., Модестова Т.А., Алыменкова Н.Д. Материаловедение швейного производства. М.: Легкая промышленность. 1987. 424 с.;
Buzov B.A. Modestova T.A. Alymenkova N.D. Materials technology of sewing manufacture. M.: Legkaya promyshlennost. 1987. 424 p. (in Russian).
2. Резниковский М.М., Лукомская А.И. Механические испытания каучука и резины. М.-Л.: Химия. 1964. 528 с.;
Reznikovskiy M.M., Lukomskaya A.I. Mechanical tests of rubber. M.-L.: Khimiya. 1964. 528 p. (in Russian).
3. John S. Dick. Rubber Technology: Compounding and testing for performance. Munich: Hanser. 2001. 620 p.
4. Хромов М.К. // Каучук и резина. 1981. № 8. С. 6-9;
Khromov M.K. // Kauchuk i rezina. 1981. N 8. P. 6-9 (in Russian).
5. Крутов В.И., Грушко И.М., Попов В.В. Основы научных исследований: учеб. для техн. вузов. М.: Высшая школа. 1989. 400 с.
Krutov V.I., Grushko I.M., Popov V.V. Bases of scientific researches: the textbook for technical high schools. M.: Vysshaya Shkola. 1989. 400 p. (in Russian).

В.Г. Голубев, В.К. Бишимбаев, А.А. Волненко, Т.С. Бажиров

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЛИЧЕСТВА ЦЕНТРОВ ЗАРОДЫШЕОБРАЗОВАНИЯ
ПРИ ГЕТЕРОГЕННОЙ КОНДЕНСАЦИИ ПАРОВ(Южно-Казахстанский государственный университет им. М. Ауезова)
e-mail: nii_mm@mail.ru

Предложена расчетная зависимость для определения количества гетерогенных центров при проведении процессов конденсации из запыленных парогазовых смесей. Определены исходные параметры, позволяющие осуществить расчеты. Проведенные проверочные вычисления показали их адекватность реальным данным. Считаем, что предложенная методика расчета и полученные результаты будут полезны при анализе эффективности процессов конденсации и шламообразования.

Ключевые слова: конденсация, шламообразование, центры конденсации, парогазовая смесь, пыль, конденсаторы

Проектирование теплообменного оборудования и его эффективная эксплуатация во многом зависят от правильного понимания механизма процесса и надежных расчетных рекомендаций. Применяющиеся в настоящее время методики расчета имеют частный характер и не всегда отражают особенности процесса. В частности, одним из таких процессов является процесс конденсации запыленных парогазовых смесей в поверхностных конденсаторах, который широко используется в промышленности при производстве серы, металлов и т.п.

Особенностью данного процесса является то, что в аппарате осуществляется конденсация паров как на частицах присутствующей пыли, так и на охлаждаемой теплообменной поверхности. Не исключена также и конденсация паров в объеме аппарата. Однако, на поверхности частиц пыли гетерогенная конденсация будет происходить при меньшем пересыщении, чем в объеме или на поверхности теплообмена. Таким образом, в первую очередь, появляется необходимость определения количества пылевых частиц, их дисперсности, а также условий, при которых будет происходить процесс конденсации на них. Получение такой информации о пыли необходимо также для понимания механизма шламообразования, отложения пыли на внутренних полостях оборудования и газоходов, физико-химических превращениях, а также позволит прогнозировать долю конденсата на поверхности и в объеме аппаратов [1-4].

Общее распределение частиц пыли $D(\delta)$ сводится к распределению частиц диаметром d_z , который меньше значения δ .

Масса частиц пыли в единице объема, у которых диаметр частиц d_z меньше значения δ

можно выразить, как $qD(\delta)$ [2], где q – объемная запыленность газа.

Тогда, соответственно, масса частиц пыли, в которой диаметр частиц $d_z > \delta$ в единице объема, будет иметь вид:

$$q \int_{\delta}^{\infty} D(\delta) d\delta \quad (1)$$

Аналогично, масса частиц пыли, у которых диаметр частиц больше критического значения $d_{кр}$, можно представить, как

$$q \int_{F(S)}^{\infty} D(F(S)) dF(S), \quad (2)$$

где $F(S)$ – критический размер зародышей; $1 - D[F(S)]$ – массовая доля частиц с диаметром частиц $d_z > \delta$ (за 1 принят общий интеграл распределения); S – степень пересыщения.

Тогда количество частиц в единице объема, служащих центрами конденсации:

$$N_{ч} = \frac{q \int_{F(S)}^{\infty} D(F(S)) dF(S)}{\rho_{ч} \frac{\pi \delta_{ср}^3}{6}} \quad (3)$$

где $\frac{\pi \delta_{ср}^3}{6}$ – объем частицы сферической формы;

$\delta_{ср}$ – средний диаметр частиц в общей группе частиц, имеющих диаметр больше критического $F(S)$; $\rho_{ч}$ – плотность частиц пыли.

Учитывая, что согласно [3], мы имеем дело с логарифмически нормальным законом распределения массы пыли по диаметрам частиц, можно представить выражение $1 - D[F(S)]$ в уравнении (2) в виде:

$$\int_{F(S)}^{\infty} D(F(S)) dF(S) = \frac{2,3}{\sqrt{2\pi} \lg \sigma} \int_{\ln S}^{\infty} \exp \left[-\frac{\left(\lg \frac{\delta}{\delta_{50}} \right)^2}{2 \lg^2 \sigma} \right] \frac{d\delta}{\delta}, \quad (4)$$

где δ_{50} – среднеарифметический размер частиц; $\lg\sigma$ – стандартное (среднеквадратичное) отклонение логарифмов диаметров от их среднего значения; $\frac{B}{\ln S}$ – нижний предел интегрирования, представляющий собой размер частиц, выступающих в роли центров зародышеобразования; B – размер частиц пыли, определяемый из выражения (12).

С целью объективного учета частиц, которые могут стать центрами зародышеобразования при конденсации, произведем перенормировку плотности распределения частиц пыли, поступивших в систему конденсации, т.к.

$$f(\delta) = \frac{2,3}{\sqrt{2\pi}\lg\sigma} \exp\left[-\frac{\left(\lg\frac{\delta}{\delta_{50}}\right)^2}{2\lg^2\sigma}\right] \frac{1}{\delta}, \quad (5)$$

тогда
$$f_{\text{ПН}}(\delta) = \frac{f(\delta)}{\int_{\frac{B}{\ln S}}^{\infty} f(\delta) d\delta}, \quad (6)$$

где $\int_{\frac{B}{\ln S}}^{\infty} f(\delta) d\delta = 1$, т.е. интеграл перенормированной функции принят за 1; $f_{\text{ПН}}(\delta)d\delta$ – массовая доля частиц размером δ , имеющих диаметр больше $B/\ln S$, являющихся центрами зародышеобразования.

Для определения среднего объема частицы, которая наиболее вероятно станет центром конденсации нами предложено выражение вида

$$V_{\text{cp}} = \frac{\pi}{6} \frac{\int_{\frac{B}{\ln S}}^{\infty} \delta^3 f(\delta) d\delta}{\int_{\frac{B}{\ln S}}^{\infty} f(\delta) d\delta}. \quad (7)$$

Тогда количество частиц пыли, участвующих в процессе конденсации в качестве центров зародышеобразования, определяется как

$$N_{\text{ч}} = \frac{3,1076q}{\rho_{\text{ч}}\lg\sigma} \frac{\left\{ \int_{\frac{B}{\ln S}}^{\infty} \exp\left[-\frac{\left(\lg\frac{\delta}{\delta_{50}}\right)^2}{2\lg^2\sigma}\right] \frac{d\delta}{\delta} \right\}^2}{\int_{\frac{B}{\ln S}}^{\infty} \delta^2 \exp\left[-\frac{\left(\lg\frac{\delta}{\delta_{50}}\right)^2}{2\lg^2\sigma}\right] d\delta}. \quad (8)$$

Для определения стандартного отклонения логарифмов диаметров частиц от их среднего значения нами предложено выражение

$$\lg\sigma = \sqrt{\int_0^{\infty} \left[\lg\delta - \lg\delta_M \right]^2 P_N(\delta) d\delta}, \quad (9)$$

или
$$\lg\sigma = \sqrt{\int_0^{\infty} \left[\lg\delta - \lg\delta_M \right]^2 P_M(\delta) \left(\frac{\delta}{\delta_M}\right)^3 d\delta}, \quad (10)$$

где $P_N(\delta)$ – количественная доля частиц пыли или общая доля частиц; $P_M(\delta)$ – массовая доля частиц пыли; $\lg\delta - \lg\delta_M$ – логарифмическое отклонение размеров частиц.

Задаваясь значениями x и y , можно построить зависимость $x=f(\lg^2 x/x_N)$, которая позволяет получить значение $\lg\sigma=0,779$ [5].

Для определения пределов интегрирования в уравнении (8) используется зависимость радиуса частицы от степени пересыщения [6]:

$$S = e^r, \quad (11)$$

где r – радиус капли, в данном случае размер частиц, выступающих в роли центров зародышеобразования.

Тогда $r = \frac{B}{\ln S}$ или $B = r \ln S$ (12)

Предложенная методика позволяет определять количество центров зародышеобразования для различных запыленных парогазовых систем. На примере получения фосфора значения r и S определим из работы [3] и составим таблицу численных величин для определения B и B_{cp} – пределов интегрирования выражения 8 (табл. 1).

Полученная погрешность вполне удовлетворительна. Следовательно, предложенное значение B_{cp} является удовлетворительным и его можно использовать для определения количества центров зародышеобразования при конденсации.

Таким образом, задаваясь значениями запыленности парогазового потока, пересыщением, стандартным отклонением логарифмов диаметров частиц от их среднего значения и пределами интегрирования можно определить количество частиц пыли, участвующих в процессе конденсации. В нашем случае, в пределах увеличения реального пересыщения в системе конденсации производства фосфора, составляющего от 1 до 20%, количество вовлекаемых в процесс частиц пыли возрастает с $1,658 \cdot 10^5$ до $4,8 \cdot 10^9$ шт. В результате проведенных нами исследований установлено, что если принять в качестве начала массовой конденсации пересыщение, при котором центрами зародышеобразования являются не менее 90-95% всех частиц пыли в единице объема, то оно не зависит от абсолютной величины запыленности и происходит при критическом пересыщении, равном 47,5%. Данное условие можно предложить для практических рекомендаций при расчетах конденсаторов с целью их оп-

тимального проектирования, увеличения выхода конечного продукта и улучшения его качества. Рекомендации актуальны как в производстве фосфора, так и серы, титана, магния и других продуктов.

С учетом рассчитанных B и B_{cp} , осуществим проверку полученных значений для частиц с радиусом r (табл. 2).

Таблица 1

Сводные значения определения пределов интегрирования
Table 1. Total values of determination of integration limits

Минимальный размер частиц, необходимый для зародышеобразования, $r \cdot 10^6$, м	Степень пересыщения, S , %	Натуральный логарифм пересыщения, $\ln S$	Размер частиц пыли, $B = r \ln S$, м	Средний размер частиц пыли, $B_{cp} \cdot 10^6$, м
1,5	5,35	1,71	$2,57 \cdot 10^{-6}$	2,774
1,1	13,69	2,62	$2,87 \cdot 10^{-6}$	
0,9	22,94	3,14	$2,82 \cdot 10^{-6}$	
0,8	33,32	3,51	$2,81 \cdot 10^{-6}$	
0,7	54,02	3,99	$2,79 \cdot 10^{-6}$	

Таблица 2

Определение погрешности пересыщения
Table 2. Error determination of supersaturation

Минимальный размер частиц, необходимый для зародышеобразования, $r \cdot 10^6$, м	Средний размер частиц пыли, $B_{cp} \cdot 10^6$, м	Отношение среднего размера частиц к размеру зародышеобразования, B/r	Степень пересыщения, S , %	Погрешность, %
1,5	2,774	1,85	6,30	17,75
1,1		2,52	12,45	9,06
0,9		3,08	21,80	7,97
0,8		3,47	32,05	3,80
0,7		3,96	52,60	2,63

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ершов В.А., Белов В.Н.** Технология фосфора. М.: Химия. 1979. 336 с.;
Ershov V.A., Belov V.N. The technology of phosphorus. M.: Khimiya. 1979. 336 p. (in Russian).
2. **Коузов П.А.** Основы анализа дисперсного состава промышленных пылей и измельченных материалов. Л.: Химия. 1974. 280 с.;
Kouzov P.A. Bases of the analysis of industrial dusts dispersed composition and powdered materials. L.: Khimiya. 1974. 280 p. (in Russian).
3. **Ужов В.Н.** Очистка промышленных газов электрофильтрами. М.: Химия. 1967. 344 с.;
Uzhov V.N. Purification of industrial gases with electric filters. M.: Khimiya. 1967. 344 p. (in Russian).
4. **Никифоров В.А., Панкратов Е.А., Лагусева Е.Н., Масленникова Г.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 7. С. 106-109;
Nikiforov V.A., Pankratov E.A., Laguseva E.N., Maslennikova G.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 7. P. 106-109 (in Russian).
5. **Голубев В.Г.** // Докл. Академии наук РК. Алматы. 2004. № 6. С. 140-144;
Golubev V.G. // Dokl. Academy of Sciences of RK. Almaty. 2004. N 6. P. 140-144 (in Russian).
6. **Постников Н.Н.** Термическая фосфорная кислота, соли и удобрения на ее основе. М. Химия. 1976. 336 с.;
Postnikov N.N. Thermal phosphoric acid, salts and fertilizers on its base. M.: Khimiya. 1976. 336 p. (in Russian).

Кафедра технологических машин и оборудования

А.Ж. Суйгенбаева, Р.Р. Якубова, Д.С. Сабырханов, С.А. Сакибаева

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТАТИСТИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК В ПРОЦЕССЕ СМЕШЕНИЯ

(Южно-Казахстанский государственный университет им. М.Ауезова)

e-mail: yarr-57@mail.ru

Предложено математическое описание особенности диспергирующего смешения ингредиентов полимерной смеси, а именно – изменение ее статистических характеристик в процессе смешения – эффективного динамического коэффициента диффузии и фрактальной размерности среды.

Ключевые слова: резиновые смеси, диспергирующее перемешивание, статистические характеристики, динамический коэффициент диффузии, фрактальная размерность среды

Процесс смешения каучуков с ингредиентами резиновых смесей является важнейшей составляющей технологии производства резиновых изделий. От интенсивности процесса резиносмешения зависят основные показатели качества производимой резины, которая используется в различных областях человеческой деятельности – от современного транспорта до медицины и быта.

Процесс резиносмешения чрезвычайно сложен по своему механизму. Фактически в нем совмещаются два основных процесса – перемешивание и одновременное диспергирование с возрастанием удельной поверхности раздела между компонентами смеси.

Физические механизмы процессов резиносмешения и резинообработки базируются на закономерностях реологии течения и деформирования вязких полимеров [1]. При этом процесс смешения происходит в условиях нестационарного поля скоростей деформации и температур. Он сопровождается изменениями внутренней структуры полимеров и их физико-химических свойств. Поэтому составить общую математическую модель процесса, включающую полную систему дифференциальных уравнений и граничных условий, а, тем более, решить такую систему, не представляется на сегодняшний день возможным [1].

Поэтому особую актуальность приобретают исследования, связанные с разработкой упрощенных математических моделей, которые имели бы ясное физическое обоснование и отражали важнейшие наблюдаемые и измеряемые характеристики процесса [2].

Наиболее простая модель диспергирующего смешения основывается на приближении реакции первого порядка [1]. Однако такой подход приемлем только на начальной стадии смешения и не позволяет оценить кинетические характеристики процесса.

В настоящей работе предлагается подход к моделированию процесса диспергирующего сме-

шения, основанный на концепции обобщенного броуновского движения частиц ингредиентов смеси [3, 4].

Процесс блуждания частиц ингредиентов можно описать следующим образом.

На каждом временном интервале с некоторой характерной длительностью τ , определяемой энергозатратами на перемешивание, определена вероятность перемещения частицы S с помощью гауссовского, нормального распределения вероятностей:

$$P(\Delta x, \tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D\tau}} \exp\left(-\frac{s^2}{4D\tau}\right). \quad (1)$$

Здесь характерный коэффициент диффузии подчиняется соотношению Эйнштейна:

$$D = \frac{1}{2\tau} M(s^2), \quad (2)$$

где $M(s^2)$ – дисперсия случайной величины s .

