ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 57 (6) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014

УДК 543.42.062

О.М. Трохименко

ПРОБОПОДГОТОВКА В СРЕДЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

(Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко)

Рассмотрено применение водорастворимых третичных аминов в пробоподготовке при определении неорганических составляющих образцов с органической матрицей для: разбавления жидких проб; извлечения аналитов без минерализации проб; обработки остатков после сухой или влажной кислотной минерализации проб; минерализации проб под воздействием акустического или электромагнитного полей; связывания фторидов после кислотной минерализации проб. Обсуждаются преимущества и недостатки пробоподготовки в среде водорастворимых третичных аминов и их влияние на результаты спектрометрических измерений.

Трохименко Ольга Митрофановна – к.х.н., кафедра аналитической химии КНУ.

Область научных интересов: пробоподготовка образцов с органической матрицей, методы определения сосуществующих в растворах аналитов в анионной форме.

e-mail: trohimenko@univ.kiev.ua

Ключевые слова: пробоподготовка, водорастворимые третичные амины, образцы с органической матрицей

Некоторые современные атомно-спектрометрические методы анализа позволяют прямо определять неорганические составляющие в образцах с органической матрицей без предварительной обработки образцов [1,2]. Однако, большинство спектральных аналитических методов основываются на введении в прибор образцов в жидком состоянии, что требует их растворения перед анализом [3,4] с образованием истинных или неистинных растворов либо извлекать из них аналиты в раствор [5,6]. Это способствовало разработке разнообразных методов предварительной обработки проб.

Методы пробоподготовки подразделяют на сухие щелочные [7] (с последующей экстракцией из сухого остатка аналитов) и влажные [8-16]. Влажную пробоподготовку подразделяют на кислотную [3,8] и щелочную [9]. Влажную обработку образцов осуществляют при комнатной температуре, с нагреванием либо с интенсификацией процессов растворения (извлечения аналитов) акустическим [14,15] или электромагнитным [10,11] полями.

Методы пробоподготовки с использованием кислот традиционно являются более распространенными. Однако пробоподготовка в щелочной среде также достаточно широко используется в аналитической практике. Пробоподготовку в щелочной среде осуществляют с применением сильных оснований (гидроксиды щелочных металлов) и водных растворов более слабых оснований – аммиака, гидроксида тетраметиламмония и водорастворимых третичных аминов (ВТА).

Щелочную среду при пробоподготовке используют для извлечения из матрицы элементов, образующих в ней: а) растворимые соединения (катионы металлов I-ой, II-ой групп Периодической системы элементов, галогены в форме галогенидов и т.д.); б) устойчивые комплексы с этилендиаминтетраацетатом (катионы переходных и тяжелых металлов в низших степенях окисления); в) растворимые анионные оксоформы (неметаллы, переходные металлы в высших степенях окисления, амфотерные металлы) [17].

Использование щелочной среды в пробоподготовительных процессах началось с применения сильных оснований еще в 19 столетии. Применение гидроксида тетраметиламмония в аналитической практике началось во второй половине

20 столетия, а водорастворимых третичных аминов (ВТА) – в конце 20 столетия.

В данной работе рассмотрены публикации по применению ВТА в пробоподготовительных процессах для последующего определения аналитов современными физико-химическими и физическими методами. Другие сокращения к тексту статьи приведены после таблицы.

Таблица

Пробоподготовка в среде водорастворимых третичных аминов*

Table.* Sample preparation in an environment of water-soluble tertiary amines

Аналит	Объект анализа	Методика пробоподготовки	Метод анализа	Примечания	Литература
Se	Кокосовое молоко, кокосовый сок	К 1 мл образца прибавляют 50 мкл раствора, содержащего 10 мг/л Se, и доводят объем раствора до 5 мл 10%-ным раствором CFA-C	ААС-э, ААС-п	ВТА улучшают воспроизводимость аналитических сигналов	11
Fe, Se	Коровье молоко	Fe: 0,5 мл образца молока (без фортифицирующих добавок) разбавляют до 10 мл 10%-ным раствором CFA-C; Se: 1 мл образца молока разбавляют до 5 мл 10%-ным раствором CFA-C	ААС-э	ВТА содействуют удовлетворительной работе пробоотборника, что улучшает воспроизводимость результатов анализа	12
Cr	Коровье молоко	Исследовано 4 среды для пробоподготовки: 5 мл молока +5 мл воды; 9,9 мл молока + 0,1 мл CFA-C; 9,5 мл молока+0,5 мл CFA-C; молоко + химический модификатор	ААС-э	ВТА улучшают воспроизводимость аналитических сигналов	13
Cu, Zn	Коровье молоко, фруктовые соки	Коммерческие образцы молока и фруктовых соков разбавляют 1:1 10%-ным раствором CFA-C	ТР-ААС-п	ВТА снижают ПО	14
Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, P, Zn	Детские сухие молочные смеси, сухое молоко	Пробоподготовку осуществляют в среде 10%-ного CFA-C (pH=8)	ИСП-ОЭС	Применение ВТА уменьшает влияние сопутствующих компонентов	15
Ca, K, Mg, Na, Zn (ИСП-ОЭС); Al, Ba, Cu, I, Mn, Mo, Pb, Rb, Se, Sr, Zn (ИСП-МС)	Сухое молоко, обезжиренное сырое молоко, молочный жир	ИСП-ОЭС: 0,1 г обезжиренного сухого молока (или 1,0 мл сырого молока) растворяют в 10,0 мл (или 9,0 мл) 10%-ного раствора CFA-C при pH 8. ИСП-МС: 0,2 г обезжиренного сухого молока (или 2,5 мл сырого молока) растворяют в 49,5 мл (или 47,0 мл) 5%-ного раствора CFA-C при pH 8 и прибавляют 0,5 мл раствора, содержащего 2,5 мг/л Y, как модификатора	ИСП-ОЭС ИСП-МС	ВТА растворяют мицеллы казеина и стабилизируют состояние катионов в растворе. В случае ИСР-MS определяемое содержание всех элементов, за исключением Se, соответствовало содержанию их в сертифицированных материалах	16
Cd, Cu, Pb	Волосы	Волосы промывают водой, ацетоном, сушат при 60°C и 1–2 г образца измельчают в криогенной мельнице. Навеску измельченного образца массой 10–50 мг смешивают с 0,1%-ным раствором CFA-C и, для сравнения результатов анализа, с 0,1%-ным раствором Triton X-100 или с 0,14 M HNO3. Методом добавок проанализировали стандартный образец GBW076901	ААС-э, ААС-п	ВТА улучшают работу пробоотборника и предотвращает образование углеродсодержащих остатков в графитовой трубке, снижая ПО	17
Al, Ca, Mg, Mn	Листья чая	К 0,2, 0,5 или 1,0 г сухого образца прибавляют 20 мл экстракционного раствора, нагревают 5 мин, охлаждают и полученную суспензию фильтруют. Растворы переносят в 50 мл колбу и доводят объем до метки водой. Экстракционные растворы: 1%, 10% HCl или HNO3, 5%-ный раствор CFA-C.	ААС-п, ИСП ОЭС	5%-ный раствор ВТА количественно извлекает Ca, Mg и Mn, а Al – лишь на 10%	18
Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, K, Zn (ИСП-ОЭС); As, Ba, Ca, Cu (ИСП-МС)	Говяжья печень, ткани устриц, листья яблонь, отруби зерновых, рис, яичный порошок, образцы диет населения	К 0,2 г образца прибавляют 0,5 мл раствора, содержащего 20 мг/л Sc (ИСП-ОЭС) или 0,5 мл раствора, содержащего 1 мг/л Y (ИСП-МС), прибавляют 9,5 мл 10%-ного раствора CFA-C и перемешивают 30 мин. на магнитной мешалке. Далее центрифу-	ИСП-ОЭС, ИСП-МС	Удовлетворительная воспроизводимость результатоа анализа для всех аналитов, за исключением Al, Fe и Ca в листьях шпината и яблонь	19

Pb, Mn, Mo, Rb, Se, Cr, Zn (ИСП-МС)	Мука	гируют 5 мин., осадок отбрасывают, а раствор анализируют. В случае анализа методом ИСП-МС раствор перед измерением аналитического сигнала разбавляют водой в 10 раз	ИСП-ОЭС ИСП-МС		
Ca, Cu, Fe, Mg, Zn	Ткани разных видов рыб	К 0,2 г сухого образца прибавляют 300 мкл 30%-ного H_2O_2 и 1 мл CFA-C в смеси с этилендиаминтетраацетатом. Выдерживают ночь, прибавляют 2 мл воды и суспензию подвергают действию УЗ в течение 25 мин. Доводят объем до 10 мл 50%-ной HCl и центрифугируют (3500 об./мин.) 5 мин.	ИСП-ОЭС	Количественное извлечение аналитов	20
I, Cu, K, Mg, Na, P, S, Zn	Сухое молоко	Образцы минерализуют в коммерческих кислородных бомбах. Остатки обрабатывают 10 мл 10 %-ного раствора CFA-C или 5 мл 0,1 %-ного раствора HNO_3	ИСП-ОЭС	Для иода, в отличие от других элементов, метрологические характеристики методики с использованием BTA оказались лучшими по сравнению со средой HNO_3	21
Se, As	Листья фруктовых деревьев, образцы диет населения, сухое обезжиренное молоко, говяжья печень, ткани устриц	МХ обработка образцов: 0,5–1 г образца обрабатывают 5 мл HNO_3 и разбавляют водой до 25 мл. Обработка образцов при повышенном давлении: 0,2 г образца обрабатывают 2 мл HNO_3 и нагревают до 230°C. Сухое озоление: к 5 г образца прибавляют 20%-ный раствор $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$. Высушивают, минерализуют, остаток обрабатывают водой. После упомянутых обработок отбирают аликвоты растворов проб объемом 2 или 5 мл, прибавляют 2 мл раствора Ge (200 нг/мл) и 2 мл раствора реактива CFA-C и разбавляют водой до 10 мл	ИСП-МС	Добавки BTA повышают селективность определений	22
I, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Cd, Pb	Продукты питания, биологические материалы	Образцы массой 0,2–0,5 г озоляют в муфельной печи. Остаток после озоления обрабатывают 2 мл 5%-ного раствора CFA-C или 2 мл 0,05 М раствора NaOH и разбавляют водой до 25 мл	ИСП-МС	Применение BTA снижает ПО. Катионы металлов Al, Ti, Fe, Zn неустойчивы в растворах BTA	23,24
I, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Rb, Mo, Cd, Ba, Pb	Образцы диет населения, сухое молоко, сухое молочное и другие виды детского питания	Сухое озоление: образцы озоляют в муфельной печи или сжигают в потоке кислорода (по Шенигеру). К продуктам озоления прибавляют 2 мл или 10 мл 5%-ного раствора CFA-C. Общее время пробоподготовки длится около 45 мин. УЗ обработка образцов: к навеске образца прибавляют 40 мл 5%-ного раствора CFA-C, подвергают действию УЗ ~30 мин. и разбавляют водой до 50 мл	ИСП-МС		25,26
~40 элементов	Биологические материалы	Методика 1. Образец массой 1 г обрабатывают 0,5 мл HF, 2 мл H_2O_2, 5 мл 4%-ного H_3BO_3 и разбавляют водой до 50 мл. К аликвотной части раствора образца объемом 10 мл или 20 мл прибавляют по 5 мл стандартных растворов, содержащих по 1 нг/мл, соответственно, Ge, In и Re и 5 мл реагента CFA-C, доводят pH раствора до 7–8 и разбавляют водой до 50 мл. Методика 2. Образец массой 1 г обрабатывают 5 мл HNO_3, 0,5 мл HF, 2 мл H_2O_2. Далее прибавляют 5 мл 4%-ного H_3BO_3 и 5 мл раствора CFA-C и доводят pH раствора до 7–8	ИСП-МС	Использование BTA уменьшает влияние сопутствующих компонентов	27

Si	Пищевые продукты, почвы	Пищевые продукты: к 1 г образца прибавляют 5 мл HNO_3, 2 мл H_2O_2, 5 мл HF и озоляют в закрытых тиглях в МВ-печи. Охлаждают, прибавляют 12 мл 4%-ного раствора H_3BO_3 и разбавляют водой до 25 мл. В две пробирки вносят по 3 мл раствора образца, прибавляют по 2 мл раствора Sc (250 мг/л), 2 мл раствора CFA-C (к одной аликвоте) и разбавляют водой до 50 мл. Почвы: к 0,5 г образца прибавляют 4 мл HNO_3, 1 мл H_2O_2, 1 мл HF и озоляют в закрытых тиглях в МВ-печи. Охлаждают, прибавляют 25 мл 4%-ного раствора H_3BO_3 и разбавляют водой до 25 мл. В две пробирки вносят по 5 мл раствора образца, прибавляют по 2 мл раствора Sc (250 мг/л), 2 мл раствора CFA-C (к одной аликвотной части раствора) и разбавляют водой до 10 мл	ИСП ОЭС	Добавки ВТА стабилизируют сигнал эмиссии Si и снижают базовую линию и ее дрейф по диагонали	28

*Примечание: ААС-э – атомно-абсорбционная спектроскопия с электротермической атомизацией; ААС-п – ААС с пламенной атомизацией; ВТА – водорастворимые третичные амины; ИСП-ОЭС – оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой; ИСП-МС – масс-спектрометрия с ИСП; ПО – предел определения; МВ – микроволновая обработка; ТР-ААС-п – ААС-п с термораспылением; УЗ – ультразвуковая обработка; CFA-C – коммерческая смесь триэтаноламина и триэтилентетрамина

*Note: AAS-e - atomic absorption spectroscopy with electrothermal atomization; AAS-f - AAS with flame atomization, WTA - water-soluble tertiary amines; ICP-OES - optical emission spectrometry with inductively coupled plasma, ICP-MS - mass spectrometry of ICP, LD - detection limit; MW - microwave treatment; TS-AAS-f – AAS-f with thermospray; US - ultrasonic treatment; CFA-C - commercial mixture of triethanolamine and triethylenetetramine

Амины, как и аммиак, являются основаниями. Замена атомов водорода аммиака на алкильные группы повышает основность азота вследствие электронодонорной природы алкильных групп, стабилизирующих сопряженную кислоту амина (R_3NH) и этим повышает его основность [18]. Алкиламины в зависимости от количества групп, связанных с атомами азота, делят на первичные, вторичные и третичные амины. Первичные и вторичные амины образуют межмолекулярные водородные связи. Низкомолекулярные амины смешиваются с водой при любых соотношениях благодаря образованию водородных связей с молекулами воды. Триэтиламин характеризуется несколько более низкой основностью по сравнению с диэтиламином, что обусловлено эффектом «сольватации». Другими словами, поскольку пространство вокруг атома азота занято алкильными группами, то стабилизация на нем положительного заряда молекулами растворителя затруднена. В соответствии с этим, изменяются константы основности от $1{,}8\cdot10^{-5}$ для аммиака до $5{,}1\cdot10^{-4}$, $10{,}0\cdot10^{-4}$, $5{,}6\cdot10^{-4}$ для моноэтиламина ($CH_3CH_2NH_2$), диэтиламина ($(CH_3CH_2)_2NH$) и триэтиламина ($(CH_3CH_2)_3N$) соответственно [18].

Методики анализа с использованием ВТА в пробоподготовительных процессах собраны в таблице [19-35]. Отметим, что на рынке реактивов имеется коммерческая смесь триэтаноламина и триэтилентетрамина (реактив под названием CFA-C).

В общем, ВТА в пробоподготовке применяют для: 1) разбавления жидких проб с органической матрицей [19-24]; 2) извлечения аналитов из твердых измельченных проб с органической матрицей без их минерализации [25-27]; 3) минерализации проб, в том числе под воздействием МВ или УЗ полей (без или с прибавлением окислителей) [28]; 4) обработки остатков после сухой или влажной минерализации [29-35]; 5) связывания избытка фторид-ионов после кислотной обработки проб с использованием плавиковой кислоты HF [36-41].

Разбавление жидких проб. В среде ВТА катионы многих металлов менее склонны к гидролизу по сравнению со средой гидроксида тетраметиламмония, поэтому растворы катионов металлов в их среде могут храниться более длительное время без образования осадков. Так, проверка методом ИСП ОЭС устойчивости растворов катионов Al, Ca, Fe и Mn в среде ВТА при pH 8, показала [27], что при выдерживании растворов в течение трех месяцев потерь аналитов не наблюдается. Более того, установлено, что при использовании ВТА в пробы вносится меньше загрязнений в виде катионов металлов по сравнению с использованием в пробоподготовительных процессах кислот.

Возможности применения ВТА для разбавления жидких проб показано при определении микроэлементов в образцах молока [24]. Образцы проб молока разбавляли ВТА до концентрации

10% об., далее полученные растворы с целью устранения влияния щелочной среды на кварцевые детали приборов подкисляли азотной кислотой до pH 8. В подготовленных таким образом пробах молока определяли содержание Ca, K, Mg, Na, P и Zn методом ИСП-ОЭС, а содержание Al, Ba, Cu, I, Mn, Mo, Pb, Rb, Se, Sr и Zn – методом ИСП-МС. При анализе упомянутыми методами использовали обычные концентрические распылители проб и получили удовлетворительные результаты анализа стандартных образцов, в отличие от [37]. В [37] представлен обзор неудачных попыток анализа молока на содержание металлов путем непосредственного распыления образцов сырого молока в атомизатор и показано влияние на результаты анализа размера частиц проб вследствие их влияния на процессы распыления и атомизации. Сделано предположение, что ВТА осуществляют полное или частичное разрушение мицелл казеина, поскольку дисперсии образцов молока с упомянутыми реагентами оказались прозрачными и бесцветными. Это предположение проверено в [23] и подтверждены преимущества методики «разбавления–определения» по сравнению с методикой непосредственного распыления проб молока в атомизатор. При этом наблюдали улучшение метрологических характеристик результатов анализа и повышение производительности труда.

В [20] предложено методику определения Fe и Se в коровьем молоке методами ААС-э и ААС-п с использованием ВТА для разбавления проб. ВТА вводили в пробы молока до их 10%-ой концентрации. Оценено влияние ВТА на работу графитовой печи АА спектрометра. Установлено, в частности, что реагент является эффективным для преодоления таких проблем, как накопление липидных соединений в пробоотборнике, неравномерность распыления проб, накопление твердых углеродсодержащих остатков в атомизаторе и увеличение интенсивности базовых сигналов. Отмечено, что все упомянутые нежелательные эффекты наблюдаются при анализе образцов молока непосредственным распылением проб молока в атомизатор без предварительной пробоподготовки. Подчеркнуто [20], что разбавление образцов молока ВТА оказывает благоприятное влияние на работу автоматического пробоотбрника и, соответственно, улучшает воспроизводимость результатов анализа. Аналогичные выводы сделаны в [22,23] при определении Cu методами ААС-п и ТР-ААС-п в образцах коровьего молока в среде 10%-ного раствора ВТА. Подтверждено, что разбавление проб молока ВТА предупреждает быстрое накопление углеродсодержащих остатков в наконечниках капилляров.

Извлечение аналитов из проб с органической матрицей без их минерализации. Применение ВТА, как экстракционных реагентов, использовано для определения Al, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na и K, а также As, Ba, Ca, Cu, Pb, Mn, Mo, Rb, Se, Sr и Zn методом ИСП-МС в стандартных образцах биологических материалов (листья трав и деревьев, говяжья печень, отруби зерновых, ткани устриц, рисовая и пшеничная мука, яичный порошок, образцы диет разных слоев населения). Извлечение аналитов осуществляли встряхиванием измельченных твердых проб в среде 10%-ного раствора ВТА при комнатной температуре в течение 30 мин. Перед анализом pH полученных растворов доводили до 8 раствором азотной кислоты для устранения влияния щелочной среды на кварцевые детали приборов, что наблюдается при более высоких значениях pH [27]. Методика оказалась простой в исполнении, и авторы сделали вывод о ее пригодности для скринингового определения металлов и неметаллов в пищевых продуктах при большом потоке образцов.

В работе [26] исследовали эффективность извлечения из листьев чая Al, Ca, Mg и Mn водными растворами ВТА для их последующего определения методами ААС-п и ИСП ОЭС. Установлено, что 5%-ный раствор ВТА является эффективным для извлечения Ca, Mg и Mn из исследованных сортов чая, кроме неферментатированных, из которых степень извлечения в раствор, в частности, Mn составляла лишь ~40%. Степень извлечения Al из всех сортов чая составляла менее 10%, таким образом, среда ВТА оказалась непригодной для извлечения Al из упомянутых объектов анализа.

Минерализация проб. Для минерализации проб с органической матрицей в среде ВТА процессы интенсифицируют УЗ- или МВ-облучением, в том числе с прибавлением окислителей. Так, при определении в пищевых продуктах Cd, Co, Ni пробы в среде ВТА обрабатывают в УЗ бане в течение 30 мин. [34]. Упомянутая методика оказалась также пригодной для извлечения иода из образцов диет человека, сухого молока, детского молочного питания. Все измерения осуществляли методом ИСП-МС без заметных эффектов «памяти», что, обычно, наблюдается при анализе кислых растворов проб [21].

Для повышения степени извлечения металлов из твердых образцов действие УЗ усиливают предварительным прибавлением окислителей. Так, установлено количественное извлечение Ca, Cu, Mg и Zn [28] при обработке образцов рыб в УЗ бане раствором ВТА с прибавлением перекиси водорода.

Обработка остатков после сухой или влажной минерализации проб. В этом случае пробы с органической матрицей предварительно минерализуют в коммерческих кислородных бомбах или в потоке кислорода. В среде азотной кислоты минерализацию образцов осуществляют при повышенном давлении при 230°С без или с интенсификацией процесса действием МВ- или УЗ-облучения. Сухое озоление проб в муфельных печах осуществляют с прибавлением нитрата магния или карбоната калия. Перед измерением аналитического сигнала к остаткам после минерализации проб прибавляли ВТА для извлечения и переведения аналитов в раствор и для улучшения метрологических характеристик методик.

Так, общий иод в продуктах питания определяют после их сжигания упомянутыми способами в атмосфере кислорода с последующим измерением аналитического сигнала в среде ВТА [34]. При изменении аналитических сигналов методом ИСП-МС эффектов «памяти», которые, обычно, наблюдаются при распылении кислых иодсодержащих растворов, не наблюдали [21].

Определение общего иода в пищевых продуктах и биологических образцах с минерализацией проб исследовано в [31,32]. Озоление образцов в потоке кислорода и концентрирование (собирание) продуктов окисления раствором ВТА позволило одновременно определять общий иод и следовые количества биологически и токсикологически важных металлов (Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Rb, Zn) с приемлемой точностью (±20%). Применение растворов ВТА улучшало метрологические характеристики результатов определения иода вследствие существенного повышения чувствительности определения элементов с высоким первым ионизационным потенциалом и вследствие стабилизации форм иода в среде ВТА. Кроме того, в этих работах, благодаря применению ВТА, наблюдали устранение эффекта «памяти» от матричных и микроэлементов, который наблюдается при анализе иодсодержащих кислых растворов.

При определении As и Se в биологических образцах методом ИСП-МС [30] использование ВТА способствовало усилению интенсивности аналитических сигналов и уменьшению влияния на результаты анализа сопутствующих компонентов, в частности, хлора в составе поликарбоновых частиц. Авторы пришли к выводу, что положительное влияние аминов на метрологические характеристики методик проявляются четче по сравнению с введением в плазму атомизаторов потока N_2 или другого инертного газа.

Связывание фторид-ионов после кислотной пробоподготовки. Учитывая, что силикаты гидролизуют в сильнокислых растворах с образованием желеобразного осадка $H_2SiO_3 \cdot xH_2O$, превращающегося при нагревании в порошок SiO_2, для влажного кислотного растворения кремнийсодержащих образцов применяют плавиковую кислоту в смеси с другими кислотами. Однако избыток HF усложняет получение растворов, пригодных для введения в кварцевые части оптических приборов, в частности, с ИСП. Как известно, силикаты стабильны в щелочных растворах, а среда ВТА является достаточно щелочной для нейтрализации избытка кислот, предотвращения образования осадков и устранения разрушающего действия плавиковой кислоты на кварцевые детали приборов. Для связывания избыточных фторид-ионов и стабилизации аналитов в растворе предложено [36,37] прибавлять ВТА к кремнийсодержащим пробам после их влажного кислотного растворения. Связывающее действие компонентов системы на фторид-ионы изучено недостаточно, однако, вероятным является образование гексафторосиликата SiF_6^{2-}, что объясняет устойчивость Si в растворе в изученных условиях. Как известно [38-42], все соли гексафторосиликата, кроме солей с катионами Ba^{2+} и K^+, являются растворимыми в воде. Чаще для уменьшения влияния фторидов на кварцевые детали приборов к растворам прибавляют борную кислоту. Однако, борная кислота в кислой среде связывает фторид-ионы в комплекс BF_4^- неколичественно, а значит не полностью устраняет действие HF на кварцевые детали спектральных приборов, а также вызывает увеличение нулевого сигнала, повышая этим ПО. Учитывая это, образцы цеолита растворяли при комнатной температуре с использованием смеси кислот HF, HCl и HNO_3 и прибавляли ВТА и борную кислоту для нейтрализации кислотной среды и связывания избыточных фторид-ионов в комплекс BF_4^-. Это дало возможность вводить полученные растворы проб в прибор ИСП ОЭС [43,44].