Тогда распределение вероятности диспергирующего перемешивания определяется выражением:

$$P(\Delta x, \tau) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D(\tau - t_0)}} \exp\left(-\frac{(\Delta x)^2}{4D(\tau - t_0)}\right). \quad (3)$$

В безразмерной форме соответствующее перемещение равно:

$$\Delta X = \frac{\Delta x}{\sqrt{2D(\tau - t_0)}}. \quad (4)$$

Суть концепции обобщенного броуновского движения на фрактальных многообразиях, т.е. структурах, характеризующихся сложной геометрией, заключается в том, что соотношение (4) заменяется на следующее [3-5]:

$$\Delta X = \frac{\Delta x}{\sqrt{2D\tau} (t/\tau)^H}, \quad (5)$$

где H – обобщенный показатель, не равный в общем случае 0,5.

Случай $H = 0,5$ соответствует независимым приращениям и описывает обычное броунов-

ское движение. Предлагаемый подход позволяет, в отличие от случая простого броуновского движения, с помощью варьирования показателя H учитывать предысторию процесса смешения. Тем самым появляется возможность правильно описать важнейшую особенность диспергирующего смешения ингредиентов полимерной смеси, а именно – изменение ее статистических характеристик в процессе смешения, а характерное время τ приобретает смысл времени релаксации.

Тогда процесс дрейфа частиц среднестатистически подчиняется соотношению:

$$\Delta x \sim s|t - t_0|^H. \quad (6)$$

Отсюда имеем оценку среднего квадратического отклонения [3]:

$$\sigma(\Delta t) \sim (\Delta t)^H. \quad (7)$$

Введем безразмерную временную координату $\eta = \frac{t}{\tau}$ и запишем закон обобщенного броуновского блуждания в виде, предложенном Мальденбротом и Ван Нессом [4]:

$$\Delta X_H = \frac{1}{\Gamma\left(H + \frac{1}{2}\right)} \int_0^\eta K(\eta - \eta_1) dX(\eta_1), \quad (8)$$

где $\Gamma\left(H + \frac{1}{2}\right)$, ядро нелокального соотношения (8), определим следующим образом:

$$K(\eta - \eta_1) \sim (\eta - \eta_1)^{H-1/2}. \quad (9)$$

Дискретный аналог этого закона для приближенных расчетов и компьютерного эксперимента можно получить методами работ [1,5,6]:

$$X(\eta) - X(\eta-1) \sim \frac{1}{\Gamma\left(H + \frac{1}{2}\right)} \sum_{i=n}^{\eta} K\left(\frac{\eta-1}{n}\right) n^{-1/2} \rho_i, \quad (10)$$

где ρ_i – набор нормально распределенных случайных величин.

Определенный таким образом закон перемешивания является нелокальным в том смысле, что при значении параметра $H > 1/2$ интенсивность перемешивания в любой момент времени η зависит от предыстории процесса и определяется кинетическими характеристиками во все предшествующие моменты $\eta_1 \leq \eta$.

Важной особенностью диспергирующего перемешивания является зависимость эффективного коэффициента диффузии (коэффициента перемешивания) от времени [1]. С помощью предложенной модели эта особенность моделируется с помощью коэффициента аномальной фрактальной диффузии [5, 6]:

$$D_{ef} = D(\Delta t)^{2H-1}. \quad (11)$$

Основным параметром, с помощью которого можно произвести идентификацию модели, является фрактальная размерность. Нами принята методика определения фрактальной размерности смеси на основе измерения эффективных коэффициентов диффузии.

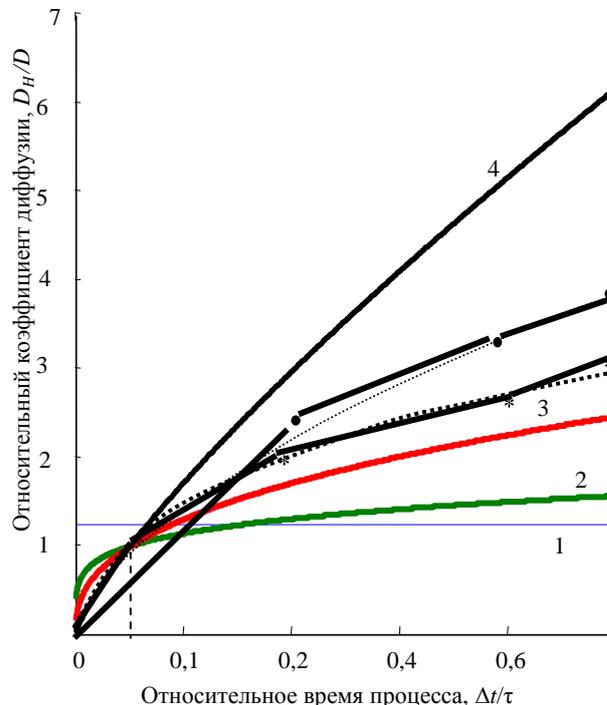


Рис. 1. Изменение эффективного коэффициента диффузии при смешении ингредиентов резиновых смесей во времени. Теоретические кривые: 1 – $H = 0,5$; 2 – $H = 0,6$; 3 – $H = 0,7$; 4 – $H = 0,8$. Экспериментальные кривые: * – каучук 1; • – каучук 2

Fig. 1. Change in the effective diffusion coefficient at the ingredients mixing the rubber mixtures vs time. Theoretical curves: 1 – $H = 0,5$; 2 – $H = 0,6$; 3 – $H = 0,7$; 4 – $H = 0,8$. Experimental curves: * – rubber 1; • – rubber 2

Определение эффективного коэффициента диффузии производили методом трассера с использованием красящего вещества [5]. На рис. 1 приведен график зависимости $D_{ef}(H)$ по истечении полного цикла резиносмешения. Здесь $D_{0ef}(H)$ – коэффициент, рассчитанный при $H = 0,5$.

Из рис. 2 видно, что перемешивание ингредиентов с каучуком 1 хорошо согласуется с фрактально-диффузионной моделью при $H \approx 0,71$, а при перемешивании ингредиентов с каучуком 2 – при $H \approx 0,725$. Это объясняется большей вязкостью каучука 2 (СКД – синтетический каучук дивиниловый). В то время как каучук 1 (СКМС-30 – синтетический каучук метилстирольный с содержанием метилстирола 30%; АРКМ-15: А – сополимеризация проведена при низкой температуре, Р – использован регулятор, К – использована канифоль, М – маслonaполненный, 15 – содержа-

ние масла в %) представляет собой хрупкий материал.

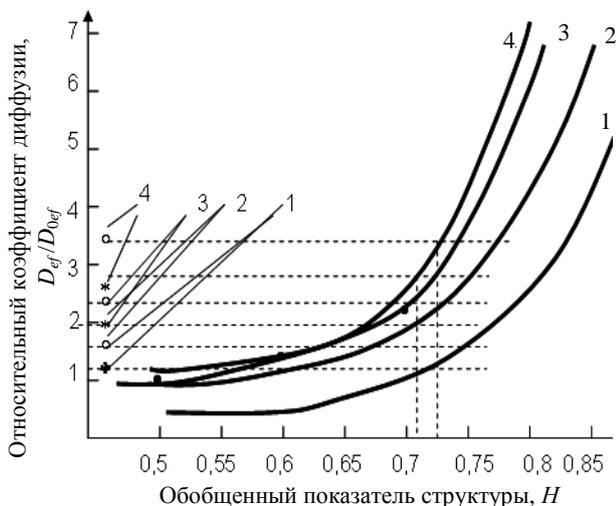


Рис. 2. Идентификация модели и определение параметра H .
● – расчетные точки; * – каучук 1; ○ – каучук 2.

$$\Delta t/T = 0.15(1), 0.25(2), 0.5(3), 0.75(4)$$

Fig. 2. Model identification and determination of parametric variable H . ● – calculated points; * – rubber 1; ○ – rubber 2.

$$\Delta t/T = 0.15(1), 0.25(2), 0.5(3), 0.75(4)$$

Таким образом удается описать сложную динамическую структуру среды с помощью нескольких определяющих параметров, основными из которых являются эффективный динамический коэффициент диффузии и фрактальная размерность среды.

Кафедра технологических процессов и аппаратов

ЛИТЕРАТУРА

1. **Вострокнутов Е.Г., Новиков М.И.** Современные представления о механизме смешения каучуков с ингредиентами резиновых смесей. М.: ЦНИИТЭ нефтехим. 1971. 76 с.;
Vostroknutov E.G., Novikov M.I. Modern conceptions on mechanism of rubbers mixing with components of rubber mixtures. M.: ZNITEneftekhim. 1971. 76 p.
2. **Васильев В.А., Зайцев А.И., Капанова А.Б., Кузьмин О.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 4. С. 72-74;
Vasiliev V.A., Zaitsev A.I., Kapranova A.B., Kuzmin O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N. 4. P. 72-74 (in Russian).
3. **Торнер Р.В.** Основные процессы переработки полимеров. Теория и методы расчета. М.: Химия. 1972. 454 с.;
Torner R.V. Basic Processes of Processing the Polymers. Theory and Methods calculations. M.: Khimiya. 1972. 454 p. (in Russian).
4. **Волощук В.М.** Кинетическая теория коагуляции. Л.: Гидрометеиздат. 1984. С. 324;
Voloshuk V.M. Kinetic Theory of Coagulation. L.: Hidrometeoizdat. 1984. P. 324. (in Russian).
5. **Мор В.Д.** Теория смешения и диспергирования // В кн. «Переработка термопластичных материалов» под ред. Бернхардта Э. М.: Химия. 1965. С. 435;
Mor V.D. Theory of Mixing and Dispersion. In book Treatment of plastics. M.: Khimiya. 1965. P. 435 (in Russian).
6. **Федер Е.** Фракталы. М.: Мир. 1991. 262 с.;
Feder E. The Fractals. M.: Mir. 1991. 262 p. (in Russian).

С.П. Бобков, С.С. Смирнов

ПРОВЕРКА АДЕКВАТНОСТИ ДИСКРЕТНОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ДЕФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА

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

Статья посвящена исследованию адекватности дискретной модели, описывающей процесс упругой деформации одномерного твердого тела. Рассмотрено распространение импульсов в теле и их отражение от границы раздела сред. Проверено выполнение закона сохранения энергии.

Ключевые слова: дискретные модели, клеточные автоматы, упругие волны

Ранее нами были рассмотрены возможности применения дискретных динамических моделей в виде клеточных автоматов для анализа процесса распространения упругих волн в твердых телах [1]. При этом непрерывное пространство разбивалось на элементы, каждый из которых работал как конечный детерминированный автомат. Состояние элементарного автомата на каждом шаге дискретного времени зависело от его предыдущих состояний и состояний элементов – соседей. С использованием закона Гука была получена функция переходов для моделирования процесса деформирования одномерного упругого тела, которая имеет вид [2]:

$$u_i(t_{k+1}) = 2u_i(t_k) - u_i(t_{k-1}) + \frac{\Delta t^2}{h^2} [C_{i+1}^2 [u_{i+1}(t_k) - u_i(t_k)] - C_{i-1}^2 [u_i(t_k) - u_{i-1}(t_k)]], \quad (1)$$

где $u_i(t_k)$ – смещение (абсолютная деформация) i -го элемента в момент времени t_k ; C_i – скорость упругой волны в материале элемента; Δt – шаг по времени; h – шаг по координате.

Нетрудно показать, что выражение (1), а также получаемые из него функции переходов для крайних элементов тела, являются локальными правилами, описывающими макроскопические взаимодействия элементов в идеально упругом материале.

Помимо величины абсолютной деформации еще одним параметром распространения возбуждения по стержню является относительная деформация. Она характеризует не абсолютный, а относительный сдвиг элемента вдоль координатной оси. Кроме того, интересно также рассмотреть скорости элементов при движении импульса по стержню. Напомним, что в рамках дискретной модели все точки элемента движутся одинаково.

Эти параметры рассматриваемого процесса можно выразить так.

Величина средней относительной деформации i -го элемента в момент времени t_k :

$$\varepsilon_i(t_k) = \frac{u_{i+1}(t_k) - u_i(t_k)}{h} \quad (2)$$

Средняя скорость элемента i в момент времени t_k

$$v_i(t_k) = \frac{u_i(t_k) - u_i(t_{k-1})}{\Delta t} \quad (3)$$

Проверить адекватность и, в конечном итоге, применимость рассматриваемого подхода можно путем сравнения полученных модельных результатов с известными общепринятыми положениями.

Рассмотрим распространение одиночного импульса по однородному одномерному стержню.

Значения основных параметров процесса примем аналогичными рассмотренным ранее [2], т.е. плотность материала стержня – 2000 кг/м³; скорость звука в материале – 5000 м/с, стержень длиной 20 мм разбит на 20 элементов с шагом 1 мм, шаг по времени 0,2 мкс.

Внешнее воздействие осуществляется на первый (крайний слева) элемент четырьмя импульсами амплитудой 0,05, 0,05, -0,05 и -0,05 мкм соответственно и продолжительностью в один шаг по времени.

На рисунке представлены результаты моделирования в виде значений смещений (абсолютной деформации) u_i , относительной деформации ε_i и скорости волновой поверхности v_i элементов. Моменты времени τ_i равны шагам по времени с номерами 5, 10, 20 и 29, соответственно. Импульсы, движущиеся в обратном направлении, изображены пунктирной линией.

Анализ данных показывает следующую картину процесса.

Импульс смещения произвольной формы движется по стержню, отражается от свободного конца стержня и продолжает движение в противоположном направлении. При этом форма импульса не искажается. Это полностью соответствует картине распространения возмущения в идеаль-

ном случае (без потерь энергии). То же можно сказать об импульсах относительной деформации и скорости волновых поверхностей.

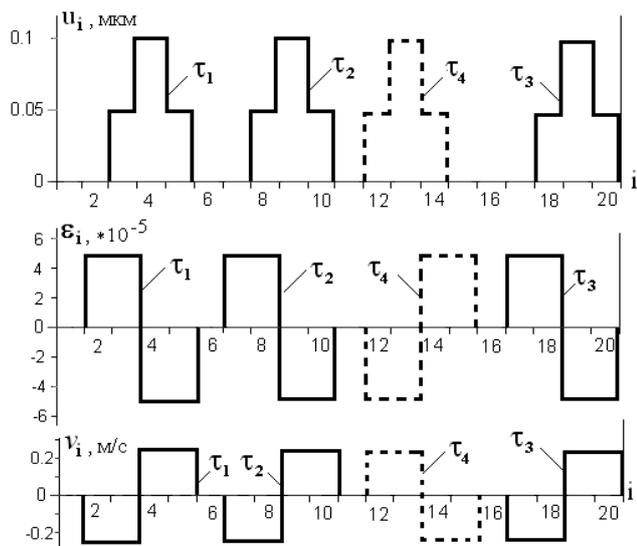


Рис. Моделирование процесса деформирования тела
Fig. Modelling the deformation process of a solid

Рассмотрим подробнее процесс отражения импульсов от свободного конца стержня. Согласно модели отраженные импульсы имеют ту же фазу, что и падающий. Поведение волн на границе двух сред подробно описано в монографии [3]. Здесь указано, что процесс отражения зависит от величины следующего параметра

$$\gamma = \frac{\rho_2 C_2}{\rho_1 C_1} \quad (4)$$

где ρ – плотности, C – скорости волн (индексы 1 и 2 относятся к материалу стержня и окружающей среды).

В нашем случае плотность среды 2 игнорируется, т.е. $\gamma \approx 0$. Согласно [3] отражение импульсов на границе сред в таких условиях должно быть синфазным, что и подтверждается моделью.

Кроме того, из теории известно, что зависимости для скорости волновой поверхности (геометрическое место точек, движущихся одинаково) и относительной деформации описываются одной и той же функцией, но с разными знаками. Из рис. легко заметить, что скорость волновой поверхности и относительная деформация для любой клетки и любого момента времени находятся в противоположных фазах. Это полностью согласуется с теорией.

Необходимым элементом проверки корректности функции переходов (1), является проверка сохранения механической энергии в стерж-

не при отсутствии ее диссипации после прекращения внешнего воздействия на него.

В процессе распространения воздействия в стержне, частицы материала движутся и, следовательно, обладают кинетической энергией. Кроме того, изменение объема элементов стержня, их деформация связана с изменением потенциальной энергии. Полная энергия, которой обладает стержень при распространении в нем механического возбуждения, будет суммой этих двух видов энергии. Поскольку нами рассматривается стержень из идеального материала, в котором отсутствуют потери, исследуемая система является консервативной. То есть суммарная полная энергия элементов – клеток должна сохраняться для любого момента времени.