Предложены [45-48] методики пробоподготовки силицийсодержащих образцов, включающие МВ обработку проб в кислотной среде и последующее прибавление ВТА для удерживания Si в растворе и связывания избытка свободных фторид-ионов. Подтверждено, что прибавление в систему ВТА приводит к улучшению метрологических характеристик методик анализа. Введение в систему ВТА стабилизирует сигнал эмиссии Si и уменьшает дрейф базовой линии. В случае связывания избытка HF лишь борной кислотой, результаты определения Si оказались завышенными по сравнению с результатами, полученными с использованием пробоподготовки методом сплавления с карбонатом натрия. Однако, при прибавле-

нии к пробам после кислотного разложения с использованием HF ВТА результаты определения Si практически совпадали с результатами, полученными при использовании пробоподготовки сплавлением с Na_2CO_3 [39].

Прибавление ВТА к пробам после их растворения с использованием HF содействует также растворению образовавшихся малорастворимых фторидов и оказалось эффективным для связывания фторидов при полуколичественном анализе биологических материалов методом ИСП-МС [39]. Упомянутой методикой определено большинство элементов, содержащихся в пищевых продуктах и значительное количество редкоземельных элементов в других объектах. Все измерения осуществляли в растворах, к которым предварительно прибавляли ВТА до их концентрации 10%. Более высокие концентрации аминов (12% и 20%) вызывали появление влияния полиатомных углерод- и азот-содержащих частиц [38] на результаты определений.

Влияние ВТА на результаты спектрометрических измерений. При определении Si в пищевых продуктах [32] и почвах [39], As, I, Se [30,31] и многих других элементов [37] в биологических материалах выявлено улучшение метрологических характеристик методик при измерении аналитических сигналов спектроскопическими методами с ИСП вследствие применения в пробоподготовительных процессах ВТА.

Экспериментально доказано [45], что ВТА уменьшают эффект «памяти» в случае определения металлов в урине методом ИСП-МС. Исследовано [46] влияние ВТА на базовую линию в случае измерений методом ИСП-ОЭС и выявлено, что точность определения ряда компонентов в образцах молока оказалась лучшей в случае предварительного прибавления к ним ВТА.

При определении Cr методами ААС-э и ААС-п в образцах молока, предварительно разбавленных реагентом ВТА, не замечено потерь аналита и влияния матрицы и сопутствующих микрокомпонентов на результаты анализа [47]. Прибавление к пробам ВТА предупреждало вспенивание образцов, а значит предупреждало блокирование работы автоматического пробоотборника.

Для определения Cd, Cu и Pb в волосах методами ААС-э и ААС-п [26] высушенные образцы измельчали в криогенной мельнице и смешивали с 0,1 %-ным раствором ВТА и, для сравнения результатов анализа, с 0,1%-ным раствором Triton X-100 или с 0,14 M HNO_3. Установлено, что ВТА, в отличие от других упомянутых сред, улучшает работу пробоотборника и предотвращает образование углеродсодержащих остатков в графитовой трубке, а значит снижает ПО. В среде HNO_3 наблюдали засорение капилляра пробоотборника и получали значения относительных стандартных отклонений выше 25%. Упомянутые проблемы практически полностью решались при использовании добавок ВТА.

Наукометрические данные, полученные по данным предметного указателя РЖХимия за 1990–2012 г.г., по применению щелочной среды в пробоподготовительных процессах можно отнести к началу кривых роста (рисунок). Однако, учитывая повышение удельного веса объектов анализа с органической матрицей, не исключено, что упомянутые кривые являются началом кривых экспоненциального [49] роста.

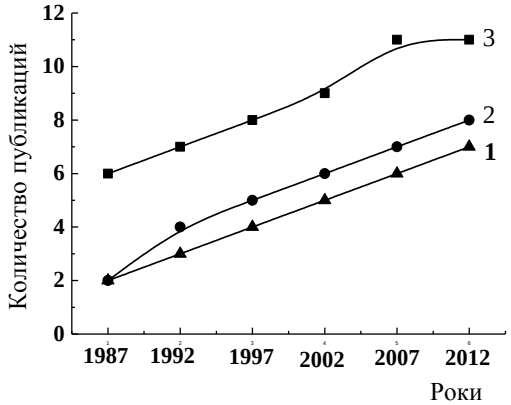


Рис. Развитие публикаций по пробоподготовке в щелочной среде: 1 – водорастворимые третичные амины; 2 – сильные основания; 3 – гидроксид тетраметиламмония
Fig. Publications development on sample preparation in an alkaline medium: 1 – water-soluble tertiary amines, 2 – strong bases, 3 – tetramethylammonium hydroxide

ВЫВОДЫ

Пробоподготовка с использованием ВТА, введенная в практику анализа в конце прошлого века в виде смеси триэтаноламина и триэтилентетрамина (реагент CFA-C), является новой альтернативой классической пробоподготовке в кислой среде. В среде ВТА без озоления из объектов с органической матрицей извлекаются многие аналиты. Иногда аналогичные результаты анализа получаются при использовании в пробоподготовительных процессах гидроксида тетраметиламмония. Однако, в среде ВТА, обычно, образуются более устойчивые аналитические растворы. Для некоторых аналитов, например, иода, и для некоторых объектов анализа с органической матрицей, например, молока и молочных смесей, использование ВТА, как реагентов при пробоподготовке, является особенно удачным аналитическим приемом при последующем определении аналитов современными спектроскопическими методами анализа.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Ревенко А.Г., Ревенко В.А.** // Методы и объекты химического анализа. 2006. Т. 1. Вып. 1. С. 27–34;
Revenko A.G., Revenko V.A. // Metodyi i ob'ekty khimicheskogo analiza. 2006. V. 1. N 1. P. 27–34 (in Russian).
2. **Андрющенко А.Ю., Бланк А.Б., Глушкова Л.В., Шевцов Н.И., Штильман З.В., Егоров А.Д., Егоров В.А., Здор Е.В.** // Методы и объекты химического анализа. 2008. Т. 3. Вып. 2. С. 157–162;
Andryuschenko A.Yu., Blank A.B., Glushkova L.V., Shevtsov N.I., Shtilman Z.V., Egorov A.D., Egorov V.A., Zdor E.V. // Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza. 2008. V. 3. N 2. P. 157–162 (in Russian).
3. **Bock R.** A handbook of decomposition methods in analytical chemisty. Hardcover: Halsted Press. 1979. 352 p.
4. **Мисин В.М., Сажина Н.Н., Короткова Е.И., Дрожко Е.П., Воронова О.А., Короткова Т.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 28–32;
Misin V.M., Sazhina N.N., Korotkova E.I., Drozhko E.P., Voronova O.A., Korotkova T.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 1. P. 28–32 (in Russian).
5. **Chmilenko F.A., Baklanov A.N.** // Journal of Analitical Chemistry. 1999. V. 54. N 1. P. 6–16.
6. **Trokhimenko O.M., Zaitsev V. N.** // Journal of Analitical Chemistry. 2004. V. 59. N 5. P. 491–494.
7. **Чмиленко Ф.А., Саевич О.В.** // Методы и объекты химического анализа. 2010. Т. 5. Вып. 1. С. 14–18;
Chmilenko F.A., Saevich O.V. // Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza. 2010. V. 5. N 1. P. 14–18 (in Russian).
8. **Амелин В.Г., Подколзин И.В., Третьякова А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 7. С. 16–21;
Amelin V.G., Podkolzin I.V., Tretyakova A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 7. P. 16–21 (in Russian).
9. **Nóbrega J.A., Santos M.C., de Sousa R.A., Cadore S., Barnes R.M., Tatro M.** // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. 2006. V. 61. Issue 5. P. 465–495.
10. **Кубракова И.В., Мясоедова Г.В., Еремин С.А., Плетнев И.В., Моходоева О.Б., Морозова В.А., Хачатрян К.С.** // Методы и объекты химического анализа. 2007. Т. 2. Вып. 1. С. 4–29;
Kubrakova I.V., Myasoedova G.V., Eremin S.A., Pletnev I.V., Mokhodoeva O.B., Morozova V.A., Khachatryan K.S. // Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza. 2007. V. 2. N 1. P. 4 –29 (in Russian).
11. **Kuzmin N.M., Kubrakova I.V.** // Journal of Analitical Chemistry. 1996. V. 51. N 1. P. 44–48.
12. **Савельева Е.С., Алыков Н.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 3. С. 26–28;
Savelieva E.S., Alykov N.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 3. P. 26–28 (in Russian).
13. **Makarovskaya Ya.N., Eksperiandova L.P., Blank A.B.** // Journal of Analitical Chemistry. 2003. V. 58. N 2. P. 110–113.
14. **Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н.** Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика. Днепропетровск: Изд–во Днепропетр. ун–та. 2001. 264 с.;
Chmilenko F.A., Baklanov A.N. An ultrasound in analytical chemistry. Theory and practice: Dnepropetrovsk.: Dnepropetr. un–t, 2001. 264 p. (in Russian).
15. **Чмиленко Ф.А., Бакланов О.М.** Використання ультразвукового випромінювання у хімічному аналізі. Горлівка: Изд–во «ПП Ліхтар». 2009. 172 с.;
Chmilenko F.A., Baklanov O.M. The use of ultrasonic radiation for chemical analysis. Gorlivka: Izd–vo «PP Lihtar». 2009. 172 p. (in Ukrainian).
16. **Глазко И.Л.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 4. С. 63–67;
Glazko I.L. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 4. P. 63–67 (in Russian).
17. **Трохименко О.М., Сухан В.В.** // Методы и объекты химического анализа. 2010. Т. 5. Вып. 3. С. 158-171;
Trokhimenko O.M., Sukhan V.V. // Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza. 2010. V. 5. N 3. P. 158-171 (in Russian).
18. **Ternay A.L.** Contemporary organic chemistry. V.2. Philadelphia-London-Toronto: W.R. Saunders Company. 1978. 652 p.
19. **Aleixo P.C., Santos Jr. D., Muller R.C.S., Nybrega J.A.** // Quim. Nova. 2000. V. 23. P.310–312.
20. **Aleixo P.C., Nybrega J.A.** // Food Chem. 2003. V. 83. P. 457–462.
21. **Vanhoe H., Van Allemeersch F., Versieck J., Dams R.** // Analyst. 1993. V. 118. P. 1015–1019.
22. **Nascentes C.C., Arruda M.A.Z., Nogueira A.R.A., Nybrega J.A.** // Talanta. 2004. V. 64. P. 912–917.
23. **Hua K.M., Kay M., Indyk H.E.** // Food Chem. 2000. V. 68. P. 463–470.
24. **Santos D.M., Nogueira A.R.A., Neves E.F.A., Cavalheiro É.T.G., Nóbrega J.A.** // Eclet. Quím. 2002. V. 27. P. 22–28.
25. **Nybrega J.A., Gelinas Y., Krushevska A., Barnes R.M.** // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V. 12. P. 1243–1246.
26. **Kamogawa M.Y., Nogueira A.R.A., Costa L.M., Garcia E.E., Nybrega J.A.** // Spectrochim. Acta Part B. 2001. V. 56. P. 1973–1980.
27. **Costa L.M., Gouveia S.T., Nybrega J.A.** // Anal. Sci. 2002. V. 18. P. 313–318.
28. **Nybrega J.A., Gelinas Y., Krushevska A., Barnes R.M.** // J. Anal. At. Spectrom. 1997. V. 12. P. 1239–1242.
29. **Melo M.H.A., Ferreira S.L.C., Costa A.C.S., Nybrega J.A.** // J. Braz. Chem. Soc. 2005. V. 16. P. 69–73.
30. **Souza G.B., Carrilho E.N.V.M., Oliveira C.V., Nogueira A.R.A., Nybrega J.A.** // Spectrochim. Acta Part B. 2002. V. 57. P. 2195–2201.
31. **Krushevska A., Kotrebai M., Lasztity A., Barnes R.M., Amarasiriwardena D.** // Fresenius' J. Anal. Chem. 1996. V. 355. P. 793–800.
32. **Gelinas Y., Krushevska A., Barnes R.M.** // Anal. Chem. 1998. V. 70. P. 1021–1025.
33. **Knapp G., Maichin B., Fecher P., Hasse S., Schramel P.** // Fresenius J. Anal. Chem. 1998. V. 362. P. 508–513.
34. **Бойченко Д.С., Трохименко О.М., Сухан В.В., Зайцев В.М.** Визначення йоду кінетичним ферум(III)-нітрито-тіоціанатним методом в об’єктах з органічною матрицею // Тез. докл. XI Всеукраинской конф. студентов и аспирантов "Сучасні проблеми хімії". Киев: Изд-во КНУ. 2010. С. 160;
Boiychenko D.S., Trokhimenko O.M., Sukhan V.V., Zaytsev V.M. Viznachennya yodu kinetichnim ferum(III)-nitrito-tiotsianatnim metodom v ob’ektah z organichnoyu matritseyu // Tez. dokl. XI Vseukrainskoy konf. studentov i aspirantov "Suchasni problemi himiyii". Kiev: Izd-vo KNU. 2010. P. 160 (in Ukrainian).
35. **Gelinas Y., Iyengar G.V., Barnes R.M.** // Fresenius' J. Anal. Chem. 1998. V. 362. P. 483–488.
36. **Krushevska A., Lasztity A., Kotrebai M., Barnes R.M.** // J. Anal. At. Spectrom. 1996. V. 11. P. 343–352.
37. **Бойченко Д.С., Трохименко О.М., Сухан В.В**. Визначення йоду у молоці українських виробників спектрофотометричною каталітичною ферум(III)-нітрито-тіоціанатною методикою // Тез. докл. XII Всеукраинской конф.