Плотность (отношение к единице объема) полной энергии i -го элемента в момент времени t_k можно определить так:

$$w_i(t_k) = w_{\text{кин}}(t_k) + w_{\text{пот}}(t_k) = \frac{\rho}{2} [v_i(t_k)]^2 + C^2 [\epsilon_i(t_k)]^2 \quad (5)$$

Для рассматриваемого примера должно выполняться условие:

$$\sum_{i=1}^{20} w_i(t_k) = \text{const} \quad (6)$$

Условие (6) должно выполняться для любого t_k после прекращения внешнего воздействия.

Результаты расчета суммарной плотности полной энергии представлены в таблице.

Таблица

Расчет суммарной плотности энергии
Table. Calculation of total power density

Номер шага по времени	1	2	3	4	5	6	...
Сумма плотности энергии, Дж/м ³	125	250	375	500	500	500	500

Расчеты показывают, что после окончания внешнего воздействия сумма плотности полной энергии материала, для всех $t_k \geq 4$ постоянна и равна 500 Дж/м³. Это еще раз подтверждает корректность предлагаемой модели.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бобков С.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 3. С.109-114.;
Bobkov S.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 3. P. 109-114 (in Russian).
2. **Бобков С.П., Смирнов С.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология». 2010. Т. 53. Вып. 8. С.100-102;
Bobkov S.P, Smirnov S.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 100-102 (in Russian).
3. **Горелик Г.С.** Колебания и волны. М.: Физматлит. 1959. 572 с.;
Gorelik G.S. Oscillations and waves. M.: Phizmatlit. 1959. 572 p. (in Russian).

А.М. Бессарабов, А.Л. Кочетыгов, А.В. Квасюк, Г.Е. Заиков

СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ И УПРАВЛЕНИЕ ИННОВАЦИОННЫМИ РЕСУРСАМИ ОТРАСЛЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ(Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН)
e-mail: chembio@sky.chph.ru

Для эффективной инновационной политики, осуществляемой государственными органами управления, проведен мезоэкономический анализ инновационных ресурсов химических промышленных комплексов Российской Федерации. На основе предложенной методологии системного анализа и современных экономико-математических моделей выявлены основные тенденции инновационного развития 165 ведущих предприятий химической и нефтехимической промышленности, проведено прогнозирование и интегрированная критериальная оценка инновационных ресурсов. Для Минпромторга России разработана система управления, информационное ядро которой составляют статистические формы «4-инновация» за 1995–2008 гг.

Ключевые слова: системный анализ, управление инновациями, инновационные ресурсы, информационные технологии, химическая и нефтехимическая промышленность

ВВЕДЕНИЕ

Одним из необходимых факторов успешного развития отраслевых промышленных комплексов является поддержка их инновационной деятельности государственными органами управления. Прежде всего, поддержка должна быть направлена на создание благоприятного инновационного микроклимата, выражающегося в мотивации стремлений предприятий к проектированию и реализации новшеств, а также смягчению и устранению негативного воздействия факторов, препятствующих инновационной деятельности.

Сложность и многообразие видов инновационной деятельности отраслевых промышленных комплексов определяет научную и практическую значимость проблемы систематизации объектов мезоэкономического анализа инновационной деятельности, а также методологических подходов к их изучению. Так как в каждый момент времени инновационная деятельность хозяйствующего субъекта может характеризоваться разной степенью интенсивности, разным ресурсным потенциалом и разным уровнем финансовых результатов, то необходимо создавать в этой области автоматизированные системы управления с использованием современных методов системного и факторного анализа, ориентируясь на принципы формирования сбалансированной иерархической системы показателей.

В качестве примера нами рассматривается один из базовых сегментов российской экономики – производственный комплекс химической и нефтехимической промышленности России. Для его поддержки и развития требуется активная госу-

дарственная инновационная политика, основанная на достоверной оценке инновационных ресурсов промышленных предприятий [1].

1. СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ИННОВАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ ОТРАСЛЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ РОССИИ

Для анализа инновационного развития химической и нефтехимической промышленности были проведены системные исследования в рамках экономики Российской Федерации [2]. Исследования проводятся на четырех уровнях иерархии (рис. 1): 1 – «виды экономической деятельности», 2 – «уровни технологичности отраслей», 3 – «виды производств (отрасли)», 4 – «химическая и нефтехимическая промышленность».

На 1-м уровне иерархии показано (рис. 2а), что по видам экономической деятельности максимальный выпуск инновационной продукции производится обрабатывающей промышленностью – 86% (615,68 млрд. руб.). Предприятиями других категорий были произведены значительно меньшие объемы продукции (98,34 млрд. руб.).

На следующем этапе анализа рассмотрены показатели инновационной деятельности предприятий по уровню технологичности производств. Лидерами по выпуску инновационной продукции являлись среднетехнологичные отрасли высокого уровня, включающие химический комплекс – более 267 млрд. руб.; среднетехнологичные отрасли низкого уровня произвели около 200 млрд. руб. инновационной продукции, низкотехнологичные и высокотехнологичные отрасли – 80,84 и 45,44 млрд. руб. соответственно (рис. 2б).



Рис. 1. Иерархическая структура системного анализа промышленного комплекса России
 Fig. 1. Hierarchical structure of system analysis of Russian industrial complex

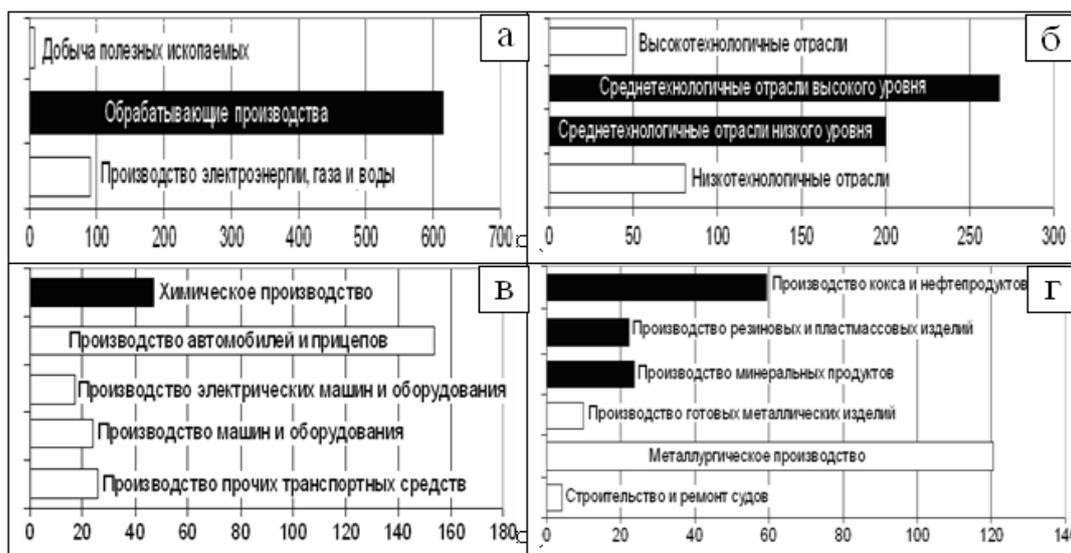


Рис. 2. Распределение объемов инновационной продукции (млрд. руб.) по видам экономической деятельности (а); уровням технологичности (б); среднетехнологичным отраслям высокого (в) и низкого (г) уровня
 Fig. 2. Volume distribution of innovative production (billion rubl.) on types of economical activity (a); on levels of technology (б); on middle technological sectors of high (в) and low (г) level

На 3-м уровне иерархии (рис. 1) были проанализированы индикаторы инновационной деятельности среднетехнологичных отраслей высокого уровня. Химическое производство по числу инновационно-активных предприятий находится на втором месте (25,8%). Объем инновационной продукции (рис. 2-в), произведенной предприятиями химического производства составляет 47,02 млрд. рублей.

Анализ выпуска инновационной продукции в рамках подгруппы среднетехнологичных отраслей низкого уровня показал следующие ре-

зультаты. Входящие в химический промышленный комплекс производства кокса и нефтепродуктов, минеральных продуктов, а также резиновых и пластмассовых изделий произвели 59, 24 и 23 млрд. рублей продукции соответственно (рис. 2г). В результате расчета показано, что химический комплекс выпускает инновационной продукции на 151,87 млрд. рублей (~21,3% от всей инновационной продукции).

Для эффективного управления инновационным развитием химического промышленного комплекса России необходимо создание и внедре-

ние современных информационных технологий. Такие информационные системы способны диагностировать состояние предприятий, оказывать помощь в антикризисном управлении и обеспечивать выбор оптимальных решений по стратегии их развития [3].

2. АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ИННОВАЦИОННЫМИ РЕСУРСАМИ ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Для проведения комплексной обработки и достоверной оценки инновационных ресурсов разработана автоматизированная система управления «Innov-Chem». Она представляет собой интегрированный программный комплекс, разработанный на основе СУБД Microsoft Access. Структурно-функциональная составляющая информационно-аналитической системы «Innov-Chem», предназначенная для аналитической обработки хранимых данных, спроектирована и реализована с учетом специфики поставленной органами управления (Минпромторг России) задачи оценки инновационных ресурсов химической и нефтехимической промышленности.

С помощью программного комплекса «Innov-Chem» был проведен анализ инновационной деятельности 165 промышленных предприятий за период 1995-2008 гг. в нескольких направлениях. В базу данных программы занесены данные из статистических форм «4-инновация», ежегодно подаваемых ведущими предприятиями химической и нефтехимической промышленности в Минпромторг России. Оценивались количественные и качественные показатели инновационной деятельности, как по всей совокупности предприятий, так и в региональном и отраслевом сечениях.

Интерфейс системы позволяет производить анализ и оценку предприятий в отраслевых сечениях (минеральные удобрения, лакокрасочная, шинная и др.). Помимо этого, анализ можно проводить с учетом принадлежности предприятий к федеральным округам (региональный анализ). Программный комплекс «Innov-Chem» обладает широким диапазоном функциональных возможностей. По выполняемым функциям система делится на три уровня: данные, анализ и представление данных. В соответствии с этими уровнями разработана функционально-логическая схема (рис. 3).

Базовый визуальный элемент системы «Innov-Chem» (главная форма, посредством которой осуществляется управление) состоит из двух логических частей: основной и подчиненной. В основной части формы сосредоточены базовые

элементы управления системы: «Ввод основных сведений по предприятиям», «Ввод и корректировка статформ 4-инновация», «Отраслевой анализ», «Региональный анализ», «Анализ качественных показателей». Они представлены в виде главного меню. Благодаря тому, что базовые элементы доступны из любого раздела системы, пользователю легче ориентироваться в программе.

В разделе «Ввод и корректировка статформ «4-инновация» пользователю предлагается экранная форма, состоящая из двух полей. Одно поле содержит основные сведения о предприятии, которые в данном разделе изменению не подлежат, и поле с данными, представленными в соответствии со статформой «4-инновация». Чтобы внести изменения, необходимо выбрать предприятие. Выбор осуществляется как путем поиска нужного предприятия из списка, так и с помощью ввода названия с клавиатуры. Необходимо задать год, в котором будут производиться изменения. Все данные разбиты на 4 категории: кадровые показатели; затраты на инновации; источники финансирования; выпуск продукции. В нижней части формы пользователю предлагаются следующие операции: сохранить изменения за указанный год или удалить данные за указанный год.

Экранная форма регионального анализа (рис. 4) позволяет пользователю выбор федерального округа и предприятия, относящихся к этому округу для дальнейшего анализа, который проводится как по кадровым, так и по экономическим показателям. В качестве примера приведена выводная графическая форма (Microsoft Excel) обобщенного регионального анализа, которая показывает, что число инновационно-активных предприятий по федеральным округам РФ отличается за разные годы. Наибольший удельный вес среди обследованных предприятий принадлежит Приволжскому ФО (26,3%), в то время как наименьшее количество предприятий, проводящих инновационную деятельность, сосредоточено в Северо-Западном ФО (2,6%). В Дальневосточном ФО инновационно-активные предприятия отсутствовали.

Применение информационно-аналитического комплекса «Innov-Chem» для системного анализа государственными органами управления инновационных ресурсов химической и нефтехимической промышленности России позволяет обеспечить выбор оптимальных решений по стратегии развития отрасли. Удобство и простота интерфейса, электронных форм для ввода прямых показателей из статистических форм «4-инновация» и представления итоговых результатов анализа способны ускорить и оптимизировать

процедуру принятия управленческих решений. Несомненным преимуществом системы является возможность анализа инновационных индикато-

ров в рамках федеральных округов России, а также отдельных отраслей химической и нефтехимической промышленности.



Рис. 3. Функционально-логическая схема пользовательского интерфейса «Innov-Chem»
Fig. 3. Functional-logical scheme of user interface «Innov-Chem»

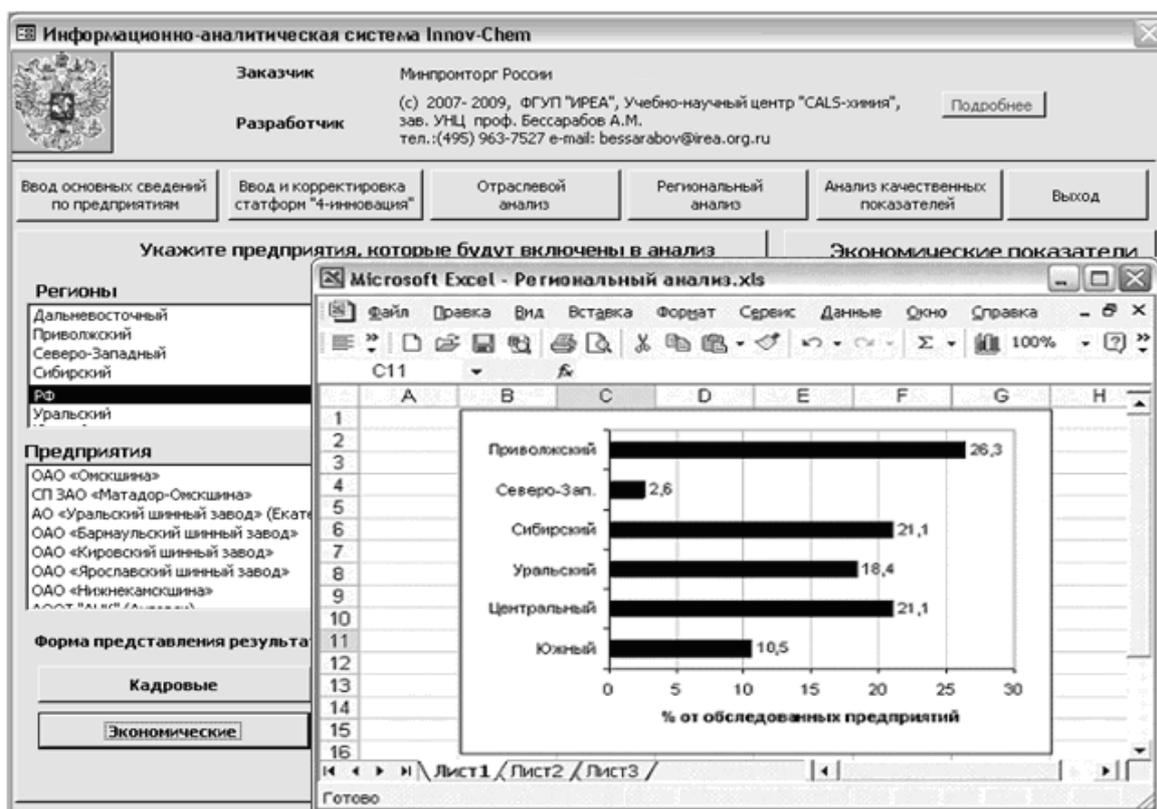


Рис. 4. Подсистема регионального анализа размещения предприятий
Fig. 4. Sub-system of regional analysis of plants location

3. СИСТЕМНЫЙ МЕЗОЭКОНОМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ИННОВАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ ОТРАСЛЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ (НА ПРИМЕРЕ ХИМИЧЕСКОЙ И НЕФТЕХИМИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ)

Компьютерный анализ показал, что в последние годы наблюдалось снижение показателей инновационной деятельности. Если в 2000 г. удельный вес инновационно-активных предпри-

ятий составлял более 75%, то в 2008 г. число их уменьшилось на 25%. Удельный вес инновационной продукции в объеме выпуска имел тенденцию к снижению за 1995-2008 гг. от 20% до 5%. Удельный вес работников НИОКР снизился на 0,3% за 2000-2008 гг., а доля специалистов с высшим образованием увеличилась на 5,3%.