студентов и аспирантов "Сучасні проблеми хімії". Киев: Изд-во КНУ. 2010. С. 158;
Boiychenko D.S., Trokhimenko O.M., Sukhan V.V. Viznachennya yodu u moiotsi ukrayinskih virobnikiv spektrofotometrichnoyu katalitichnoyu ferum(III)-nitrito-tiotsianatnoyu metodikoyu // Tez. dokl. XII Vseukrainskoy konf. studentov i aspirantov "Suchasni problemi himiyi". Kiev: Izd-vo KNU. 2010. P. 158 (in Ukrainian).
38. **Schramel P., Hasse S.** // Mikrochim Acta. 1994. V. 116. P. 205–209.
39. **Krushevska A., Barnes R.M.** // J. Anal. At. Spectrom. 1994. V. 9. P, 981–984.
40. **Melo M.H.A., Costa A.C.S., Nóbrega J.A., Ferreira S.L.C.** // J. Braz. Chem. Soc. 2005. V. 16. P. 69–73.
41. **Coni E., Stacchini A., Caroli S., Falconieri P.** // J. Anal. At. Spectrom. 1990. V. 5. P. 581–586.
42. **Третьяков Ю.Д., Мартыненко Л.И., Григорьев А.Н., Цивадзе А.Ю.** Неорганическая химия. М.: МГУ. 2007. 537 с.;
Tretyakov Yu.D., Martynenko L.I., Grigoriev A.N., Tsivadze A.Yu. Inorganic chemistry. M.: MGU. 2007. 537 p. (in Russian).
43. **Tatro M.E., Giampa V.M., Collins R.J.** // Spectroscopy. 1989. V. 4. P. 18–19.
44. **Tatro M.E.** // Spectroscopy. 1990. V. 5. P. 16–17.
45. **Peru D.A., Collins R.J.** // Fresenius' J. Anal. Chem. 1993. V. 346. P. 909–913.
46. **Quinaia S.P., Nybrega J.A.** // Quim. Nova. 2000. V. 23. P. 185–189.
47. **Silva J.C.J., Santos D.M., Cadore S., Nybrega J.A., Baccan N.** // Microchem. J. 2004. V. 77. P. 185–190.
48. **Quinaia S.P., Nybrega J.A.** // Quim. Nova. 2000. V. 23. P. 185–189.
49. **Зайцев В.М., Трохименко О.М.** // Методы и объекты химического анализа. 2009. Т. 4. Вып. 1. С. 4–10;
Zaytsev V.M., Trokhimenko O.M. // Metody i ob'ekty khimicheskogo analiza. 2009. T. 4. N. 1. P. 4–10 (in Russian).

Кафедра аналитической химии

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 57 (6) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014

УДК 543.226.541.123.7

Н.Н. Вердиев*, У.Г. Магомедбеков, З.Н. Вердиева**, П.А. Арбуханова*, П.М. Исаева****

ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ В СИСТЕМЕ $NaF – KF – BaF_2 – KCaF_3 – K_3FMoO_4$

(*Филиал объединенного института высоких температур РАН,
**Дагестанский государственный университет)
e-mail: verdiev55@mail.ru

Дифференциально-термическим методом физико-химического анализа с использованием общих правил проекционно-термографического метода исследован пентатоп $NaF – KF – BaF_2 – KCaF_3 – K_3FMoO_4$. Установлено, что в системе реализуется эвтектика, кристаллизующаяся при 600 °С, определены концентрации исходных компонентов в эвтектической точке.

Ключевые слова: многокомпонентная система, физико-химический анализ, ликвидус, фазовый переход, эвтектика, перитектика, тепловой аккумулятор

Диаграммы состояния солевых систем служат основой многих химико-технологических процессов, в частности используются при электролитическом выделении металлов и износостойких покрытий, выращивании монокристаллов, разработке теплоаккумулирующих материалов, химических источников тока и композиций с регламентируемыми свойствами.

Пентатоп $NaF – KF – BaF_2 – KCaF_3 – K_3FMoO_4$ выявлен в процессе разбиения пятикомпонентной взаимной системы Na, K, Ca, Ba // F, MoO_4 на единичные составляющие. Отсутствие химического взаимодействия между составляющими исследуемого пентатопа подтверждено РФА в работе [1]. Наличие нонвариантной точки эвтектического характера с температурой плавления 600 °С установлено при формировании древа кристаллизации системы Na, K, Ca, Ba // F, MoO_4 [2]. Данные изыскания являются частью проводимых нами систематических исследований, предпринятых с целью выявления электролитов разнообразного назначения [3-5].

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследования проводились дифференциально-термическим методом физико-химического анализа (ДТА), с использованием общих правил прекционно-термографического метода (ПТГМ) [6,7]. Для записи кривых охлаждения (нагревания) применяли установку ДТА, собранную на базе автоматического электронного потенциометра КСП-4, с усилением сигнала дифференциальной термопары фотоусилителем Ф116/1. Термические исследования проводились в платиновых микротиглях с использованием платина-платинородиевой термопары. Скорость нагревания и охлаждения образцов составляла 10 град./мин. Точность измерения температур ± 3 °С, масса навесок 0,3 г. Индифферентное вещество – свежеприготовленный Al_2O_3 квалификации «ч.д.а.». Квалификация исходных солей: NaF – «х.ч.», KF, CaF_2, BaF_2, K_2MoO_4 – «ч.д.а.». Все составы выражены в эквивалентных процентах, а температуры – в градусах Цельсия.

ОГРАНЯЮЩИЕ ЭЛЕМЕНТЫ СИСТЕМЫ $NaF – KF – BaF_2 – KCaF_3 – K_3FMoO_4$

Двухкомпонентные системы

NaF – KF [8]. Эвтектика при 710 ºС и 60 % фторида калия, твердые фазы фторидов натрия и калия.

$(NaF)_2 – BaF_2$ [8]. Эвтектика при 820 ºС и 46 % фторида натрия.

$(KF)_2 – CaF_2$. [8]. В системе образуется соединение состава $KCaF_3$ конгруэнтного плавления при 1070 ºС. Эвтектики при 782ºС, 1054 ºС и 76% и 29,5 % фторида калия, соответственно.

$(KF)_2 – BaF_2$ [8]. Эвтектика при 729 ºС и 58% фторида калия.

$(KF)_2 – K_2MoO_4$ [8]. В системе образуется соединение состава K_3FMoO_4, конгруэнтно плавящееся при 754 ºС. Эвтектики при 722ºС, 745 ºС и 55%, 27,5% фторида калия, соответственно.

$(NaF)_2 – KCaF_3$ [9]. Эвтектика при 770 ºС и 59% $KCaF_3$.

$(NaF)_2 – K_3FMoO_4$ [10]. Эвтектика при 672 ºС и 78% K_3FMoO_4.

$KCaF_3$ – K_3FMoO_4 [11].Эвтектика при 740 ºС и 89% K_3FMoO_4.

BaF_2 – K_3FMoO_4 [12]. Эвтектика при 705 ºС и 81% K_3FMoO_4.

Трехкомпонентные системы

$(NaF)_2$ – $(KF)_2$ – CaF_2 [9]. Изучена ВПА. Наличие соединения $KCaF_3$ конгруэнтного плавления дифференцирует систему на две подсистемы:

$(NaF)_2$ – $(KF)_2$ – $KCaF_3$; $(NaF)_2$ – CaF_2 – $KCaF_3$ с нонвариантными точками эвтектического типа, E_1 при 676 ºС и 31% $(NaF)_2$, 50% $(KF)_2$, 19% CaF_2, E_2 при 759 ºС и 42% $(NaF)_2$, 11% $(KF)_2$, 47% CaF_2. Поверхность ликвидуса системы состоит из полей кристаллизаций исходных компонентов и соединения $KCaF_3$.

$(NaF)_2$ – $(KF)_2$ – BaF_2 [9]. Исследована ВПА. Поверхность ликвидуса системы состоит из полей кристаллизации исходных компонентов. Эвтектика при 658 ºС и 23% $(NaF)_2$, 45% $(KF)_2$, 32% BaF_2.

$(KF)_2$ – CaF_2 – BaF_2 [9]. Исследована ВПА. В системе две нонвариантные точки. Эвтектика при 680 ºС и 53% $(KF)_2$, 14% CaF_2, 33% BaF_2, перитектика при 867 ºС и 18% $(KF)_2$, 35 % CaF_2, 47 % BaF_2. Поверхность ликвидуса системы состоит из полей кристаллизаций исходных компонентов и соединения $KCaF_3$.

В элементы огранения пентатопа NaF – KF – BaF_2 – $KCaF_3$ – K_3FMoO_4 входят нонвариантные составы трех-, четырехкомпонентных взаимных и невзаимных систем: Na, K // F, MoO_4 [10]; K, Ca // F, MoO_4 [11]; K, Ba // F, MoO_4 [12]; Na, K, Ca // F, MoO_4 [10]; Na, K, Ba // F, MoO_4 [12]; Na, Ca, Ba // F, MoO_4 [13]; K, Ca, Ba // F, MoO_4 [11]; Na, K, Ca, Ba // F [14]. Данные по ограняющим элементам использованы при планировании и проведении экспериментальных исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схема расположения нонвариантных точек с соответствующими им температурами фазовых переходов приведены на рис.1. Из теоретического анализа граневых элементов пентатопа следует, что с позиций ПТГМ, наиболее информативным является тетраэдрическое сечение ***KLMN***, выбранное в гиперобъеме фторида натрия, где ***K*** – 50% NaF + 50% BaF_2, ***L*** – 50% NaF +50% $KCaF_3$, ***M*** – 50% NaF + 50% KF, ***N*** – 50% NaF + 50% K_3FMoO_4 (рис. 1, 2). Трехмерное политермическое сечение выбрано так, чтобы его ребра, грани не пересекали поля и объемы кристаллизаций других компонентов. На стороны тетраэдрического сечения ***KLMN*** нанесены проекции тройных нонвариантных точек из вершины фторида натрия (рис. 1). С учетом расположения проекций нонвариантных точек, в тетраэдре ***KLMN***, для экспериментального исследования выбран одномерный политермический разрез ***lm***, где ***l*** –50% NaF + 26% BaF_2 + 12% $KCaF_3$ + 12% K_3FMoO_4, ***m*** – 50% NaF + 26% BaF_2 + 12% $KCaF_3$ +12% KF, расположенный на двухмерном политермическом сечении ***abc***, (где ***a*** – 50% NaF + 26% BaF_2 + 24% K_3FMoO_4, ***b*** – 50% NaF + 26% BaF_2 + 24% $KCaF_3$, ***c*** – 50% NaF + 26% BaF_2 +24% KF (рис. 2).

На диаграмме состояния политермического разреза ***ml***, построенной по данным ДТА, три плавные кривые первичной, вторичной, третичной кристаллизаций и ветви четвертичной кристаллизации пересекаются с эвтектической прямой в точке ***s***, показывающей соотношение двух компонентов (K_3FMoO_4 и KF) в эвтектике (рис. 3). Соотношения молибдата калия и фторида бария определено последовательным изучением одномерных политермических разрезов ***a – s → n***, ***K – n → g*** (рис. 2). Содержание фторида натрия и состав пятерной эвтектики, плавящейся при 600 ºС и содержащий экв.%: NaF – 17; BaF_2 – 25; KF–31; $KCaF_3$–12; K_3FMoO_4– 15, выявлены исследованием политермического разреза ***NaF – g → E*** до слияния термоэффектов первичной кристаллизации с эвтектической прямой.

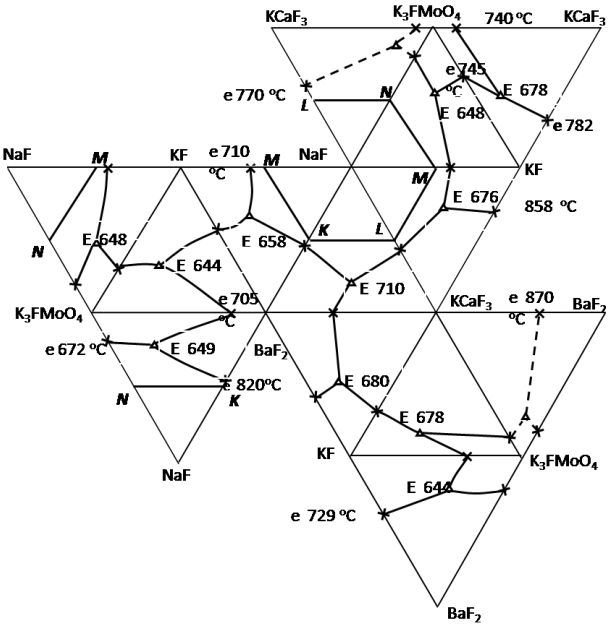


Рис. 1. Схема развертки граневых элементов системы NaF – KF – BaF_2 – $KCaF_3$ – K_3FMoO_4 и расположение трехмерного политермического сечения KLMN

Примечание: пунктирными линиями обозначены секущие треугольники четырехкомпонентных взаимных систем: Na, K, Ca // F, MoO_4; K, Ca, Ba // F, MoO_4

Fig. 1. The scheme of scan of face elements of NaF – KF – BaF_2 – $KCaF_3$ – K_3FMoO_4 system and the location of the three-dimensional polytermic section of KLMN

Note: The dotted lines indicate the mutual intersecting triangles of quaternary systems: Na, K, Ca // F, MoO_4; K, Ca, Ba // F, MoO_4

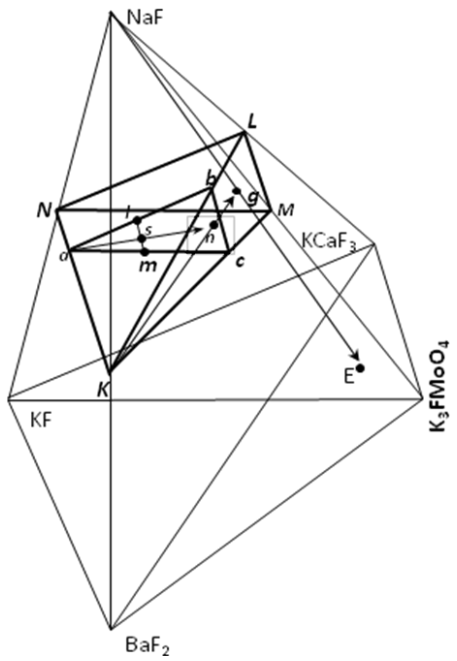


Рис. 2. Расположение политермических сечений: KLMN; abc; lm; a – s→n; K – n →g; NaF – g→E в пентатопе NaF– KF– BaF_2–$KCaF_3$–K_3FMoO_4

Fig. 2. Location of polythermal sections: KLMN; abc; lm; a – s→n; K – n → g; NaF – g→E in pentatope NaF – KF – BaF_2 – $KCaF_3$ – K_3FMoO_4

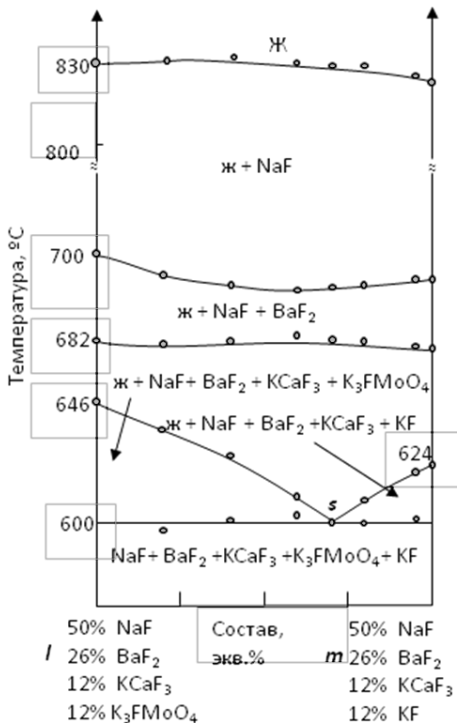


Рис. 3. Диаграмма состояния системы NaF – KF – BaF_2– $KCaF_3$–K_3FMoO_4 в разрезе lm

Fig. 3. State diagram of the NaF – KF – BaF_2 – $KCaF_3$ – K_3FMoO_4 system in lm section

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведены все последовательные этапы планирования эксперимента, необходимые для выявления координат расположения пятерной эвтектики проекционно-термографическим методом на примере системы NaF – KF – BaF_2 – $KCaF_3$ – K_3FMoO_4. В результате – проведен анализ фазовых равновесий, выявлены концентрации исходных компонентов и температура кристаллизации пятерной эвтектической точки.

Разработанный состав может быть использован в качестве теплонакопителя в тепловых аккумуляторах, расплавленного электролита химических источников тока, а так же при решении различных химико-технологических задач.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Вердиев Н.Н., Сечной А.И., Трунин А.С., Дибиров М.А.** // ЖПХ. 1988. Т. 61. № 7. С. 1680;
   Verdiev N.N., Sechnoy A.I., Trunin A.S., Dibirov M.A. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1988. V. 61. N 7. P. 1680 (in Russian).
2. **Вердиев Н.Н., Гасаналиев А.М., Трунин А.С., Арбуханова П.А.** // Всеросс. конф. «Термический анализ и калориметрия». Казань. 3–6 июнь 1996. С. 115 –117;
   Verdiev N.N., Gasanaliev A.M., Trunin A.S., Arbukhanova P.A. // Russ. nat. konf. «Thermal analysis and calorimetry». Kazan. 3-6 june 1996. P. 115–117 (in Russian).
3. **Вердиев Н.Н.** // Журн. неорган. химии. 2007. Т. 52. № 4. С. 670 – 672;
   Verdiev N.N. // Zhurn. Inorganic Khimii. 2007. V. 52. N 4. P. 670 – 672 (in Russian).
4. **Вердиев Н.Н., Арбуханова П.А., Искендеров Э.Г** // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 6. С. 966 – 969;
   Verdiev N.N., Arbukhanova P.A., Iskenderov E.G. // Zhurn. Inorganic Khimii. 2012. V. 57. N 6. P. 966–969 (in Russian).
5. **Вердиев Н.Н., Вердиева З.Н., Казанбеков В.Р., Зейналов Э.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 2. С. 63–65;
   Verdiev N.N., Verdieva, Z.N., Kazanbekov W.R., Zeiynalov E.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 2. P. 63–65 (in Russian).
6. **Егунов В.П.** Введение в термический анализ. СамГТУ. 1996. 270 с;
   Egunov V.P. Introduction into the thermal analysis. Samara state. techn. un-t. 1996. 270 p (in Russian).
7. **Космынин А.С., Трунин А.С.** Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. СамГТУ. 2006. 182 с;
   Kosmynin A.S., Trunin A.S. Projective-thermal method of investigation of heterogeneous equilibrium states in condensed multicomponent systems. Samara state. techn. un-t. 2006. 182 p (in Russian).
8. Справочник по плавкости систем из безводных неорганических солей. / Под ред. Н.К. Воскресенской. М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1961. Т. 1. Двойные системы. 845 с.;
   Reference book on systems fusibility from anhydrous inorganic salts / Ed. N. K. Voskresensky. M.-L.: AN USSR. 1961. V.1. Double systems. 845 p (in Russian).
9. **Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.** Диаграммы плавкости солевых систем: Справочник (тройные системы). М.: Химия. 1977. 324 с;
   Posypayko V.I., Alekseeva E.A. Diagrams of salt systems fusibility: Handbook (threefold systems). M: Khimiya. 1977. 324 p. (in Russian).

10. **Мифтахов Т.Т.** Исследование взаимодействия в пятикомпонентной системе Na, K, Ca // F, MoO_4, WO_4. Автореф. дис. … к.х.н. Куйбышев: КПтИ, 1980. 14 с;
Miftakhov T.T. Study of interaction in five components system Na, K, Ca // F, MoO_4, WO_4 .Extended abstract of candidate dissertation for chemical science. Kuiybyshev: KPtI. 1980. 17 p (in Russian).
11. **Хитрова Л.М.** Исследование пятерной взаимной системы из фторидов, хлоридов и молибдатов калия, кальция и бария. Автореф. дис. … к.х.н. Воронеж: ВГМИ. 1982. 17 с.;
Khitrova L.M. Study of fivefold mutual system of fluorides, chlorides and molybdate potassium, calcium and barium. Extended abstract of candidate dissertation for chemical science. Voronezh: VSMI. 1982. 17 p. (in Russian).
12. **Штер Г.Е.** Исследование химического взаимодействия в пятикомпонентной взаимной системе из девяти солей Na, K, Ba // F, MoO_4, WO_4 конверсионным методом: Автореф. … к.х.н. Куйбышев: КПтИ. 1976. 192 с.;
Shter G.E. Study of chemical interaction in five components mutual system of nine of salts of Na, K, Ba // F, MoO_4, WO_4 conversion method: Extended abstract of candidate dissertation for chemical science. Kuiybyshev: KPtI. 1976. 192 p. (in Russian).
13. **Вердиев Н.Н., Дибиров М.А., Трунин А.С., Султанов Ю.И.** // Изв. вузов. Цветная металлургия. 1986. № 2. С. 74 – 77;
Verdiev N.N., Dibirov M.A., Trunin A.S. Sultanov Yu.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Tsvetnaya mettalurgiya. 1986. N 2. P. 74 – 77 (in Russian).
14. **Посыпайко В.И., Алексеева Е.А.** Диаграммы плавкости солевых систем. Справочник (многокомпонентные системы). М.: Химия. 1977. 392 с.;
Posypaiyko V.I., Alekseeva E.A. Diagram of salt systems fusibility. Handbook (multicomponent systems). M: Khimiya. 1977. 392 p. (in Russian).

Кафедра общей и неорганической химии

УДК 542.943-92:542.97:542.06

О.В. Матвеева, Н.В. Лакина, В.Ю. Долуда, Э.М. Сульман

ПРЕИМУЩЕСТВА ИСПОЛЬЗОВАНИЯ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ПЕРОКСИДАЗЫ В СИНТЕЗЕ ПОЛУПРОДУКТА ВИТАМИНА Е

(Тверской государственный технический университет)
e-mail: olechkamatveeva@mail.ru

Одним из перспективных направлений в изучении процессов тонкого органического синтеза является применение в качестве каталитических систем иммобилизованных ферментов. Работа посвящена синтезу новых биокаталитических систем на основе пероксидазы (КФ 1.11.07), иммобилизованной на неорганические носители SiO_2, Al_2O_3 и магнитные наночастицы γ-Fe_3O_4. Проведена сравнительная характеристика активностей и стабильности полученных биокаталитических систем в процессе окисления триметилфенола до триметилгидрохинона – полупродукта витамина Е. В работе показано, что наибольшей активностью и стабильностью обладает биокатализатор на основе пероксидазы, иммобилизованной на стабилизированные цитратом натрия магнитные наночастицы γ-Fe_3O_4.