Проведенный анализ структуры инноваци-

онной продукции (рис. 5а) показал, что в категории «вновь внедренная продукция» наблюдаются скачкообразные изменения от 10% в 1995 г. до 80% в 2005 г. По сравнению с 1995 г., в 2008 г. удельный вес усовершенствованной продукции сократился более чем в 3 раза с 63% до 20%.

В 1995 г. в общем объеме инновационной продукции преобладали продуктовые инновации, а в 2008 г. практически вся инновационная деятельность обследованных химических предприятий заключалась в разработке и внедрении процессных инноваций (рис. 5б). Основным рынком сбыта продукции предприятий является российский. Число этих заводов выросло за три послед-

них года на 11%. За это же время увеличилось на 16% и количество предприятий химического комплекса, поставляющих продукцию на зарубежные рынки.

Основным источником финансирования инновационной деятельности химической и нефтехимической промышленности в 2008 году являются собственные средства предприятий (69,6%), что ниже уровня 1995 г. на 21,6%. Значительно увеличилось финансирование инноваций за счет прочих источников (главным образом за счет привлечения кредитов и займов): с 5,2% до 30,4% за 1995-2008 гг.

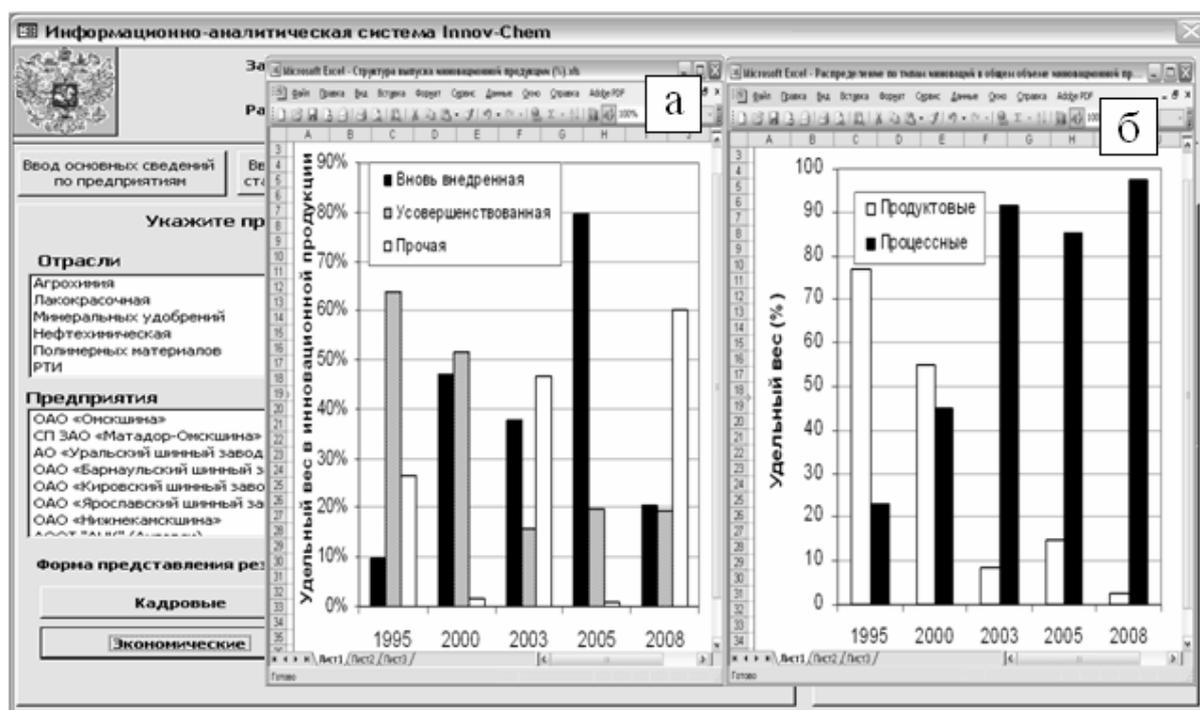


Рис. 5. Подсистема анализа количественных инновационных показателей (%): а - виды инновационной продукции; б - типы инноваций

Fig. 5. Sub-system of analysis of quantitative innovative indexes (%): a-kinds of innovative productions; (б) – innovative types

Анализ в категории затрат на инновации проводился с использованием подсистемы отраслевого анализа. В структуре затрат на инновации химической и нефтехимической промышленности в 2008 г. наибольший объем занимали затраты на производственное проектирование (около 900 млн. руб.), а в 1995 г. – затраты на приобретение машин и оборудования (710 млн.руб.) (рис. 6а). С помощью подсистемы отраслевого анализа в данном сечении также была рассмотрена шинная промышленность [4].

Показано, что предприятия этой отрасли наибольший объем средств за весь анализируемый период вкладывали в производственное проектирование, а также в приобретение машин и оборудования (рис. 6б).

Общая структура видов инновационной деятельности предприятий в 2008 г. претерпела некоторые изменения по сравнению с 1995 г. Снизилось количество предприятий, ведущих исследования и разработки (на 18,5%), осуществляющих приобретение новых технологий (на 48,5%). Увеличилось число предприятий, приобретающих машины и оборудование и ведущих производственное проектирование на 19,7% и 5,6% соответственно.

В результате факторного анализа показано, что удельный вес вновь внедренной инновационной продукции (Y_1) в наибольшей степени зависит от затрат на исследования и разработки (X_1): коэффициент корреляции $r_{11} = 0,74$. Наименьшее влияние оказывают расходы на приобретение ма-

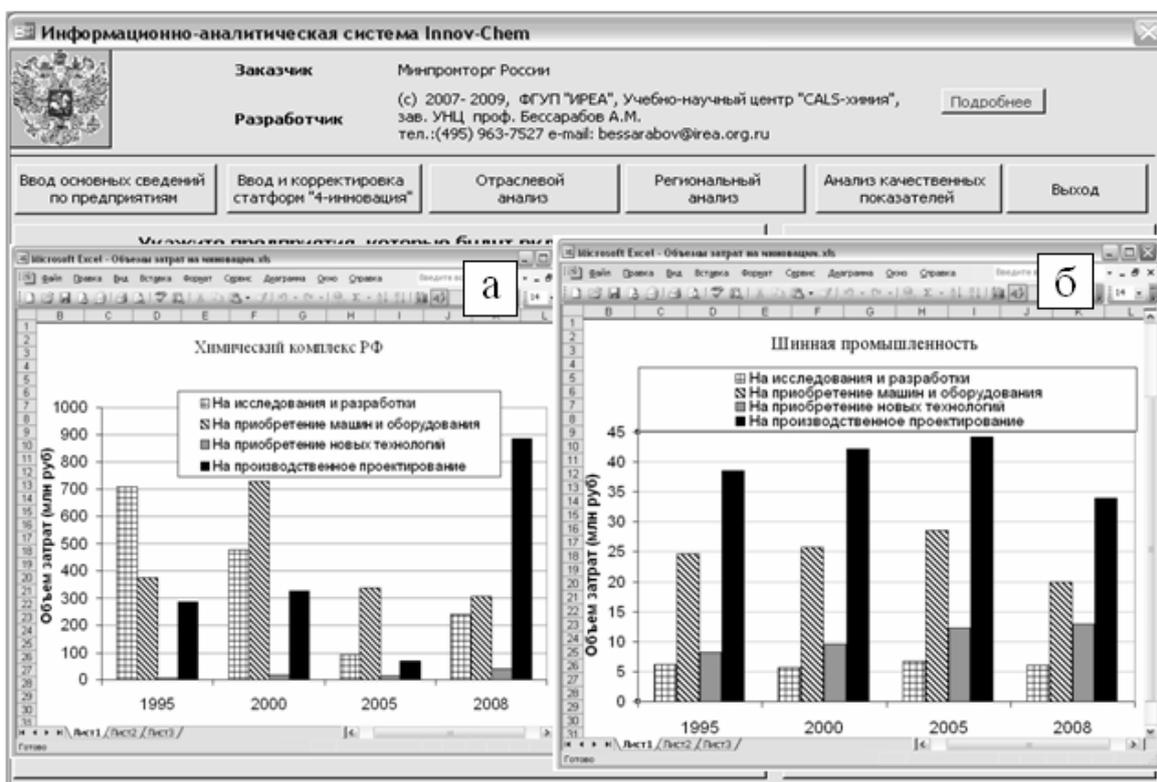


Рис. 6. Подсистема отраслевого анализа. Анализ объемов затрат на инновации (млн. руб.): а – химический комплекс РФ; б – шинная промышленность

Fig. 6. Sub-system of sector analysis. Analysis of expenditure volume on innovation (billion rubl.): RF chemical complexe; б- tire industry

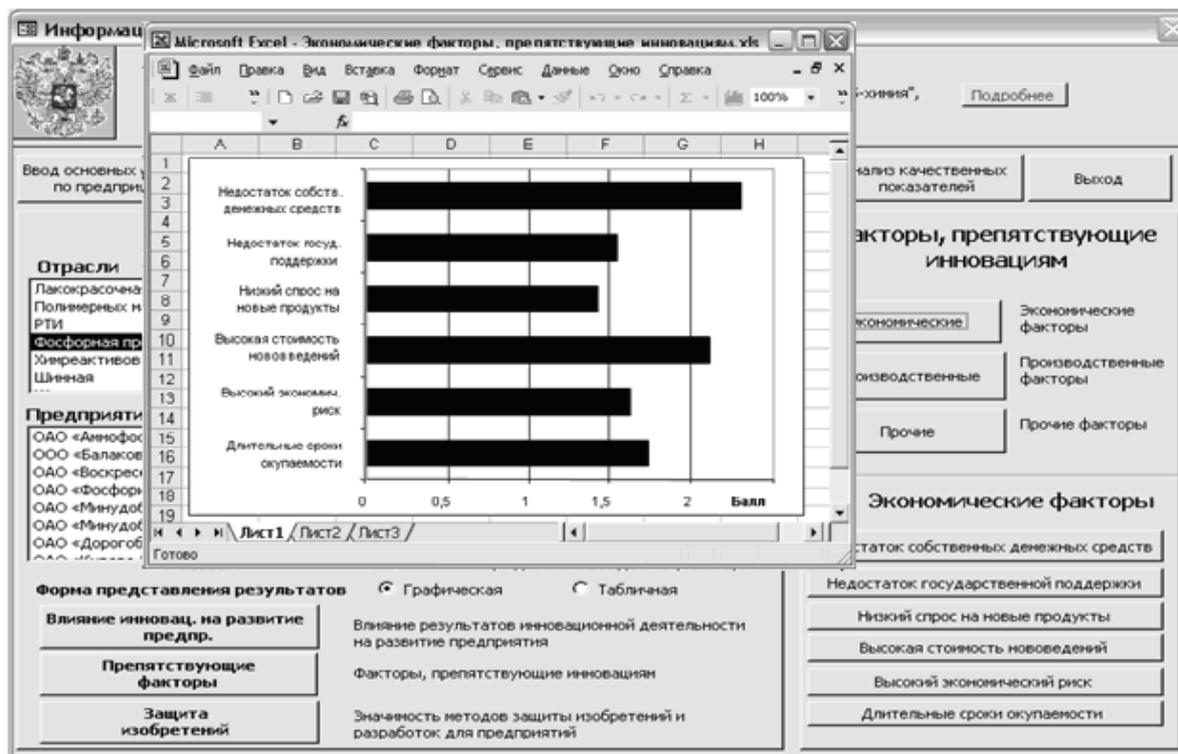


Рис. 7. Подсистема анализа качественных показателей: экономические факторы, препятствующие инновациям

Fig. 7. Sub-system of analysis of quantitative indexes: economical factors interfering with innovations

шин и оборудования (X_2 : $r_{12}=0,56$), и новых технологий (X_3 : $r_{13}=0,21$). Удельный вес усовершенствованной инновационной продукции (Y_2) наибо-

лее тесно коррелирует также с затратами на исследования и разработки ($r_{21}=0,47$), а влияние расходов на «новые технологии» и «машины и обо-

рудование» несколько ниже – соответственно $r_{23}=0,41$ и $r_{22}=0,20$.

Далее был проведен анализ качественных показателей инновационного развития, которые включают в себя: факторы, препятствующие инновациям и влияние результатов инновационной деятельности на развитие предприятий. Они представляются в формах «4-инновация» в виде 4-х балльных оценок: от 0 до 3, отражающих степень влияния показателя. В качестве примера (рис. 7) показан анализ шести (из 15) факторов, препятствующих инновациям: длительные сроки окупаемости нововведений, низкий спрос на новые продукты и др. Исходя из результатов анализа, наиболее существенными факторами оказались «недостаток собственных денежных средств» (2,3) и «высокая стоимость нововведений» (2,1).

Рейтинг результатов инновационной деятельности, рассчитанный исходя из оцененной предприятиями степени воздействия инноваций на развитие производства, свидетельствует, что

инновационная деятельность на предприятиях оказала наиболее существенное влияние на сохранение и расширение традиционных рынков сбыта (2,8 балла). Влияние инноваций на замену устаревшей продукции (1,4) и сокращение затрат на заработную плату (1,1) оценено руководителями предприятий как незначительное.

4. ЭКОНОМИКО-МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА ИННОВАЦИОННЫХ РЕСУРСОВ

На примере отраслевого комплекса шинной промышленности проведена экономико-математическая оценка инновационных ресурсов. С помощью теории полиномов Чебышева (P_i) для 12 ведущих заводов шинной промышленности была осуществлена интерполяция и прогнозирование средних значений объема выпуска инновационной продукции (y_i) за 2000-2009 гг. (z_i). По имеющимся значениям анализируемого показателя были получены данные для построения аппроксимационного полинома Чебышева (таблица).

Таблица

Основные параметры полинома Чебышева для интерполяции и прогнозирования объемов выпуска инновационной продукции

Table. Basic parameters of Chebyshev polynomial for interpolation and forecasting the production volumes of innovative productions

Год	z_i	y_i	$P_1(i)$	$y_i P_1(i)$	$P_2(i)$	$y_i P_2(i)$	y_i^2	$P_1(i)^2$	y
2000	1	145,8	-5,5	-801,9	-5,33	777,1	21257,64	30,25	608,3
2005	6	98,4	-0,5	-49,2	-2,67	-262,4	9682,56	0,25	421,4
2006	7	191,1	0,5	95,6	-2,67	-509,6	36519,21	0,25	389,1*
2007	8	98,4	1,5	147,6	-0,67	-65,6	9682,56	2,25	353,8*
2008	9	0,0	2,5	0,0	3,33	0,0	0,00	6,25	323,0
2009	10	-323,0	3,5	-1130,5	9,33	-3014,7	69529,26	17,50	294,9**

Примечание: * интерполированное значение; ** прогнозное значение

Note: * -interpolated value; ** - forecasting value

В результате обработки статистических данных получена следующая модель полинома Чебышева второй степени:

$$y = 118,87 - 27,72(z - 3,5) - 7,77(z^2 - 7z + 9,33), \quad (1)$$

где y – объемы выпуска инновационной продукции, млн.руб.; z – порядковый номер года.

С помощью модели (1) по имеющимся данным за 2000, 2005 и 2008 гг. проведена интерполяция значений выпуска инновационной продукции в 2006 и 2007 годах. Также проведена экстраполяция значения показателя на 2009 год. Показано, что во всем анализируемом временном интервале объемы выпуска инновационной продукции имеют тенденцию к снижению, которая, согласно прогнозу, имеет продолжение и в 2009 г.

В результате системного анализа инновационных индикаторов предложен интегрированный критерий инновационного потенциала, по-

зволяющий провести сравнительную оценку инновационной деятельности предприятий шинной промышленности. Для разработки интегрированного критерия рейтинговой оценки шинных заводов были использованы наиболее информативные статические и динамические индикаторы инновационного развития.