Ключевые слова: 2,3,6-триметилгидрохинон, магнитные наночастицы, иммобилизация, пероксидаза

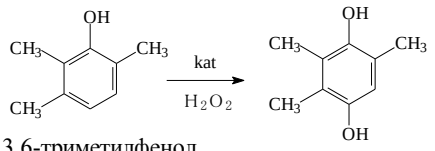
ВВЕДЕНИЕ

Высокая специфичность ферментов по отношению к различным субстратам обусловливает их широкое использование в тонком органическом синтезе. Однако, их высокая неустойчивость к воздействию повышенных температур и к действию различного рода растворителей, характерных для ведения процесса тонкого органического синтеза, значительно невилирует масштабы возможного применения высокоспецифичных ферментов. Одним из решений этой проблемы является иммобилизация ферментов на различные неорганические и органические носители. В настоящее время достигнуты значительные успехи в технологии иммобилизации ферментов, что позволяет многократное использование дорогостоящих ферментов. Но традиционные методы разделения гетерогенных систем (фильтрование и центрифугирование) способствуют значительной дезактивации иммобилизованного фермента [1].

Перспективной альтернативой традиционным носителям для иммобилизации ферментов является применение магнитных наночастиц. Магнитное отделение иммобилизованных ферментов позволит не только увеличить устойчивость ферментов, но также сократить ряд химико-технологических стадий процессов отделения (фильтрование или центрифугирование) [2].

Предлагаемый в настоящей работе способ окисления 2,3,6-триметилфенола (ТМФ) до 2,3,6-триметилгидрохинона (ТМГХ) в присутствии биокатализатора на основе пероксидазы – КФ 1.11.07 (HRP) иммобилизованной на неорганический носитель можно рассматривать как экологически чистую альтернативу существующим способам получения ТМГХ с высоким выходом целевого продукта [3].

Схема синтеза полупропродукта витамина Е – ТМГХ представлена на рис. 1.



2,3,6-триметилфенол 2,3,6-триметилгидрохинон

Рис. 1. Химическая реакция прямого окисления ТМФ до ТМГХ

Fig. 1. 2,3,-trimethylphenol direct oxidation reaction to 2,3,6-trimethylhydroquinone

Исследовано влияние pH, температуры на скорость реакции окисления ТМФ до ТМГХ, а также изучена стабильность полученных биокатализаторов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ РАБОТЫ

Материалы

В качестве субстрата использовался ТМФ, «ч.д.а.» (Sigma 99.9%), пероксид водорода «ч.д.а.» – 30%. Для приготовления биокатализаторов использовались: Al_2O_3, SiO_2, хитозан, уксусная кислота, глутаровый диальдегид, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, NaOH, очищенная пероксидаза (КФ 1.11.07) с активностью 150 ед/мг (Великобритания), для стабилизации магнитных частиц применяли цитрат натрия, в качестве стандартного вещества для хроматографического анализа использовался триметилгидрохинон, чда (Sigma 99.9%).

Синтез биокатализаторов

Методика проведения иммобилизации пероксидазы (КФ 1.11.07) на Al_2O_3 и SiO_2

Al_2O_3 и SiO_2 использовались в качестве традиционных неорганических носителей: образцы массой 1 г были прокалены при 300 ºС в течение 3 ч, затем проводили модификацию их поверхности. Для этого к 10 мл полистиролсульфокислоты (PSS) (0.5, 0.25 г/л) добавляли 1 г Al_2O_3 или SiO_2 соответственно, перемешивали в течение 60 минут, затем навеску носителя промывали дистиллированной водой до pH 7 и высушивали в вакууме при 60 ºС в течение 24 ч. Следующий этап модификации – обработка образцов раствором хитозана (0.2, 0.15 г/л соответственно для Al_2O_3, SiO_2) в 0.01 М уксусной кислоте, с помощью перемешивания в течение 60 мин с последующим фильтрованием, отмывкой дистиллированной водой и высушиванием в вакууме при 60 ºС [4-5]. Затем полученные образцы массой 1 г перемешивали с раствором глутарового диальдегида (50 мл) в течение 60 мин с концентрациями (0.3 и 0.2 г/л, соответственно, для Al_2O_3, SiO_2). После чего, подготовленный таким образом носитель перемешивался в течение 60 мин с 10 мл HRP (0.15 г/л), полученный образец биокатализатора фильтровали, промывали и высушивали при 25 ºС под вакуумом.

Таким образом, были синтезированы следующие образцы биокатализаторов: SiO_2/PSS/хитозан/глутаровый диальдегид/HRP и Al_2O_3/PSS/хитозан/глутаровый диальдегид/HRP.

Методика проведения иммобилизации пероксидазы (КФ 1.11.07) на магнитные наночастицы

Наночастицы магнетита были синтезированы путем осаждения Fe^{2+} и Fe^{3+} в щелочных условиях в атмосфере азота при 25 °С. Кислый раствор (25 мл) соли железа (2.8 г $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ и 5.2 г $FeCl_3 \cdot 6H_2O$) добавляют по каплям к NaOH (250 мл, 1.5 М) при постоянном перемешивании. Черный осадок Fe_3O_4 улавливали неодимовым магнитом, промывали, нейтрализовали и хранили в дистиллированной воде для дальнейшего использования [6].

Для стабилизации магнитных наночастиц использовался 0.1 М раствор цитрата натрия.

Затем магнитные суспензии обрабатывали ультразвуком в течение 10 мин и смешивали с раствором HRP 0,15 г/л. Смесь перемешивали при температуре 4 °С в течение 6 часов [2]. Стабилизирующее действие цитрата натрия можно объяснить формированием магнитных наночастиц с наименьшим диаметром и с наибольшей площадью поверхности, что, в свою очередь, способствует лучшей адсорбции фермента и повышению его активности [7].

Размер полученных магнитных частиц определялся методом динамического лазерного светорассеяния.

Методика проведения процесса окисления триметилфенола

Лабораторная установка приведена на рис. 2.

Образцы реакционной смеси периодически извлекались для анализа, который проводился методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на установке Ultimate 3000 (Dionex). В конце каждого эксперимента катализатор был отделен фильтрацией.

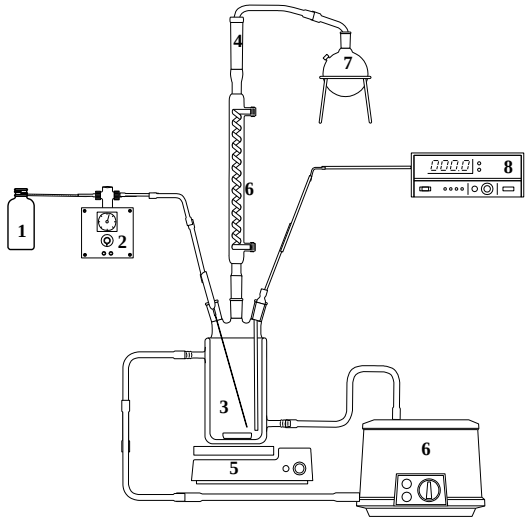


Рис. 2. Схема установки для проведения процесса окисления триметилфенола: 1 – магнитное перемешивающее устройство; 2– стеклянный реактор (ячейка); 3 – термостат; 4 – емкость с перекисью водорода; 5 - HPLC-насос; 6 – холодильник; 7 – pH-метр; 8 – сборник для конденсата

Fig. 2. Set up scheme for trimethylphenol oxidation: 1 – magnetic stirrer; 2 – glass reactor; 3 – thermostat; 4 – flask with hydrogen peroxide; 5 –HPLC-pump; 6 – fridge; 7 – pH-meter; 8 – condenser

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определение влияния температуры, pH и стабильности на скорость окисления субстрата в зависимости от вида применяемого биокатализатора

Как известно [8], температура реакционной среды оказывает существенное влияние на активность работы фермента. Поэтому в данной работе исследовалось влияние температуры на скорость накопления ТМГХ в каталитическом окисления триметилфенола. Эксперименты проводились в интервале температур 20 – 55 ºС, $C_{тмф}$ = 0.1 моль/л, $C_{H_2O_2}$ = 0.2 моль/л, pH 7.2 (таблица).

Данные таблицы показывают, что оптимальный диапазон температуры в реакции окисления с участием биокатализаторов на основе пероксидазы, нанесенной на неорганические носители SiO_2 и Al_2O_3 является 35 – 40 ºС, при проведении реакции ниже этой температуры скорость накопления ТМГХ сильно уменьшается. А для биокатализатора на основе пероксидазы, нанесенной на магнитные наночастицы оптимальной температурой является 50 ºС и такой биокатализатор является более активным по сравнению с биокатализаторами на основе SiO_2 и Al_2O_3. Это может быть объяснено тем, что фермент, иммобилизованный на магнитные наночастицы, лучше стабилизирован за счет образования устойчивых железных комплексов [6].

Таблица

Влияние температуры на скорость окисления триметилфенола при 20% его конверсии

***Table.* Temperature influence on the 1. 2,3,-trimethylphenol oxidation rate at 20% of its conversion**

Температура, ºС	W 20 % г (2,3,6-триметилфенол)/(г(кат.)·с)		
	HRP/SiO_2	HRP/Al_2O_3	HRP/MNPs
20	0,58	1,1	1,24
25	1,4	1,4	1,62
30	2,1	1,5	1,64
35	2,5	1,7	2
40	2,55	1,9	2,5
45	2,3	1,1	2,7
50	0,3	0,4	3,1
55	0,29	0,3	2,7

Для определения влияния pH на скорость накопления ТМГХ эксперименты проводились в интервале pH от 4.1 до 9.1 (рис. 3).

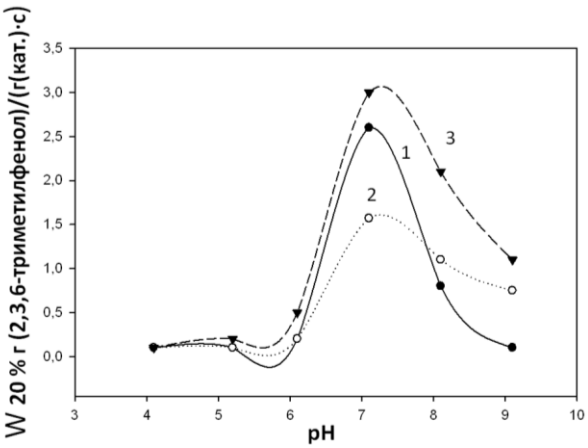


Рис. 3. Влияние pH на окисление субстрата при 20% конверсии ($C_{тмф}$ = 0.1 моль/л, C_{H2O2} = 0.2 моль/л, t = 35 ºС для биокатализаторов на основе SiO_2 и Al_2O_3 и t = 50 ºС для γ-Fe_3O_4): 1 – пероксидаза на SiO_2, 2 – пероксидаза на Al_2O_3, 3 – пероксидаза на магнитных наночастицах

Fig. 3. Influence of pH on substrate oxidation under 20% trimethylphenol conversion. (C_{TMF} = 0.1 mol/l, C_{H2O2} = =0.2 mol/l, t = 35 ºC for SiO_2, Al_2O_3 and t = 50 ºC for γ-Fe_3O_4): 1 – peroxidase on SiO_2, 2 –peroxidase on Al_2O_3, 3 – peroxidase on magnetic nano-particles

Из рис. 3 видно, что наиболее высокую активность биокатализатора обеспечивает pH 7.2, такая pH используется и в дальнейших исследованиях.

Стабильность биокатализаторов была изучена при 10 последовательных экспериментах каталитического окисления триметилфенола (рис. 4).

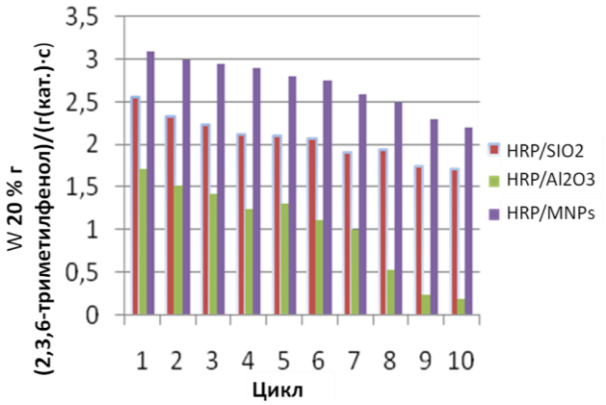


Рис. 4. Определение стабильности активности биокатализаторов ($C_{тмф}$ = 0.1 моль/л, C_{H2O2} = 0.2 моль/л, pH 7.2, t = 35 ºC для биокатализаторов на основе SiO_2 и Al_2O_3 и t = 50 ºC для биокатализаторов на основе γ-Fe_3O_4)

Fig. 4. Biocatalysts stability determination ($C_{тмф}$ = 0.1 mol/l, C_{H2O2} = 0.2 mol/l, pH 7.2, t = 35 ºC for biocatalysts on the base of SiO_2 and Al_2O_3 and t = 50 ºC for biocatalysts on the base of γ-Fe_3O_4)

Полученные данные на рис. 4 указывают на то, что наиболее стабильным биокатализатором является пероксидаза, иммобилизованная на магнитные наночастицы γ-Fe_3O_4.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе представлено исследование биокаталитического процесса окисления триметилфенола с использованием синтезированных систем на основе пероксидазы иммобилизованной на неорганические носители SiO_2, Al_2O_3 и магнитные наночастицы γ-Fe_3O_4.

В работе изучено влияние pH и температуры на скорость окисления триметилфенола, при этом наибольшая активность синтезированных биокатализаторов наблюдалась при pH 7.2. Оптимальная температура для биокатализаторов, полученных иммобилизацией пероксидазы на SiO_2 и Al_2O_3, составила 40 ºC, в то время как для биокатализатора, полученного иммобилизацией пероксидазы на магнитные наночастицы γ-Fe_3O_4, 50 ºC.

При проведении процесса окисления триметилфенола в условиях, обеспечивающих максимальный выход целевого продукта с использованием синтезированных биокатализаторов получены следующие максимальные скорости окисления триметилфенола: 2.55 $г_{(тмф)}/г_{(кат.)}$·с для катализатора HRP/SiO_2; 1.9 $г_{(тмф)}/г_{(кат.)}$·с для катализатора HRP/Al_2O_3; 3.1 $г_{(тмф)}/г_{(кат.)}$·с для катализатора HRP/MNPs. Биокатализатор, синтезированный с использованием магнитных наночастиц, показал высокую стабильность при повторном использовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Schmidt T.F., Caseli L., David S. dos Santos Jr., Osvaldo N. Olivera Jr.** // Materials Scince and Engineering C. 2009. P. 1889-1892.
2. **Corgie S.C. , Kahawong P., Duan X., Bowser D., Edward J.B., Walker L.P., Emmanuel P.** // Adv. Funct. Mater. 2012. 22. P. 1940–1951.
3. **Долуда В.Ю., Лакина Н.В., Матвеева В.Г., Матвеева О.В., Сульман Э.М**. // Изв. вузов: Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 3. С. 78-81;
   Doluda V.Yu., Lakina N.V., Matveeva V.G., Matveeva O.V., Sul'man Je.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. T. 54. V. 3. P. 78-81 (in Russian).
4. **Ma M.** // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 2003. V. 212. P. 219 – 226.
5. **Веселова И.А., Кирейко А.В., Шеховцова Т.Н.** // Прикладная биохимия и микробиология. 2009. № 2. Т. 45. С. 143–148;
   Veselova I.A., Kireiyko A.V., Shekhovtsova T.N. // Prikladnaya biokhimiya i mikrobiologiya. 2009. N 2. V. 45. P. 143–148 (in Russian).
6. **L.Caseli L.** // Materials Scince and Engineering. 2004. V. 371–380.
7. **Faquan Yu., Huang Y., Cole A.J., Yang V.C.** // Biomaterials. 2009. V. 30. P. 4716 – 4722.
8. **Диксон М., Уэбб Э.** Ферменты. М. Мир, 1982. Т. 1. 392 с.; **Dikson M., Webb E.** Enzymes. M.: Mir, 1982. T. 1. 392 p. (in Russian).

Кафедра биотехнологии и химии

УДК 546.664 + 547.792 + 535.372 + 537.6

А.Н. Гусев, В.Ф. Шульгин, Ж.В. Доброхотова, Н.Н. Ефимов, Г.Г. Александров, И.Л. Еременко

ОПТИЧЕСКИЕ И МАГНИТНЫЕ СВОЙСТВА КОМПЛЕКСА ДИСПРОЗИЯ С БИС(ПИРИДИН-2-ИЛ-1,2,4-ТРИАЗОЛ-3-ИЛ)МЕТАНОМ

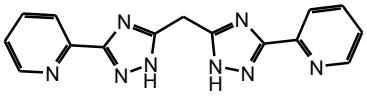
(Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского)
e-mail:vshul@crimea.edu

Синтезирован и исследован комплекс диспрозия(III) состава [Dy(HL)(L)H$_2$O]·6H$_2$O (где H$_2$L = (бис(пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метан. Молекулярная и кристаллическая структуры соединения изучены методами рентгеноструктурного анализа. Исследованы спектры фотолюминесценции и магнитные свойства комплекса.

Ключевые слова: диспрозий, молекулярная структура, люминесценция, магнитные свойства

Координационные соединения лантанидов, в том числе и диспрозия, привлекают повышенное внимание исследователей в связи с широким набором уникальных свойств – от узкополосной люминесценции [1,2] до молекулярного магнетизма [3]. В то же время в литературе описаны единичные примеры комплексов диспрозия, проявляющих одновременно и эффективную фотолюминесценцию и свойства молекулярного магнита [4,5], хотя именно такие соединения интересны как основа для создания новых полифункциональных материалов.

Недавно нами были описаны спейсерированные пиридил-1,2,4-триазолы как новый класс органических лигандов [3]. Показано, что соединения данного типа эффективно координируют катионы лантанидов с образованием как гомо-, так и гетеролигандных комплексов. При исследовании оптических свойств гомолигандных комплексов было установлено, что спейсерированные пиридилтриазолы являются эффективными сенсибилизаторами ионной люминесценции тербия, европия, неодима и иттербия. Высокая энергия триплетных уровней данных лигандов позволяла ожидать эффективную фотолюминесценцию и для комплексов диспрозия. Целью данной работы является исследование строения и свойств гомолигандного комплекса диспрозия с бис(пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метаном (HL).



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез. Бис(пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метан получен по описанной ранее методике [6]. Исследуемый комплекс синтезирован следующим образом. Пентагидрат нитрата диспрозия(III) (0,001 моль) добавили к водно-метанольной суспезии, содержащей 604 мг (0,002 моль) бис(5-пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метана. Смесь перемешивали до полного растворения реагентов, а затем добавили по каплям водный раствор аммиака до pH 8. Полученный раствор перемешивали еще 2 ч при нагревании, затем отфильтровали и оставили кристаллизоваться на воздухе. Через 3 дня образовались крупные призматические кристаллы. Выход – 64 % от теоретически возможного.

По данным элементного анализа состав комплекса отвечает формуле [DyL(HL)·H$_2$O]·6H$_2$O. Рассчитано для $C_{30}H_{37}N_{16}DyO_7$ (масс. %): C 30,62; H 2,91; N 19,04. Найдено: C 30,41; H 2,80; N 18,89. ИК спектр ($\bar{\nu}_{макс.}$, см$^{-1}$): 3366, 3135, 3081, 1603, 1568, 1523, 1476, 1428, 1344, 1272, 1088, 1054, 796, 751, 724.

ИК спектры образца, спрессованного с KBr, исследовали в диапазоне 4000-400 см$^{-1}$ на Фурье-спектрофотометре *Perkin Elmer Spectrum BX*.

Термическое поведение комплекса изучали методами дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре *NETZSCH DSC 204 F1* и термогравиметрического анализа (ТГА) на приборе *NETZSCH TG 209 F1* в потоке аргона (20 мл/мин). Состав газовой фазы исследован на масс-спектрометрической приставке QMS 403C Aëolos в условиях термогравиметрического эксперимента. Температурную калибровку термовесов и калориметра проводили по точкам фазовых переходов стандартных веществ согласно норме ISO/CD 11357-1.

Исследования температурных и полевых зависимостей намагниченности проводили на автоматизированном комплексе для измерения физических свойств с опцией измерения AC и DC-намагниченности PPMS-9 фирмы «Quantum Design» в Центре коллективного пользования физическими методами исследования ИОНХ РАН. Измерения зависимости намагниченности от тем-

пературы проводили при напряженности внешнего магнитного поля H = 5000 Э в процессе охлаждения (интервал температур 2 – 300 К). Величины магнитной восприимчивости исправлены с учетом диамагнетизма лигандов по аддитивной схеме Паскаля [7].

Регистрацию спектров возбуждения и люминесценции проводили на приборе *Fluorolog-FL 3-22* с ксеноновой лампой (450 Вт). Время жизни люминесценции измеряли на приборе Horiba Fluorocube. Квантовый выход твердых образцов определяли абсолютным методом с использованием интеграционной сферы.

Монокристаллы для рентгенографического исследования выращены при изотермическом упаривании маточного раствора. Экспериментальные наборы отражений получены стандартным методом на автоматическом дифрактометре Bruker SMART APEX II, оборудованном CCD-детектором и источником монохроматического излучения (MoK_{α}, λ = 0,71073 Å). Структура расшифрована прямым методом и уточнена в полноматричном анизотропном приближении для всех неводородных атомов. Атомы водорода генерированы геометрически и уточнены в модели “наездника”. Расчеты проведены с использованием комплекса программ SHELX97 [8]. Кристаллографические параметры и детали рентгеноструктурного эксперимента представлены в таблице. Полный набор рентгеноструктурных данных будет депонирован в Кембриджский банк структурных данных.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Как было установлено ранее, соли лантанидов в реакциях с бис(пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метаном в слабощелочной среде дают молекулярные комплексы состава [Ln(L)(HL)(H_2O)], отличающиеся сольватным составом. Взаимодействие нитрата диспрозия с данным лигандом приводит к образованию комплекса [DyL(HL)H_2O]·6H_2O, содержащего однократно и двукратно депротонированные молекулы спейсерированного бистриазола. Депротонирование лиганда приводит к смещению полосы колебаний связи C=N триазольного кольца (1547 $см^{-1}$ в ИК спектре свободного лиганда) в коротковолновую область (1520 $см^{-1}$ в ИК спектре комплекса). Кроме этого появляется полоса валентных колебаний связи Dy-N с максимумом при 416 $см^{-1}$. В области 3600-3000 $см^{-1}$ наблюдается широкая полоса валентных колебаний молекул воды.

Молекулярное строение исследованного соединения, установленное по данным рентгеноструктурного анализа, представлено на рис. 1. Координационная сфера центрального атома образована восемью атомами азота координированных триазолов и атомом кислорода молекулы воды. Координационный полиэдр может быть описан как одношапочная антипризма с атомом кислорода в ее вершине. Плоскости оснований антипризмы, образованные атомами N(1)N(2)N(15)N(16) и N(7)N(8)N(9) N(10), соответственно, образуют угол 3,4°. Длины связей Dy-N варьируют в интервале 2,445 – 2,516 Å в случае триазольных атомов азота и в интервале 2,641 – 2,691 Å для пиридильных атомов азота.

Таблица

Кристаллографические данные, параметры расшифровки и уточнения структуры комплекса [DyL(HL)·H_2O]·6H_2O

***Table.* Crystallographic data, decryption parameters and structure refinement of complex**

Параметр	
Брутто-формула	$C_{30}H_{37}DyN_{16}O_7$
Размеры кристалла, мм	0,25 × 0,22 × 0,07
M_r	896,26
Сингония	моноклинная
Пр. гр.	*C*2/*c*
a (Å)	11,7647(6)
b (Å)	23,6339(12)
c (Å)	27,0105(13)
β (град)	94,7628(7)°
Z	8
V($Å^3$)	7484,2(6)
Температура (К)	296
μ($мм^{-1}$)	2,068
d(выч.) ($г/см^3$)	1,591
варьирование θ (град)	2,3–27,7
Диапазон изменения индексов	$-15 \le h \le 15$ $-30 \le k \le 30$ $-35 \le l \le 35$
Измерено рефлексов	36733
Число независимых отражений	8897
Число рефлексов с $I > 2\sigma(I)$	7273
R	0,039
R_w	0,135
GOOF	0,998
$\Delta\rho$, max., min. ($e \cdot Å^{-3}$)	0,99; -0,70

Два лиганда тетрадентатно связывают ион диспрозия, образуя мезокатную структуру, ориентируясь таким образом, чтобы минимизировать взаимодействие пиридиновых колец. Следует отметить, что подобный способ координации лигандов исследуемого типа встречается довольно редко, и ранее был описан лишь на нескольких примерах [9, 10].