Для каждого из проанализированных предприятий шинной промышленности значение рейтингового критерия (R) рассчитывалось по следующей формуле:

$$R_i = l_1 \frac{S_i}{\sum_{i=1}^n S_i / n} + l_2 \frac{D_i}{\sum_{i=1}^n D_i / n}, \quad i = 1, \dots, n, \quad (2)$$

где: l – весовые коэффициенты, рассчитываемые по лексикографическому принципу ($l_1=0,67$; $l_2=0,33$); S_i – объем инновационной продукции шинного завода на одного работника за 2008 г.;

D_i – динамический индекс кадрового потенциала (соотношение среднесписочной численности работников 2008 г. к 2000 г.); n – численность предприятий шинной промышленности ($n = 12$).

Значения интегрированного критерия было рассчитано для всех предприятий шинной промышленности, а также для холдингов. Согласно результатам анализа показано, что наивысшее значение критерия у «Нижекамских шин» ($R=1,73$), а наихудшее у «Московского шинного завода» ($R = 0,25$). По методологии критериального анализа отраслевых научных организаций [5] вся совокупность предприятий шинной промышленности была разделена на три группы инновационной привлекательности: высшая ($R1$) – рейтинг выше 1,3 балла; средняя ($R2$) – рейтинг от 1,0 до 1,3; низшая ($R3$) – рейтинг ниже 1,0. Проведенный анализ показывает высокий уровень инновационного развития предприятий группы $R2$ (и тем более $R1$) и слабый инновационный менеджмент на предприятиях, относящихся к группе $R3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе исследования была разработана иерархическая структура системного анализа инновационных ресурсов химической и нефтехимической промышленности в рамках промышленного комплекса России. Проведен анализ инновационных ресурсов на следующих 3-х уровнях иерархии: виды экономической деятельности, уровень технологичности отраслей и виды производств.

Для управления инновационными ресурсами отраслевых комплексов химической и нефтехимической промышленности разработана информационно-аналитическая система «Innov-Chem». В информационные базы программы занесены статистические данные (статформа «4-инновация») по 165 ведущим предприятиям за 1995-2008 гг. Проведен анализ динамики основных инновационных индикаторов в различных информационных сечениях: анализ всей совокупности предприятий (165 комбинатов, заводов и др.), региональный анализ, отраслевой анализ и др. Выявлены основные особенности и тенденции инновационного развития химической и нефтехимической промышленности России.

Результаты системного анализа показали, что вклад научно-технической составляющей инновационных ресурсов предприятий за рассматриваемый период (1995-2008 гг.) оставался недостаточным, так как инновационные процессы последних лет практически не были направлены на усовершенствование и повышение конкурентоспособности выпускаемой продукции (значение основных показателей развития инновационной

сферы колебалось на достаточно низком уровне). Таким образом, расширение объемов производства в последние годы происходило не за счет обновления ассортимента продукции и освоения выпуска новых товаров, а за счет тиражирования старых образцов, т.е. существенный рост химического производства носил экстенсивный характер и осуществлялся, в основном, за счет загрузки созданных мощностей.

На примере отраслевого комплекса шинной промышленности (12 ведущих предприятий) проведена экономико-математическая оценка инновационных ресурсов. С помощью теории полиномов Чебышева была проведена интерполяция и прогнозирование средних значений объема выпуска инновационной продукции на одно предприятие за 2000-2009 гг. Предложена математическая модель интегрированной критериальной оценки инновационного потенциала и на основе рейтингового анализа все предприятия шинной промышленности распределены по 3 группам инновационной привлекательности.

Полученные результаты системного анализа инновационных ресурсов химической и нефтехимической промышленности вошли в конкурсные проекты Минпромэнерго России № 0410.0810000.06.014д, Минпромторга России № 8411.0816900.13.057 и № 8411.0816900.13.057-2009. Информационный комплекс «Innov-Chem» успешно внедрен и эксплуатируется в Департаменте химико-технологического комплекса и биоинженерных технологий Минпромторга России.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бессарабов А.М., Квасюк А.В., Кочетыгов А.Л.** // Теоретические основы химической технологии. 2009. Т. 43. № 4. С. 466-475;
Bessarabov A.M., Kvasyuk A.V., Kochetygov A.L. // Teor. osn. khim. tekhnol. 2009. V. 43. N 4. P. 466-475 (in Russian).
2. Индикаторы инновационной деятельности: 2009. Статистический сборник. М.: ГУ-ВШЭ. 2009. 488 с;
Indexes of innovative activity: 2009. Statisticheskii sbornik. M.: GU-VShE. 2009. 488 p. (in Russian).
3. **Бобков С.П., Власов А.П., Чаусова С.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 126-128;
Bobkov S.P., Vlasov A.P., Chausova S.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V.54. N 11. P. 126-128 (in Russian).
4. **Бессарабов А.М., Квасюк А.В., Кочетыгов А.Л., Смургина Ю.А., Ягудин С.Ю.** // Нефтепереработка и нефтехимия. 2009. № 9. С. 3-6;
Bessarabov A.M., Kvasyuk A.V., Kochetygov A.L., Smurygina Yu.A., Yagudin S.Yu. // Nefteper. i neftekhim. 2009. N. 9. P. 3-6 (in Russian).
5. **Бессарабов А.М., Софиев А.Э., Квасюк А.В., Гафитулин М.Ю.** // Проблемы управления. 2010. № 1. С. 33-38.;
Bessarabov A.M., Sofiev A.E., Kvasyuk A.V., Gafituln M.Yu. // Problemy upravleniya. 2010. N 1. P. 33-38 (in Russian).

А.М. Алиев, Э.М. Мамедов, Г.С. Алиев, У.А. Абасова, И.Г. Меликова

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ ОПИСАНИЕ И РАСЧЕТ РЕАКТОРА ПРОЦЕССА ПАРОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТИЛОВОГО СПИРТА В МУРАВЬИНУЮ КИСЛОТУ

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

На основе экспериментальных данных, кинетической модели и теоретической оптимизации было осуществлено математическое описание процесса парофазного окисления метилового спирта в муравьиную кислоту на модифицированном цеолитном катализаторе Pd-морденит. Определено распределение температуры газовой смеси, изменение числа молей муравьиной кислоты, давление реакционной среды по длине реактора и его габаритные размеры.

Ключевые слова: математическое моделирование, окисление, метанол, муравьиная кислота, цеолит, расчет реактора

Одним из основных факторов, определяющих полноту расчета химико-технологического процесса является определение конструкции и размеров аппарата, выбор оптимального типа реактора. В связи с этим в данной работе математически описан и исследован процесс парофазного окисления метилового спирта на модифицированном цеолитном катализаторе Pd-морденит (0,1%Pd). В работах [1, 2] приведены результаты экспериментальных исследований и кинетическая модель данного процесса. На основе кинетической модели была выполнена теоретическая оптимизация процесса окисления метилового спирта в муравьиную кислоту, позволившая приблизиться к наилучшему оптимальному режиму процесса. Были в частности найдены оптимальные значения температуры, объемной скорости, мольные соотношения метанол : кислород : азот [3].

Целью данного исследования является разработка математической модели и расчет реактора процесса газофазного окисления метанола на катализаторе Pd-морденит.

Анализ экспериментальных и литературных данных [1-14] показал, что данный процесс можно описать математическими уравнениями, характеризующими изменение основных параметров процесса (число молей реакционной системы, температура, давление) по длине реактора. В связи с этим были осуществлены некоторые преобразования кинетических уравнений. В частности, выход муравьиной кислоты по длине реактора определялся по зависимости:

$$\frac{dA_3}{d\left(\frac{G_{кат}}{N_1^0}\right)} = r_3, \quad (1)$$

где r_3 – скорость протекания реакции, A_3 – выход

муравьиной кислоты, $G_{кат}$ – вес катализатора, N_1^0 – число молей метилового спирта.

Так как площадь поперечного сечения реактора имеет форму круга, то его можно вычислить по формуле:

$$S = \frac{\pi D^2}{4}, \quad (2)$$

где S – площадь сечения реактора; D – диаметр реактора.

Тогда массу катализатора можно выразить следующим образом:

$$G_{кат} = \rho_{нас} V_{кат} = \rho_{нас} S l = \rho_{нас} \frac{\pi D^2}{4} l \quad (3)$$

Где $\rho_{нас}$ – насыпная плотность катализатора ($\rho_{нас} = (1-\varepsilon)\rho_{кат}$; ε – порозность слоя, $\rho_{кат}$ – плотность катализатора); $V_{кат}$ – объем катализатора; l – длина реактора.

Подставив (3) в (1), получим:

$$\frac{dA_3}{d\left(\frac{G_{кат}}{N_1^0}\right)} = \frac{N_1^0}{\rho_{нас} \frac{\pi D^2}{4}} \frac{dA_3}{dl} = r_3 \quad (4)$$

Таким образом, находим изменение выхода муравьиной кислоты по длине реактора.

Такие же уравнения составлены и для других продуктов реакции: формальдегида (5) и двуокиси углерода (6):

$$\frac{N_1^0}{\rho_{нас} \frac{\pi D^2}{4}} \frac{dA_2}{dl} = r_2 - r_1, \quad (5)$$

$$\frac{N_1^0}{\rho_{нас} \frac{\pi D^2}{4}} \frac{dA_1}{dl} = r_1 - r_2 - r_3, \quad (6)$$

где r_2 и r_1 – соответственно скорости реакции получения формальдегида и двуокиси углерода.

Отметим, что уравнения (1) – (6) использовались для составления материального баланса данного процесса.

Оценку изменения давления по длине реактора, заполненного неподвижным слоем катализатора, производили по хорошо зарекомендовавшему себя уравнению Эргуна, учитывающему различные режимы обтекания частиц :

$$\frac{dP}{dl} = - \left(\frac{150}{Re} + 1.75 \right) \frac{\rho_{газ} u_0^2 \left(\frac{K}{\mu} - T_x \right)}{d_p g \varepsilon^3} \cdot 0.987 \cdot 10^{-5}, \quad (7)$$

где Re – критерий Рейнольдса, $\rho_{газ}$ – плотность газа, $кг/м^3$; g – ускорение свободного падения, $м/с^2$; u_0 – линейная скорость, $м/с$; d_p – эквивалентный диаметр частиц, $м$; ε – порозность слоя частиц; μ – вязкость газа, $кг/м \cdot с$; l – длина реактора, $м$, P – давление, $атм$, коэффициент $0,987 \cdot 10^{-5}$ характеризует связь между единицами измерения давления в $атм$ и $Па$.

Анализ литературных [7-15] и экспериментальных данных показал, что тепловой баланс данного процесса может быть описан уравнением:

$$\frac{dT}{dG_{кам}} = - \frac{\sum_{j=1}^3 r_j \Delta H_j}{\sum_{i=1}^7 n_i C_{pi}} - \frac{K \left(\frac{K}{\mu} - T_x \right)}{\sum_{i=1}^7 n_i C_{pi}}, \quad (8)$$

где K – коэффициент теплопередачи ($Дж/(м^2 \cdot К)$); T и T_x – температура в реакторе и окружающей среды соответственно ($К$); C_{pi} ($i=1,7$) – теплоемкость продуктов процесса: метилового спирта, кислорода, формальдегида, муравьиной кислоты, двуокиси углерода, воды и азота согласно индексу ($Дж/моль \cdot К$); ΔH_j – тепловой эффект j -й реакции ($Дж/моль$); r_j – скорость образования продуктов процесса.

Кроме того, были произведены расчеты тепловых эффектов реакций – ΔH_T и теплоемкостей продуктов процесса – C_{pi} .

В частности, получены эмпирические формулы теплового эффекта реакции образования и теплоемкости муравьиной кислоты в зависимости от температуры:

$$\begin{aligned} C_T &= 19,4 + 112,8 \cdot 10^{-3} T - 47,5 \cdot 10^{-6} T^2, \\ \Delta H_T &= -260800 - 15,15 T + 0,0263625 T^2 - \\ &\quad - 0,0000106 T^3, \end{aligned} \quad (9)$$

где ΔH_T – тепловой эффект реакции, C_T – теплоемкость.

С учетом изложенного, а также уравнений кинетики, теплового баланса и гидродинамики математическое описание процесса парофазного каталитического окисления метилового спирта в муравьиную кислоту можно представить в виде системы (10):

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{N_1^0}{\rho_{нас}} \frac{\pi D^2}{4} \frac{dA_3}{dl} &= r_3 \\ \frac{N_1^0}{\rho_{нас}} \frac{\pi D^2}{4} \frac{dA_2}{dl} &= r_2 - r_1 \\ \frac{N_1^0}{\rho_{нас}} \frac{\pi D^2}{4} \frac{dA_1}{dl} &= r_1 - r_2 - r_3 \\ \frac{dP}{dl} &= - \left(\frac{150}{Re} + 1.75 \right) \frac{\rho_{газ} u_0^2 \left(\frac{K}{\mu} - T_x \right)}{d_p g \varepsilon^3} \cdot 0.987 \cdot 10^{-5} \\ \frac{4}{\rho_{нас} \pi D^2} \frac{dT}{dl} &= - \frac{\sum_{j=1}^3 r_j \Delta H_j}{\sum_{i=1}^7 n_i C_{pi}} - \frac{K \left(\frac{K}{\mu} - T_x \right)}{\sum_{i=1}^7 n_i C_{pi}} \end{aligned} \right. \quad (10)$$

Реализованная система (10) с учетом вспомогательных экспериментальных зависимостей позволяет определить распределение температуры газовой смеси, изменение числа молей муравьиной кислоты, давление реакционной среды по длине реактора и его габаритные размеры.

ЛИТЕРАТУРА

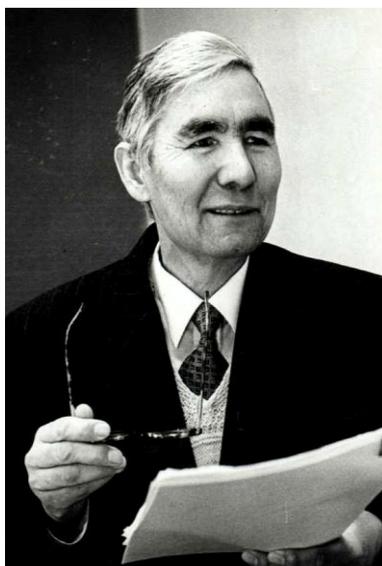
1. **Алиев А.М., Меджидова С.М., Шахтахтинский Т.Н., Гусейнов К.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып.6. С. 95-101;
Aliiev A.M., Medzhidova S.M., Shakhhtakhtinskiy T.N., Guseynov K.A. // Izv.Vyssh.Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 6. P. 95–101 (in Russian).
2. **Aliyev A.M., Mammadov E.M., Aliyev Q.S., Majidova S.M., Huseynov K.A.** // XIX International Conference on Chemical Reactors. Chemreactor-19. Vienna. Austria, 2010. PP-II-1. P. 336-337
3. **Алиев А.М., Мамедов Э.М., Алиев Г.С., Меджидова С.М.** // Сборник статей Международной конференции “Техническая химия. От теории к практике”. Пермь, 2010. С. 156-158.;
Aliiev A.M., Mamedov E.M., Aliev G.S., Medzhidova S.M. /Paper coll. of Int. Conf. “Technical Chemistry. From theory to practice. Perm. 2010. P. 156–158 (in Russian).
4. **Алиев А.М., Абасова У.А., Мамедов Э.М., Алиев Г.С.** // Азербайджанский химический журнал. 2011. №2. С. 111-115;
Aliiev A.M., Abasova U.A., Mamedov E.M., Aliev G.S. // Azerb. Khim. Journal. 2011. N 2. P. 111–115 (in Russian).
5. Краткий справочник физико-химических величин. Под ред. А.А.Равделя и А.М.Пономаревой. Л.: Химия. 1983. 232 с.;
Brief Handbook of Physical-Chemical values. / Ed. A.A.Ravdel and A.M. Ponomareva. L.: Khimiya. 1983. 232 p. (in Russian).
6. **Перри Дж.** Справочник инженера химика. Л.: Химия, т.1, 1969, 640 с.;
Perri J. Handbook of engineer -chemist. L.: Khimiya. 1969. V.1. 640 p. (in Russian).

7. **Байтимерова А. И.** // Дифференциальные уравнения и смежные проблемы: Тр. Междунар. конф. Уфа, 2008. Т.3.С.180-185;
Baiytimerova A.I. // Differential equations and related tasks. Proceedings of Int. Conf. Ufa. 2008. V. 3. P. 180–185 (in Russian).
8. **Аэров М.Э., Тодес О.М.** Гидравлические и тепловые основы работы аппаратов со стационарным и кипящим зернистым слоем. Л.: Химия. 1968. 512 с.;
Aerov M.E., Todes O.M. Hydraulic and heat bases of devices operation with stationary and fluidized granular layer. L.: Khimiya. 1968. 512 p. (in Russian).
9. **Быков В. И., Журавлев В. М.** Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов. Красноярск: ИПЦ КГТУ. 2002. 298 с.;
Bykov V.I., Zhuravlev V.M. Modeling and optimization of chemical-technological processes. Krasnoyarsk: IPS KGTU. 2002. 298 p. (in Russian).
10. **Мустафина С.А., Давлетшин Р.С., Балаев А.В., Спивак С.И.** // Обзорные прикладной и промышленной математики. 2005. Т. 12. Вып. 2. С. 446-447;
Mustafina S.A., Davletshin P.S., Balaev A.V., Spivak S.I. // *Obozrenie prikladnoy i promyshlennoy matematiki*. 2005. V. 12. N 2. P. 446–447 (in Russian).
11. **Кафаров В. В., Глебов М. Б.** Математическое моделирование основных процессов химических производств.- М.: Высшая школа. 1991. 400 с.;
Kafarov V.V., Glebov M.B. Mathematic modeling the basic processes of chemical productions. M.: Vyssh. Shkola. 1991. 400 p. (in Russian).
12. **Мустафина С. А., Валиева Ю. А., Спивак С. И.** // ММТТ-16. Сб. тр. Междунар. науч. конф. СПб. 2003. Т. 2. С. 38-39;
Mustafina S.A., Valieva Yu.A., Spivak S.I. //ММТТ-16. Proceedings of Int. Sci. Conf. SPb.:2003. V. 2. P. 38–39 (in Russian).
13. **Berty J. M.** Experiments in catalytic reaction engineering. Elsevier. 1999. 294 p.
14. **Lacks D. J.** // *AIChE J.* 2003. V. 49. N 11.
15. **Nauman E. B.** Chemical reactor design, optimization, and scaleup. N.Y.: Rensselaer Polytechnic Institute Troy, 2002. 618 p.

ПРОФЕССОР ЗАКИРЖАН САЛИМОВ.

ПОЛВЕКА В НАУКЕ

Профессор Закиржан Салимов – крупный ученый, создавший научную школу в области процессов и аппаратов химической технологии и получивший международное признание, доктор технических наук, профессор, академик Академии наук Республики Узбекистан. Основное направление его научной деятельности – оптимизация и интенсификация процессов химической технологии и нефтегазопереработки с целью создания эффективных способов переработки сырья и промышленных отходов, разработки высокоэффективных аппаратов и технологий, а также аппаратурного оформления технологических линий для производства готовой продукции.



Закиржан Салимович Салимов родился 31 декабря 1940 года в городе Ош (Республика Киргизстан) в семье рабочего. В 1962 году с отличием окончил химико-технологический факультет Ташкентского политехнического института. По завершении обучения в институте, он в течение двух лет работал на Карасуйском маслоэкстракционном заводе (Ошская область) сначала мастером-рафинером, мастером мыловаром, затем начальником рафинационно-мыловаренного производства. В 1964-1967 гг. обучался в аспирантуре Ташкентского политехнического института, которую завершил с досрочной защитой кандидатской диссертации на тему: «Исследование процесса экстракции растительных масел при наложении пульсационных колебаний». В 1967-1985 г. работал в Ташкентском политехническом институте – вначале старшим преподавателем, затем доцентом, профессором и заведующим кафедрой. В 1975 г. успешно защитил докторскую диссертацию по теме: «Интенсификация основных технологических процессов маслоэкстракционного производства». В 1984 г. был избран член-корреспондентом АН Узбекистана. В 1985-1987 гг. работал заместителем министра высшего и среднего

специального образования по науке. В 1987 г. З.Салимов одновременно был избран академиком по специальности «Процессы и аппараты химической технологии», академиком-секретарем Отделения химико-технологических наук и вице-президентом Академии наук. В 1990-1998 гг. работал директором Института химии, а в 1998-2010 гг. – директором Института общей и неорганической химии АН Узбекистана. С 21 декабря 2010 г. является заведующим лабораторией «Процессы и аппараты химической технологии» этого института. Член народно-демократической партии Узбекистана.

Профессором З. Салимовым совместно с учениками и сотрудниками разработаны пылеулавливающие аппараты с псевдооживленным слоем для очистки воздуха от мелкодисперсных металлических частиц, пневмоустановки для очистки и пневмотранспорта хлопковых семян, технологическая линия для глубокой очистки воздуха от волокнистых и минеральных частиц пыли; созданы способы обогащения ангрениских каолинов с помощью электромагнитной сепарации, разделения смеси жирных кислот, получаемой из соапстока – отхода масложировой промышленности на пальмитиновую и олеиновую фракции, очистки сточных вод с помощью адсорбентов и выделения легколетучих углеводородов из паровоздушных смесей с применением местных адсорбентов. Также предложены: эффективный способ и устройство для улучшения реологических свойств высоковязких нефтей; технология получения полифункциональных катализаторов на основе никеля, молибдена и регенерированного цеолита; новая композиция адсорбента для очистки авиакеросина взамен привозного аттапульгита; дешевый препарат на основе местного сырья для промывки поверхности теплообменных аппаратов взамен привозного альфафоса; оригинальная технология производства высококачественного авиа-

ционного топлива Джет А-1 на основе местного углеводородного сырья; новая технология сухой перегонки жидких углеводородов. Заслуживают особого внимания достигнутые результаты в области процессов и аппаратов переработки нефти и газа. Совместно со специалистами Бухарского нефтеперерабатывающего завода разработан эффективный способ получения авиационного топлива Джет А-1 для заправки современных самолетов типа «Боинг», «Аэробус», «RG», включающий технологический этап поточного компаундирования при заранее заданном соотношении предварительно обессоленной и обезвоженной нефти с газовым конденсатом с последующей перегонкой на установке атмосферной перегонки углеводородного сырья. Содержание нефти в смеси с газовым конденсатом предусматривается в пределах от 22 до 50% с учетом физико-химических свойств составляющих исходного сырья. На Бухарском НПЗ выполнена большая работа, необходимая для организации серийного производства авиационного топлива Джет А-1. Разработан и зарегистрирован в Агентстве «Узстандарт» государственный стандарт на авиационное топливо Джет А-1 (O'z DSt 1117:2007). Выпуск авиационного топлива Джет А-1 на Бухарском НПЗ одобрен Международной ассоциацией авиаперевозчиков IATA. Система качества производства топлива Джет А-1 сертифицирована немецкой компанией DQS по стандарту AS 9100 «Авиация и космос». Сравнительный анализ качественных показателей авиационного топлива Джет А-1, выпускаемого на Бухарском НПЗ по разработанной технологии с нормативными показателями, предусмотренными в международных стандартах (Def Stan 91-91, ASTM Д 1655, ГОСТ Р 52050), свидетельствует о том, что топливо Джет А-1, вырабатываемое на Бухарском НПЗ, соответствует международному уровню, а по определенным характеристикам (содержание ароматических углеводородов, содержание меркаптанов, массовая доля общей серы, кинематическая вязкость, термоокислительная стабильность и др.) превосходят показатели зарубежных аналогов. За период 2009-2010 гг. изготовлено 137357 тонн топлива Джет А-1 на 62,5 миллиарда сумов, при этом часть топлива в количестве 47366 тонн реализовано зарубежным воздушным судам на сумму 28,3 миллиона долларов США.

Как известно, производство моторных топлив основано на одном из энергоемких процессов – сложной перегонке (ректификации). При ректификации в качестве отпаривающего агента используется перегретый водяной пар, который имеет ряд недостатков: производство водяного пара требует значительных энергетических и тех-

нологических затрат; использование водяного пара обуславливает образование водяного конденсата при конденсации углеводородных паров, отделение которого от полученных дистиллятных фракций требует специальных аппаратов и дополнительных энергетических затрат; образуемый водяной конденсат способствует усилению коррозии контактирующих поверхностей аппаратов; обводнение нефтепродуктов и необходимость их последующей сушки и др. Таким образом, повышение эффективности процесса ректификации жидких углеводородов путем замены перегретого водяного пара, применяемого в качестве отпаривающего агента, на углеводородные пары является важнейшей актуальной проблемой. В результате проведенных по инициативе З. Салимова теоретических и экспериментальных исследований разработана новая технология сухой перегонки нефтегазоконденсатных смесей на основе интенсификации тепло- и массообмена при разделении сырья на дистиллятные фракции и мазут путем использования углеводородных паров, образуемых при ректификации. Использование новой технологии на практике позволит увеличивать отбор светлых дистиллятных фракций из состава мазута в среднем на 2,75%, обеспечивать четкость разделения фракций по высоте ректификационной колонны и уменьшить удельный расход отпаривающего агента на 11,7%. Ожидаемый годовой экономический эффект от использования метода сухой перегонки на одном заводе производительностью по сырью 2,5 миллиона тонн в год составляет около 9,5 миллиарда сумов.

Профессор З. Салимов научную деятельность успешно сочетает с педагогической работой. В рамках Национальной программы подготовки кадров по инициативе З. Салимова при Ташкентском государственном техническом университете открыта новая специальность 5А522508 – «Процессы и аппараты переработки нефти и газа» на основе направления образования 5522500 – «Технология переработки нефти и нефтегаза» и начиная с 2006-2007 учебного года начата подготовка бакалавров и магистров по данной специальности. Для новой специальности под его руководством подготовлены стандарты образования, учебные планы, рабочие программы, учебники и методические указания. На основании предложения З.Салимова решением Высшей аттестационной комиссии открыта новая научная специальность 05.17.21 – «Процессы и аппараты переработки нефти и газа». Он читает курс лекций «Процессы и аппараты переработки нефти и газа» для студентов магистратуры Ташкентского государственного технического университета. Про-

фессор З.Салимов имеет свыше 570 научных трудов (в том числе, 103 авторских свидетельства и патента, 7 учебников, 11 монографий). Им подготовлено 13 докторов и 41 кандидатов технических наук.

Научная деятельность академика З. Салимова получила мировое признание. В 1995 г. он был избран академиком Международной академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности (Россия), а в 1996 г. – академиком Нью-Йоркской академии наук. В 1998 г. назначен экспертом Нобелевского комитета по химии (Швеция) и решением Международной академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности на-

гражден медалью им. М.В. Ломоносова. В 2002 году был награжден первой премией Организации экономического сотрудничества за ценный вклад в области науки и технологий. Информация о его научной деятельности включена в «Международную книгу почета» (Северная Каролина, США, 1996 г.) и энциклопедический сборник «Живая наука», изданный Международным биографическим центром (Кембридж, Англия, 2002 г.). В 2008 г. Международным биографическим центром З. Салимову выдан диплом о включении его в число 2000 выдающихся ученых в области инженерной химии.

Заиков Геннадий Ефремович

(Институт биохимической физики
им. Н.М. Эмануэля РАН)
e-mail: chembio@sky.chph.ras.ru,

Абдурахмонов Олим Рустамович

(Институт общей и неорганической химии Узбекской АН)
e-mail: azi100@mail.ru

АНАТОЛИЙ МОИСЕЕВИЧ КАПЛАН.

К 75-ЛЕТИЮ И 50-ЛЕТИЮ АКТИВНОГО УЧАСТИЯ В НАУКЕ

Анатолий Моисеевич Каплан родился 25 февраля 1937 года в Москве. В 1966 г. он закончил Московский физико-технический институт. Впервые приступил к научным исследованиям в 1962 г. в Институте физических проблем Академии наук СССР, основанном и возглавляемом длительное время нобелевским лауреатом по физике П.Л. Капицей. С 1966 г. и по настоящее время А.М. Каплан работает в Институте химической физики им. Н.Н. Семенова РАН. За это время юбиляр прошел путь от инженера до главного научного сотрудника. В 1996 г. он защитил докторскую диссертацию в форме научного доклада “Особенности радиационных и механостимулированных процессов в неравновесных конденсированных системах”, отмеченную Президиумом ВАК России как образцовую.

А.М. Каплан является высококвалифицированным специалистом в областях: химии низких температур, физики и химии высокомолекулярных соединений, кинетики твердофазных про-

цессов; разветвленных цепных реакций и самораспространяющихся физико-химических процессов.

Он – автор плодотворной концепции, согласно которой подвижный нанодфект (ПНД) в твердой фазе типа вакансии или дислокации способен превратить химически инертный стабильный активный центр (САЦ) (радикал или ион), располагающийся в плотной области микронеоднородного твердого тела, в «живой» активный центр. А.М. Каплан объяснил отмеченный эффект тем, что мобильный нанодфект приносит к САЦ избыточный свободный объем, который разрыхляет окрестность вблизи САЦ и снимает таким образом стерическое препятствие для взаимодействия САЦ с соседними молекулами. Таким образом, было показано, что именно своеобразный комплекс САЦ с ПНД следует рассматривать как истинно активный центр в твердофазных процессах. Было показано также то, что подвижные нанодфекты могут последовательно «оживлять» химическую активность нескольких САЦ. Это

позволяет рассматривать такие дефекты как новый тип (тотального) катализатора процессов в объеме и на поверхности твердых тел.

С помощью указанной концепции и развитой в последние годы новой компьютерной техники применительно к расчетам кинетики твердофазных процессов юбиларом впервые успешно объяснены установленные им же ранее экспериментально нетривиальные кинетические эффекты твердофазной химии: явление «застывания» безобрывной твердофазной полимеризации при различных постоянных температурах и «оживания» такого процесса при повышении температуры; аномальная логарифмическая временная зависимость безобрывной твердофазной полимеризации при малых конверсиях; существенное превышение скорости превращения первичных радикалов в радикалы роста полимерных цепей в стеклообразном состоянии исследованного мономера (бутилметакрилата) по сравнению с кристаллическим состоянием этого мономера; диффузионное лимитирование скорости полимеризации в условиях, не требующих сближения активных центров с молекулами мономера.

А.М. Каплан впервые осуществил безобрывную жидкофазную радикальную полимеризацию с помощью предложенного им метода медленного размораживания γ -облученного в стеклообразном состоянии мономера (бутилметакрилата) выше температуры его стеклования. В настоящее время безобрывная/контролируемая радикальная полимеризация признана наиболее перспективным способом промышленного производства высококачественных полимеров с уникальными свойствами.

Юбилар выдвинул представление о существовании нового типа активных центров разрушения полимеров, подвергаемых интенсивным сдвиговым напряжениям – подвижных трещин сверхкритического (по Оровану) размера. С помощью этого представления он объяснил механизм энергосбережения при высокотемпературном сдвиговом измельчении полимеров как результат лавинообразного растрескивания полимеров при определенных условиях их механического нагружения.

На примере исследования низкотемпературного (при $T > 200$ К) гидролиза гидрида лития Анатолий Моисеевич впервые показал, что активными центрами разветвленного цепного процесса могут быть простые нейтральные частицы – молекулы воды.

Юбилар построил несколько высокочувствительных малоинерционных калориметров разных типов. С их помощью он с коллегами впервые наблюдал аномально быструю (с позиции классических Аррениусовских представлений) полимеризацию формальдегида при сверхнизких (5–20 К) температурах. Цикл детальных исследований такого процесса признан как открытие “явления существования низкотемпературного предела скорости химических реакций”, а А.М. Каплан признан соавтором этого открытия.

В последнее время юбилар успешно применяет основные идеи созданного им нового научного направления «Твердофазные процессы, стимулируемые подвижными дефектами» к решению практически важных прикладных задач. Среди решений таких задач – объяснение стимулирования высокоэнергетическими (радиационным или механическим) воздействиями процессов гетерогенного катализа.

Вместе с доктором Н.И. Чекунаевым юбилар разработал теорию остановки и размножения подвижных трещин сверхкритического размера в механически напряженных материалах с различным масштабом гетерогенности. С помощью этой теории были впервые рассчитаны оптимальные размеры (сотни нанометров) частиц измельченной шинной резины, введение которых в асфальт является оптимальным способом предотвращения растрескивания асфальтобетонных дорожных покрытий и увеличения их долговечности.

Свое 75-летие Анатолий Моисеевич Каплан встречает в расцвете творческих сил, в хорошем настроении, с большими планами на перспективу.

Коллективы институтов химической физики им. Н.Н. Семенова РАН и биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН сердечно поздравляют юбиляра и желают ему крепкого здоровья и успехов в научной деятельности.

Г.Е. Заиков

(Институт биохимической физики им. Н.М. Эммануэля РАН)
e-mail: chembio@sky.chph.ras.ru

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Борисов А.М., Кузьмин С.М., Востриков В.Г., Ткаченко Н.В., Парфенюк В.И. Электродуговой синтез карбонитрида бора и его окисление при низкой температуре	3
Макарова С.П., Румянцев Е.В., Антина Е.В. Комплексообразование алкилированных билатриенов с Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) и Pb(II) в диметилформамиде	8
Магеррамов А.М., Дурускари Г.Ш., Гаразаде Х.А., Лютфалиев А.Г., Алиев И.А., Магеррамов М.Н. Синтез некоторых азотсодержащих производных стирола.....	13
Амелин В.Г., Подколзин И.В., Третьяков А.В. Применение масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для идентификации происхождения и выявления факта фальсификации природных минеральных вод	16
Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Натареев С.В., Соловьева Е.А., Ефимов Н.А. Сорбция ионов меди (II) из водных растворов целлюлозосодержащим сорбентом.....	22
Алыкова Т.В., Алыков Н.М., Асанова Д.Р. Изучение адсорбции на сорбенте СВ-1 ферментов-антиоксидантов, полученных из клубней картофеля	28
Селиванова Е.В., Прутенская Е.А., Сульман М.Г., Сульман Э.М. Оптимизация процесса ультразвуковой экстракции углеводородов нефти из нефтешлама	32
Пантелеева В.В., Шейн А.Б. Импеданс CoSi-электрода в растворе серной кислоты	35
Максимов А.И., Хлюстова А.В., Грошева А.К. Действие подводных разрядов на растворы смеси красителей.....	40
Семенова О.А., Ефремов А.М., Светцов В.И. Кинетические и транспортные характеристики процессов под действием электронного удара в метане.....	44
Кувшинова Е.М., Семейкин А.С., Сырбу С.А., Голубчиков О.А. Кинетика координации нитропроизводных 5,15-дифенилтетраметилтетраэтилпорфина ацетатом кобальта в органических растворителях	47
Федяева О.А. Изучение кинетики реакций гидрирования оксидов углерода на катализаторах CdTe и CdHgTe.....	51
Румянцев Р.Н., Ильин А.А., Ильин А.П., Жуков А.Б. Синтез и каталитические свойства молибдата калия в реакции парциального окисления метанола в формальдегид.....	54
Сингин П.В., Трифонова И.П., Ершова Ю.Н., Бурмистров В.А., Койфман О.И. Особенности сорбции и проницаемости мембран на основе смесей диацетата целлюлозы и поливинилформала, модифицированных тетрафенилпорфином.....	57
Буркеев М.Ж., Магзумова А.К., Буркеева Г.К., Тажбаев Е.М., Омашева А.В., Искакова Ж.Б. Синтез и исследование сополимеров ненасыщенной полиэфирной смолы с виниловыми мономерами.....	60
Кумыков Р.М., Беев А.А., Микитаев А.К., Русанов А.Л. Новые растворимые полинафтилимиды на основе производных хлорала	64
Гришин Д.Ф., Валетова Н.Б., Ильичев И.С. Влияние строения галогенсодержащих инициаторов на полимеризацию метилметакрилата, катализируемую образующимися in situ соединениями нульвалентного никеля	68
Завадский А.Е. Особенности надмолекулярной структуры волокон шерсти	73

Ржевский А.А., Алов Е.М., Герасимова Н.П., Жихарев Е.В., Зайчикова Е.А., Плотников Г.А. Синтез новых S- и N- производных 5-(4-метилфенил)-2,4-дигидро-3H-1,2,4-триазол-3-тиона	76
Байков С.В., Кофанов Е.Р., Соснина В.В., Карунная М.В., Красовская Г.Г., Данилова А.С. Окисление 3-арил-5-метил-1,2,4-оксадиазолов	80
Малова В.И., Лысков В.Б., Чиркова Ж.В., Абрамов И.Г. Восстановление нитрофталонитрилов	84

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

Корабельников Д.В., Ленский М.А., Ожогин А.В. Повышение термо- и износостойкости полимерных фрикционных композиций добавкой полиметиле- н-трифенилового эфира борной кислоты	87
Урманчеев С.Ф., Мингалеев В.З., Морозов Ю.В., Насыров И.Ш., Захаров В.П., <u>Монаков Ю.Б.</u> Оптимизация числа диффузор-конфузорных секций в турбулентном реакторе применительно к синтезу полимеров.....	90
Смирнов А.Л., Скрипченко С.Ю., Рычков В.Н., Штуца М.Г., Копарулина Е.С., Пастухов А.М. Исследование процесса гранулирования тетрафторида урана.....	93
Куделин Д.В., Несиоловская Т.Н., Ветошкин А.Б. Оценка прочностных свойств тонкостенных резиновых изделий в условиях сложнодеформированного состояния.....	97
Голубев В.Г., Бишимбаев В.К., Волненко А.А., Бажиров Т.С. Определение количества центров зародышеобразования при гетерогенной конденсации паров	101
Суйгенбаева А.Ж., Якубова Р.Р., Сабырханов Д.С., Сакибаева С.А. Определение статистических характеристик в процессе смешения	104
Бобков С.П., Смирнов С.С. Проверка адекватности дискретной модели процесса деформирования твердого тела.....	107
Бессарабов А.М., Кочетыгов А.Л., Квасюк А.В., Заиков Г.Е. Системный анализ и управление инновационными ресурсами отраслевых комплексов химической и нефтехимической промышленности.....	109
Алиев А.М., Мамедов Э.М., Алиев Г.С., Абасова У.А., Меликова И.Г. Математическое описание и расчет реактора процесса парофазного окисления метилового спирта в муравьиную кислоту	117

ПЕРСОНАЛИИ

Профессор Закиржан Салимов. Полвека в науке	120
Анатолий Моисеевич Каплан. К 75-летию и 50-летию активного участия в науке	122

CONTENTS

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Borisov A.M., Kuzmin S.M., Vostrikov V.G., Tkachenko N.V., Parfenyuk V.I. Arc discharge synthesis of boron carbonitride and its oxidation at low temperature	3
Makarova S.P., Rumyantsev E.V., Antina E.V. Complexation of alkylated bilatrienes with Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) and Pb(II) in dimethylformamide	8
Magerramov A.M., Duruskari G.Sh., Garazade Kh. A., Lutfaliev A.G., Aliev I.A., Magerramov M.N. Synthesis of some nitrogen containing styrene derivatives	13
Amelin V.G., Podkolzin I.V., Tret'yakov A.V. Application of mass-spectrometry with inductive-coupled plasma for origin identification and reveal of falsification of natural mineral waters	16
Nikiforova T.E., Kozlov V.A., Natareev S.V., Solovyova E.A., Efimov N.A. Sorption of copper (II) ions from water solutions by cellulose containing sorbent.....	22
Alykova T.V., Alykov N.M., Asanova D.R. Adsorption study on sorbent SV-1 of enzymes-antioxidants obtained from potato tubers	28
Selivanova E.V., Prutenskaya E.A., Sulman M.G., Sulman E.M. Optimization of ultrasonic extraction of hydrocarbons from oil-slime	32
Panteleeva V.V., Shein A.B. Impedance of CoSi-electrode in sulphuric acid solution	35
Maximov A.I., Khlyustova A.V., Grosheva A.K. Action of low-voltage underwater discharges on dyes solution mixtures	40
Semenova O.A., Efremov A.M., Svetsov V.I. Kinetic and transport characteristics of electron impact process in methane	44
Kuvshinova E.M., Semeikin A.S., Syrbu S.A., Golubchikov O.A. Kinetics of coordination of nitroderivatives of 5,15-bis-phenyl-tetramethyltetraethylporphyrin by cobalt acetate in organic solvents	47
Fedyayeva O.A. Studying kinetics of hydrogenation reactions of carbon oxides on catalysts CdTe and CdHgTe	51
Rumyantsev R.N., Ilyin A.A., Ilyin A.P., Zhukov A.B. Synthesis and catalytic properties of potassium molybdate in reaction of partial oxidation of methanol to formaldehyde.....	54
Singin P.V., Trifonova I.P., Ershova Yu.N., Burmistrov V.A., Koifman O.I. Peculiarities of sorption and permeability of membranes based on mixture of cellulose diacetate and polyvinyl formal modified by tetraphenylporphine	57
Burkeev M.Zh., Magzumova A.K., Burkeeva G.K., Tazhbaev E.M., Omasheva A.V., Iskakova Zh.B. Synthesis and investigation of copolymers of unsaturated polyester resin with vinyl monomers	60
Kumykov R.M., Beev A.A., Mikitaev A.K., Rusanov A.L. New soluble polynaphthylimides based on derivatives of chloral	64
Grishin D.F., Valetova N.B., Il'ichev I.S. Influence of structure of halogen-containing initiators on polymerization of methyl methacrylate catalysed by zerovalency nickel compounds forming in situ	68
Zavadskiy A.E. Peculiarities of supramolecular structure of wool fibers	73
Rzhevskiy A.A., Alov E.M., Gerasimova N.P., Zhikharev E.V., Zaiychikova E.A., Plotnikov G.A. Synthesis of new S- and N- derivatives of 5-(4-methylphenyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione	76

Bayikov S.V., Kofanov E.R., Sosnina V.V., Karunnaya M.V., Krasovskaya G.G., Danilova A.S. Oxidation of 3-aryl-5-methyl-1,2,4-oxadiazoles	80
Malova V.I., Lyskov V.B., Chirkova Zh.V., Abramov I.G. Reduction of nitroptalonitriles	84

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Korabelnikov D.V., Lenskiy M.A., Ozhogin A.V. Increase in heat and wear resistance of friction polymer compositions by addition of polymethylene- <i>p</i> - threphenyl ester of boric acid.....	87
Urmancheev S.F., Mingaleev V.Z., Morozov Yu.V., Nasyrov I.Sh., Zakharov V.P., Monakov Yu.B. Optimization of diffuser-confuser sections number in turbulent reactor for polymers synthesis.....	90
Smirnov A.L., Skripchenko S.Yu., Rychkov V.N., Shtutsa M.G., Koparulina E.S., Pastukhov A.M. Study of uranium tetrafluoride granulation process	93
Kudelin D.V., Nesiolovskaya T.N., Vetoshkin A.B. Evaluation of strength properties of thin-walled rubber products at conditions of complex-deformed state.....	97
Golubev V.G., Bishimbaev V.K., Volnenko A.A., Bazhirov T.S. Determining number of nucleation centers at heterogeneous condensation of vapors.....	101
Suiygenbaeva A.Zh., Yakubova R.R., Sabyrkhanov D.S., Sakibaeva S.A. Determination of statistical characteristics at mixing process.....	104
Bobkov S.P., Smirnov S.S. Verification of adequacy of discrete dynamical model of deformation process of solid	107
Bessarabov A.M., Kochetygov A.L., Kvasyuk A.V., Zaikov G.E. System analysis and control with innovative resources of industry complexes of chemical and petrochemical industry.....	109
Aliev A.M., Mamedov E.M., Aliev G.S., Abasova U.A., Melikova I.G. Mathematical description and calculation of reactor for process of vapor-phase oxidation of methyl alcohol to formic acid.....	117

PERSONALS

Zaikov G.E., Abdurakhmonov O.R. Professor Zakirzhan Salimov. Half A Century In Science.....	120
Zaikov G.E. Anatoliy Moiseevich Kaplan. 75 Anniversary And 50 Years Of Active Participation In Science	122

А B S T R A C T S

A.M. BORISOV, S.M. KUZMIN, V.G. VOSTRIKOV, N.V. TKACHENKO, V.I. PARFENYUK
ARC DISCHARGE SYNTHESIS OF BORON CARBONITRIDE AND ITS OXIDATION
AT LOW TEMPERATURE

The results of study of superfine boron carbonitride synthesized by the arc discharge method are presented. It was shown that in the process of synthesis the doping of carbon structures by hetero atoms occurs. As a result the ratio of the elements is B:C:N:O is 24:66:6:2, respectively. Low-temperature oxidation of obtained carbonitrides proceeds in two steps: the first one is the accumulation of phase of cubic boron nitride, the second one is the accumulation of boron oxide.

Key words: superfine boron carbonitride; arc discharge method; low-temperature oxidation

S.P. MAKAROVA, E.V. RUMYANTSEV, E.V. ANTINA
COMPLEXATION OF ALKYLATED BILATRIENES WITH Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II),
Mn(II) AND Pb(II) IN DIMETHYLFORMAMIDE

Processes of complexation of 7,8,12,13-tetraethylbilatriene-a,b,c and 7,13-dimethyl-8,12-dibutylbilatriene-a,b,c with acetates of Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Mn(II) and Pb(II) in dimethylformamide under 298.15 K were investigated by the methods of UV-vis spectroscopy. For all systems the formation of metal-complex systems was shown to occur. It allows to identify their compositions and to suppose the structure and to determine the constants of complexation processes. The coordination of bilatrienes with d-metals ions was revealed to accompany with the formation of mono nuclear complexes whereas coordination with the Pb²⁺ ion results in the biligand complexes formation. Regularities of d-metals cation influence on the thermodynamic stability of mononuclear biladienes chelates were established.

Key words: complexation, bilatrienes, d-metals, lead (II), mononuclear complex, biligand complex, absorption electron spectra, stability

A.M. MAGERRAMOV, G.SH. DURUSKARI, KH. A. GARAZADE, A.G. LUTFALIEV, I.A. ALIEV,
M.N. MAGERRAMOV

SYNTHESIS OF SOME NITROGEN CONTAINING STYRENE DERIVATIVES

The dehydrochlorination of substitution products of chlormethyl group with the chlorine atoms in compounds of chlormethylation of 1-phenyl-1-chloropropane leads to a formation of nitrogen containing derivatives of styrene with the yield up to 70%.

Key words: styrene, ethylbenzene, chlormethylation, piperidine, chlorination

V.G. AMELIN, I.V. PODKOLZIN, A.V. TRET'YAKOV

APPLICATION OF MASS-SPECTROMETRY WITH INDUCTIVE-COUPLED PLASMA FOR ORIGIN IDENTIFICATION AND REVEAL OF FALSIFICATION OF NATURAL MINERAL WATERS

The principal possibility of mass-spectral method with inductive-coupled plasma for reveal of geographic region of origin and establishment of falsification of natural mineral water was shown using the results of elemental analysis and Li/U, Mn/Ge, Li/Mo, Li/Sr, B/Ba, Rb/Th concentration ratio.

Key words: mass spectrometry with inductive-coupled plasma, natural mineral water, microelement composition

T.E. NIKIFOROVA, V.A. KOZLOV, S.V. NATAREEV, E.A. SOLOVYOVA
SORPTION OF COPPER (II) IONS FROM WATER SOLUTIONS BY CELLULOSE
CONTAINING SORBENT

The sorption of Cu²⁺ ions with a polysaccharide biosorbent from water solution of CuSO₄ was studied. Experimental data on sorption of copper (II) ions were treated within the frame of theory of volume filling of micro pores. The sorption of metal ions was established to proceed on anionic sorbent sites on the mechanism of ionic exchange.

Key words: ionic exchange, copper ions, cellulose containing sorbent

T.V. ALYKOVA, N.M. ALYKOV, D.R. ASANOVA
**ADSORPTION STUDY ON SORBENT SV-1 OF ENZYMES-ANTIOXIDANTS OBTAINED
FROM POTATO TUBERS**

The adsorption on sorbent SV-1 of the enzymes-antioxidants obtained from tubers of potato was studied. The sorbent SV -1 was obtained by non- chemical processing of molding boxes of the Astrakhan region. Possibility of practical application of product of sorption concentrating enzymes-antioxidants for providing the live safety was shown.

Key words: enterosorbent, enzymes-antioxidants, molding boxes

E.V. SELIVANOVA, E.A. PRUTENSKAYA, M.G. SULMAN, E.M. SULMAN
OPTIMIZATION OF ULTRASONIC EXTRACTION OF HYDROCARBONS FROM OIL-SLIME

The process of extraction of petroleum hydrocarbons from oil sludge was studied. The optimal parameters of extraction of petroleum hydrocarbons were found. The ultrasonic treatment was shown to allow reducing extraction time and increasing the degree of extraction of petroleum hydrocarbons from the samples.

Key words: ultrasound, hydrocarbon, oil, oil-slime, extraction

V.V. PANTELEEVA, A.B. SHEIN
IMPEDANCE OF CoSi-ELECTRODE IN SULPHURIC ACID SOLUTION

The results of investigation of anodic behaviour of CoSi in sulphuric acid solution at the potentials from corrosion potential up to oxygen evolution potential by polarization and impedance measurements are presented. Impedance spectra were described with the help of equivalent electric circuit taking into consideration the presence of oxide film on electrode surface. The dependences of the electric circuit parameters as well as of time constants on the electrode potential were analyzed. The conclusion was done that the high anodic resistance of cobalt mono silicide in sulphuric acid solutions is due to barrier properties of the oxide film.

Key words: cobalt, silicide, anodic dissolution, passivation, impedance

A.I. MAXIMOV, A.V. KHLIUSTOVA, A.K. GROSHEVA
ACTION OF LOW-VOLTAGE UNDERWATER DISCHARGES ON DYES SOLUTION MIXTURES

Data on kinetic decolorization of mixtures of the organic dyes solutions at underwater electrical discharges action are presented. The rate of decolorization was shown to depend on dyes content ratio and does not depend on initial temperature of solution

Key words: underwater discharges, decolorization, barbotage

O.A. SEMENOVA, A.M. EFREMOV, V.I. SVETTISOV
KINETIC AND TRANSPORT CHARACTERISTICS OF ELECTRON IMPACT PROCESS IN METHANE

A set of cross sections for electron impact for the methane molecule was obtained. The electron energy distribution function as well as the integral characteristics of electron gas (average energy, drift rate, diffusion coefficient and mobility) and the rate constants for electron impact processes were calculated using the numerical solution of steady-state kinetic Boltzmann equation in one component approximation.

Key words: methane, EEF, rate constant, ionization, dissociation

E.M. KUVSHINOVA, A.S. SEMEIYKIN, S.A. SYRBU, O.A. GOLUBCHIKOV
**KINETICS OF COORDINATION OF NITRODERIVATIVES OF 5,15-BIS-PHENYL-
TETRAMETHYLTETRAETHYLPORPHYRIN BY COBALT ACETATE IN ORGANIC SOLVENTS**

The kinetics of cobalt complexation with nitro-derivatives of 5,15-bis-phenyltetramethyltetraethylporphyrin: 5,15-bis(4-nitrophenyl)tetramethyltetraethylporphyrin; 5,15- diphenyl-10-nitro tetramethyltetraethylporphyrin; 5,15- diphenyl-10,20-dinitrotetramethyl-tetraethylporphyrin; 5(4-nitrophenyl)15- phenyl-10,20- dinitrotetra-methyltetraethylporphyrin; 5,15- bis(4- nitrophenyl)-10,20-dinitrotetramethyl-tetraethylporphyrin in pyridine and acetic acid –benzene(7:3) was studied. The kinetic parameters of the process depend on a degree of the tetrapyrrole macrocycle deformation, the solvation effect and electron effects of NO₂–groups.

Key words: nitro derivatives, porphyrine, complexation, organic solvent

O.A. FEDYAEVA
**STUDYING KINETICS OF HYDROGENATION REACTIONS OF CARBON OXIDES
ON CATALYSTS CdTe AND CdHgTe**

Reactions kinetics of hydrogenation of CO and CO₂ on semi-conductor catalysts CdTe, CdHgTe was studied. Kinetic characteristics of reactions of hydrogenation of carbon oxides were determined. Participation in hydrogenation reactions of superficial anion-radicals CO₂⁻ was confirmed. The analogy in the empirical equ-

ations of hydrogenation of CO on CdTe and on metal catalysts was established. Extreme reduction of reaction rate with temperature growth was pointed out.

Key words: kinetic parameters, active sites, catalytic hydrogenation

R.N. RUMYANTSEV, A.A. ILYIN, A.P. ILYIN, A.B. ZHUKOV

SYNTHESIS AND CATALYTIC PROPERTIES OF POTASSIUM MOLYBDATE IN REACTION OF PARTIAL OXIDATION OF METHANOL TO FORMALDEHYDE

With the methods of X-ray phase and X-ray structural diffraction, simultaneous thermal analysis and infrared spectroscopy the process of joint mechanical activation of K_2CO_3 and MoO_3 was studied in order to obtain the potassium molybdate. Physico-chemical and catalytic properties of synthesized molybdate were investigated in the reaction of partial oxidation of methanol to formaldehyde.

Key words: mechanical activation, potassium molybdate, methanol oxidation, formaldehyde, polymorphic transformations

P.V. SINGIN, I.P. TRIFONOVA, YU.N. ERSHOVA, V.A. BURMISTROV, O.I. KOIFMAN

PECULARITIES OF SORPTION AND PERMEABILITY OF MEMBRANES BASED ON MIXTURE OF CELLULOSE DIACETATE AND POLYVINYL FORMAL MODIFIED BY TETRAPHENYLPORPHINE

Extreme dependence of the swelling degree of polymeric membranes formed from cellulose diacetate and polyvinyl formal mixtures on the composition of the polymer matrix was discovered. The diffusion of zinc acetate aqueous solutions through these membranes was studied. The monotonic increase of permeability coefficient with the increase in polyvinyl formal content in polymer blends was shown.

Key words: sorption, permeability, cellulose diacetate, polyvinyl formal, tetraphenylporphin

M.Zh. BURKEEV, A.K. MAGZUMOVA, G.K. BURKEEVA, E.M. TAZHBAEV, A.V. OMASHEVA,

Zh.B. ISKAKOVA

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF COPOLYMERS OF UNSATURATED POLYESTER RESIN WITH VINYL MONOMERS

The radical copolymerization of unsaturated polyester resin and acrylic acid and acrylamide was investigated. Compositions of copolymers and copolymerization constants for studied systems were determined. The influence of external factors on the behavior of hydrogels under consideration was studied. Susceptibility of studied hydrogels to the change in medium pH, solvent nature and concentration of low molecular salt was determined experimentally.

Key words: polymers, hydrogels, unsaturated polyester resin, acrylic acid, acrylamide

R.M. KUMYKOV, A.A. BEEV, A.K. MIKITAEV, A.L. RUSANOV

NEW SOLUBLE POLYNAPHTHYLIMIDES BASED ON DERIVATIVES OF CHLORAL

Not previously described soluble polynaphthylimides was obtained by the reaction of 3,3'-diamino-4,4'-dihlorarilenes with aroylen bis (naphthalic anhydrides) containing dichlorethylene, simple ether and carbonyl groups. The effect of the introduction of chlorine atoms in aromatic rings, dichlorethylene, carbonyl and methylene groups between the phenyl nuclei of the central fragments of the original diamines on thermal and mechanical properties of the synthesized polymers was studied.

Key words: polynaphthylimide, polycyclocondensity, fire-resistance, solubility, catalyst

D.F. GRISHIN, N.B. VALETOVA, I.S. IL'ICHEV

INFLUENCE OF STRUCTURE OF HALOGEN-CONTAINING INITIATORS ON POLYMERIZATION OF METHYL METHACRYLATE CATALYSED BY ZEROVALENCY NICKEL COMPOUNDS FORMING IN SITU

The features of methyl methacrylate polymerization proceeding in the presence of bis(triphenylphosphine)nickel dibromide, zinc dust and various arylhalide initiators were studied. The introduction of strong electron-accepting groups into the para-position of the arylbromide was established to result in the considerable growth of polymer yield.

Key words: aryl bromides, bis(threephenylphosphine) nickel dibromide, zinc dust, catalysis, polymerization, methylmethacrylate

A.E. ZAVADSKIY

PECULIARITIES OF SUPRAMOLECULAR STRUCTURE OF WOOL FIBERS

X-ray diffraction research of oriented wool fibers has shown strongly pronounced anisotropy of crystallite regions and lack of orientation of an amorphous phase of biopolymer. It was offered to estimate the change in the content of an amorphous phase in wool fibers at various actions by a comparison method on the normalized intensity of coherent component of diffuse halo.

Key words: wool fibers, X-ray diffraction analysis, anisotropy, crystallites, diffuse scattering

*A.A. RZHEVSKIY, E.M. ALOV, N.P. GERASIMOVA, E.V. ZHIKHAREV, E.A. ZAIYCHIKOVA,
G.A. PLOTNIKOV*

SYNTHESIS OF NEW S- AND N- DERIVATIVES OF 5-(4-METHYLPHENYL)-2,4-DIHYDRO-3H-1,2,4-TRIAZOLE-3-THIONE

The interaction between 5-(4-methylphenyl)-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-thione and different monoelectrophyles was studied. The best reaction conditions were chosen. New derivatives of 1,2,4-triazole-thiones were synthesized on the base of available reagents.

Key words: 1,2,4-triazole-3-thione, S-alkylation, N-acetylation, Mannich reaction

S.V. BAYIKOV, E.R. KOFANOV, V.V. SOSNINA, M.V. KARUNNAYA, G.G. KRASOVSKAYA, A.S. DANILOVA
OXIDATION OF 3-ARYL-5-METHYL-1,2,4-OXADIAZOLES

The oxidation of 3-aryl-5-methyl-1,2,4-oxadiazoles was considered. The reaction products were aromatic carboxylic acids and 3-aryl-1,2,4-oxadiazole-5-(4H)-ones. The methyl group in the 5-position of 1,2,4-oxadiazole ring is stable to oxidizing agents of different nature.

Key words: 1,2,4-oxadiazole-5-carboxylic acid, 5-methyl-1,2,4-oxadiazole, oxidation

V.I. MALOVA, V.B. LYSKOV, ZH.V. CHIRKOVA, I.G. ABRAMOV
REDUCTION OF NITROPHALONITRILES

The reaction of reduction of nitrogroup in nitroptalonitrile proceeding under the action of various reductive systems was investigated. On the base of the received results the way of synthesis aminophtalonitriles was improved, and the yield of target products in this case exceeds 90 %

Key words: nitroptalonitrile, aminophtalonitrile, reduction, tin chloride (II)

D.V. KORABELNIKOV, M.A. LENSKIY, A.V. OZHOGIN

INCREASE IN HEAT AND WEAR RESISTANCE OF FRICTION POLYMER COMPOSITIONS BY ADDITION OF POLYMETHYLENE-P-THREEPHENYL ESTER OF BORIC ACID

The possibility of conyting the physical and mechanical characteristics and wear resistance of friction polymeric materials based on rubber polymethylene-p-threephenyl ester of boric acid was shown. A considerable increase in heat resistance of the modified non-asbestos composition was established.

Key words: polymer frictional composition, brake pads, polymethylene-p-threephenyl ester of boric acid, strength, wear resistance, heat resistance

*S.F. URMANCHEEV, V.Z. MINGALEEV, Yu.V. MOROZOV, I.SH. NASYROV, V.P. ZAKHAROV,
Yu.B. MONAKOV*

OPTIMIZATION OF DIFFUSER-CONFUSER SECTIONS NUMBER IN TURBULENT REACTOR FOR POLYMERS SYNTHESIS

On the base of the $k-\varepsilon$ turbulence model the simulation the vortex flows in the reactor of diffuser-confuser type was carried out for different viscosities of mixture. The tubular turbulent apparatus of diffuser-confuser construction from four sections was shown to provide a high level of mixing in beginning of the conversion growth of molecular masses of stereoregular polydiene during their synthesis.

Key words: turbulent reactors, $k-\varepsilon$ turbulence model, mass transfer, synthetic rubber production

*A.L. SMIRNOV, S.YU. SKRIPCHENKO, V.N. RYCHKOV, M.G. SHTUTSA, E.S. KOPARULINA,
A.M. PASTUKHOV*

STUDY OF URANIUM TETRAFLUORIDE GRANULATION PROCESS

The possibility of producing a granulated uranium tetrafluoride on the plate granulator is considered. The effect of amount of added binder, time of granulation process, temperature and time of drying on characteristics of the granules produced was studied. The optimal conditions of uranium tetrafluoride granulation process were determined.

Key words: uranium tetrafluoride, granulation, roll briquetting method

D.V. KUDELIN, T.N. NESIOLOVSKAYA, A.B. VETOSHKIN
**EVALUATION OF STRENGTH PROPERTIES OF THIN-WALLED RUBBER PRODUCTS
AT CONDITIONS OF COMPLEX-DEFORMED STATE**

Estimation methods of strain-strength properties of rubbers at conditions of complex-deformed state were developed. These methods allow determining the deformative and limiting parameters of materials for the same sample. The statistical treatment of data confirming the accuracy the proposed methods was carried out. This allows to use these methods as fast methods for forecast of membranes behavior during operation.

Key words: complex-deformed state, strength, tears resistance, rubber diaphragm, spherical indenter

V.G. GOLUBEV, V.K. BISHIMBAEV, A.A. VOLNENKO, T.S. BAZHIROV
**DETERMINING NUMBER OF NUCLEATION CENTERS AT HETEROGENEOUS
CONDENSATION OF VAPORS**

In the given work the calculated dependence for determining the number of heterogeneous centers during the condensation processes from dusty gas-vapor mixtures is offered. The initial parameters allowing implement calculations on the given expression were determined. The accomplished verifying calculations have shown their adequacy to the real data. We consider that the offered calculation procedure and the obtained results will be useful at analyzing the condensation efficiency and slugging processes.

Key words: condensation, sludge formation, condensation centers, gas-vapor mixture, dust, condensers

A.ZH. SUIYGENBAEVA, R.R. YAKUBOVA, D.S. SABYRKHANOV, S.A. SAKIBAEVA
DETERMINATION OF STATISTICAL CHARACTERISTICS AT MIXING PROCESS

Mathematical description of the feature of disperse mixing the ingredients of polymer mixture was offered. That description takes into account the change in statistical characteristics for the mixing process – the effective dynamic diffusion coefficient and fractal dimension of medium.

Key words: rubber mixtures, dispersing mixing, statistical characteristics, dynamical diffusion coefficient, medium fractal dimension

S.P. BOBKOV, S.S. SMIRNOV
**VERIFICATION OF ADEQUACY OF DISCRETE DYNAMICAL MODEL OF DEFORMATION
PROCESS OF SOLID**

The article is devoted to study of adequacy of the discrete model describing the process of elastic deformation of the one-dimensional solid. The impulses propagation in the solid and its reflection from interface of two media was considered. The check of energy conservation law was done.

Key words: discrete models, cellular automata, elastic waves

A.M. BESSARABOV, A.L. KOCHETYGOV, A.V. KVASYUK, G.E. ZAIKOV
**SYSTEM ANALYSIS AND CONTROL WITH INNOVATIVE RESOURCES OF INDUSTRY
COMPLEXES OF CHEMICAL AND PETROCHEMICAL INDUSTRY**

For effective innovative politics accomplishing by state administration the meso economical analysis of innovative resources of chemical industry of Russian Federation was carried out. On the base of proposed methodology of system analysis and modern economical-mathematic models the basic tendencies of innovative development were revealed for 165 leading enterprises of chemical and petrochemical industry. The forecasting and integrated criterial estimation of innovative resources was done. For Industry Ministry the control system was developed. This system informative core is statistic forms for 1995-2008 years.

Key words: system analysis, innovation controlling, innovative resources, information technologies, chemical and petrochemical industry

A.M. ALIEV, E.M. MAMEDOV, G.S. ALIEV, U.A. ABASOVA, I.G. MELIKOVA
**MATHEMATICAL DESCRIPTION AND CALCULATION OF REACTOR FOR PROCESS
OF VAPOR-PHASE OXIDATION OF METHYL ALCOHOL TO FORMIC ACID**

On base of experimental data, kinetic model and theoretical optimization the mathematical description of process of vapor-phase oxidation of methyl alcohol to formic acid was carried out on modified zeolite catalyst Pd-modernite. The temperature distribution, reactive media pressure, and change in formic acid moles along reactor length as well as reactor overall dimensions were determined.

Key words: mathematical modeling, methyl alcohol oxidation, formic acid, zeolite, reactor calculation

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений" серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.
2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
4. Обзорные статьи.
5. Краткие сообщения.
6. Научные и методические проблемы.
7. Письма в редакцию.
8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом (не более 10 строк), отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены **14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5**. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (**не более 4, ширина - 8,4 см**) и рисунки (**ширина – 8 см**), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. **Поля:** верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).
(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

- Для журнальной статьи должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск и страницы.

Например: **Мартьянов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125;
Martynov M.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартьянов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартьянов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартьянов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартьянов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартьянов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартьянов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартьянов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ**: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт**.

Вместе со статьей прислать 1 конверт и 1 почтовую открытку с марками.

Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**