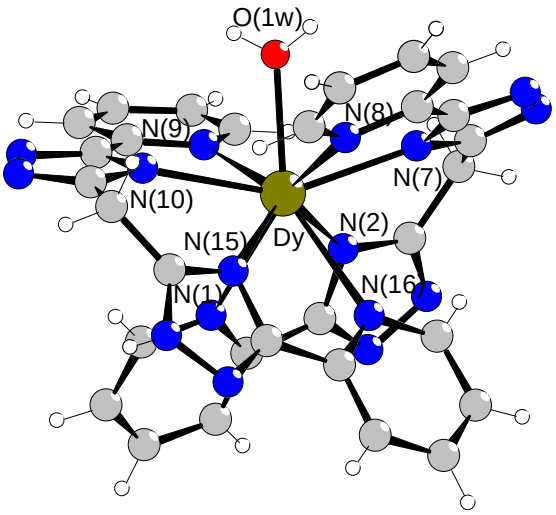


Рис. 1. Молекулярная структура комплекса $[DyL(HL)H_2O]$. Длины связей, образованных с участием катиона диспрозия (Å): Dy(1)-O(1W) 2,387(3); Dy(1)-N(1) 2,641(4); Dy(1)-N(2) 2,445(4); Dy(1)-N(7) 2,456(4); Dy(1)-N(8) 2,690(4); Dy(1)-N(9) 2,663(4); Dy(1)-N(10) 2,490(4); Dy(1)-N(15) 2,516(4); Dy(1)-N(16) 2,691(4)

Fig. 1. Molecular structure of $[DyL(HL)H_2O]$ complex. Bonds lengths formed with participation of dysprosium cation (Å): Dy(1)-O(1W) 2.387(3); Dy(1)-N(1) 2.641(4); Dy(1)-N(2) 2.445(4); Dy(1)-N(7) 2.456(4); Dy(1)-N(8) 2.690(4); Dy(1)-N(9) 2.663(4); Dy(1)-N(10) 2.490(4); Dy(1)-N(15) 2.516(4); Dy(1)-N(16) 2.691(4)

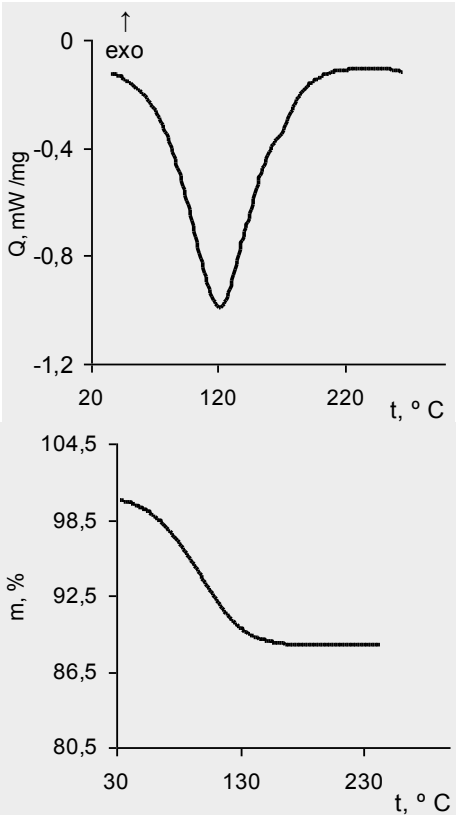


Рис. 2. Зависимости изменения теплового потока и массы образца от температуры

Fig. 2. The dependences of heat flow change and sample mass on temperature

Термическая стабильность комплекса определяется наличием сольватных и координированных молекул воды (рис. 2). Температура начала удаления сольватных молекул воды равна 74 °С (по данным ДСК и ТГА), координированных – 163 °С (по данным ДСК). Образовавшийся после удаления воды безводный комплекс сохраняет стабильность до 330 °С.

Известно, что эффективность люминесценции координационных соединений лантанидов определяется эффективностью переноса энергии возбуждения от лиганда к центральному атому [1,2]. Триплетный уровень исследуемого триазола имеет энергию 22900 см$^{-1}$ [6] и расположен выше излучающего уровня иона диспрозия (21100 см$^{-1}$). При этом разность энергий достаточно велика, чтобы препятствовать обратному переносу энергии возбуждения с металла на лиганд. При облучении поликристаллического образца УФ-излучением с длиной волны 330 нм исследуемый комплекс проявляет интенсивную люминесценцию. Спектр фотолюминесценции (рис. 3) содержит три полосы с максимумами при 481, 574 и 662 нм, относящиеся к переходам $^4F_{9/2} \rightarrow {}^4H_j$ (J = 11/2, 13/2, 15/2). Наиболее интенсивной является полоса с максимумом при 574 нм, на долю которой приходится 70 % процентов интегральной интенсивности излучения, что определяет желтый цвет свечения. Квантовый выход люминесценции составляет 3,5 %, что ненамного меньше максимальных значений, описанных в литературе [11].

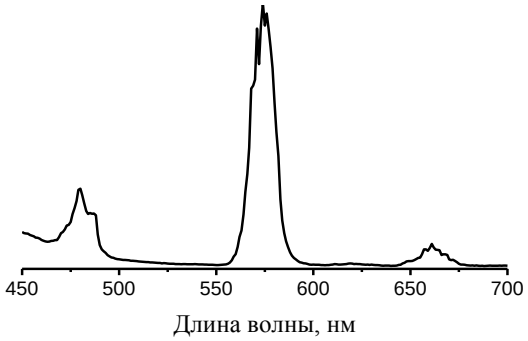


Рис. 3. Спектр фотолюминесценции твердого образца комплекса $[DyL(HL)H_2O]\cdot 6H_2O$

Fig. 3. The photoluminescence spectrum of solid sample of $[DyL(HL)H_2O]\cdot 6H_2O$ complex

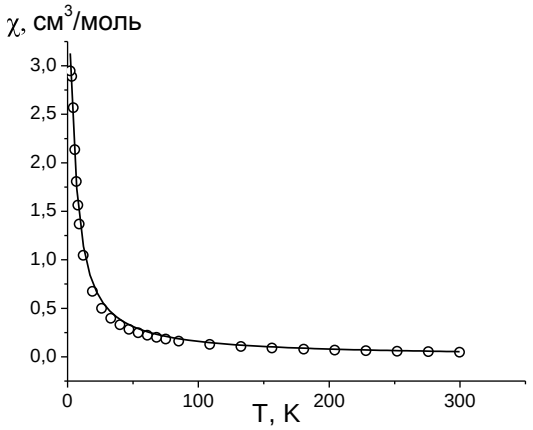
Магнитные характеристики исследуемого соединения типичны для комплексов диспрозия(III) [12-14]. Температурные зависимости магнитной восприимчивости и χT для комплекса **I** представлены на рис. 4 а,б. Величина $\mu_{эфф.}$ при комнатной температуре равна 10,7 М.Б., практически постоянна до 100 К и падает до 6,8 М.Б. при понижении температуры до 2 К. Это может быть

вызвано уменьшением термической заселенности возбужденных Штарковских подуровней основного состояния. Температурная зависимость обратной магнитной восприимчивости следует закону Кюри-Вейса с параметрами C=14,56(1) $см^3 \cdot К \cdot моль^{-1}$ и θ=-5,1(1) К.

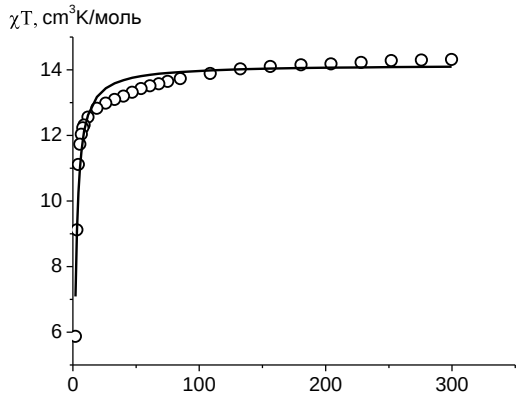
Теоретическое моделирование температурной зависимости магнитной восприимчивости было выполнено в рамках приближенной модели, учитывающей расщепление основного состояния на m_j подуровней ($\boldsymbol{H} = \Delta \boldsymbol{J}_z^2$) в кристаллическом поле аксиальной симметрии с использованием уравнения [15].

$$\chi_{Dy} = \left(\frac{N\beta g^2}{4kT}\right) \times \left(\frac{225e^{-225x} + 169e^{-169x} + 121e^{-121x} + 81e^{-81x} + 49e^{-49x} + 25e^{-25x} + 9e^{-9x} + e^{-x}}{e^{-225x} + e^{-169x} + e^{-121x} + e^{-81x} + e^{-49x} + e^{-25x} + e^{-9x} + e^{-x}}\right),$$

где $x = \Delta/4kT$, Δ – параметр расщепления в нулевом поле. Остальные величины имеют обычные значения.



а



б

Рис. 4. Температурная зависимость магнитной восприимчивости и χT для $[DyL(HL)H_2O] \cdot 6H_2O$ (сплошной линией проведена теоретическая кривая)

Fig. 4. The temperature dependence of magnetic susceptibility and χT for $[DyL(HL)H_2O] \cdot 6H_2O$ (solid line is theoretical curve)

При фиксированном значении g = 1,333 наилучшее приближение достигается при величине параметра расщепления в нулевом поле Δ = 0,132(1) $см^{-1}$. Использование g-фактора, как варьируемого параметра, приводит к близким результатам (g = 1,43(2), Δ = 0,167(1) $см^{-1}$ при моделировании по χ и g = 1,330(5), Δ = 0,115(1) при моделировании по χT).

Таким образом, использование бис(пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метана позволяет синтезировать комплекс диспрозия, содержащий как одно-, так и двукратно депротонированные анионные остатки триазола.

Исследуемый комплекс имеет магнитные свойства, типичные для моноядерных комплексов диспрозия(III), и проявляет высокоэффективную фотолюминесценцию

ЛИТЕРАТУРА

1. **Каткова М.А., Витухновский А.Г., Бочкарев М.Н.** // Успехи химии. 2005. Т. 74. № 12. С. 1193– 1215;
Katkova M.A, Vitukhnovsky A.G., Bochkarev M.N. // Russian Chem. Rev. 2005. V. 74. N 12. P. 1089–1110.
2. **Кузьмина Н.П., Елисеева С.В.** // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 1. С. 80–96;
Kuz'mina N.P., Eliseeva S.V. // Russian J. Inorg. Chem. 2005. V. 51. N 1. P. 73–89.
3. **Woodruff D.F. Winpenny R.E.P., Layfield R.A.** // Chem. Rev 1987. V.113. P. 5110–5148.
4. **Chun Sen Liu, Miao Du, E. Carolina Sanudo, Jorge Echeverria, Min Hu, Qiang Zhang, Li Ming Zhoua Shao Ming Fang**. // Dalton Trans. 2011. V.40. P. 9366–9369.
5. **Yen Han Chen, Yun Fan Tsai, Gene Hsian Lee, En Che Yang** // Journal of Solid State Chemistry. 2012. V. 185. P. 166–171.
6. **Gusev A.N., Hasegawa M., Nishchymenko G.A., Shul'gin V.F., Meshkova S.B., Doga P. and Linert W**. // Dalton Trans. 2013. V. 42. P. 6936–6943.
7. **Ракитин Ю.В., Калинников В.Т.** Современная магнетохимия. С-Пб.: Наука. 1994. 272 с.;
Rakitin Yu.V., Kalinnikov V.T. Modern magnetochemistry. St-P.: Nauka. 1994. 272 p. (in Russian).
8. **Sheldrick G.M.** // Acta Crystallogr. 2008. V. A 64. P. 112–122.
9. **Giraud M., Andreiadis E. S., Fisyuk A. S., Demadrille R., Pécaut J., Imbert D. and Mazzanti M.** // Inorg. Chem. 2008. V. 47. P. 3952–3954.
10. **Zong R., Zhang G., Eliseeva S. V., Bunzli J. C. G. and Thummel R. P**. // Inorg. Chem. 2010. V. 49. P. 4657–4664.
11. **Biju S., Gopakumar N., Bünzli J.-C.G., Scopelliti R., Kim H.K., Reddy V.L.P.** // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 8750−8758.
12. **Anwar M.U., Tandon S.S., Dawe L.N., Habib F., Murugesu M., Thompson L.R.** // Inorg. Chem. 2012. V. 51. P. 1028–1034.
13. **Joarder B., Chaudhari A.K., Rogez G., Ghosh S.K.** // Dalton Trans. 2012. V. 41. P. 7695-7699.
14. **Wang Z.-L., Lu J., Gao C.-Y., Wang C., Tian J.-L., Gu W., Liu X., Yan S.-P.** // Inorg. Chem. Commun. 2013. V. 27. P. 127–130.
15. **Wang Y-L., Ma Y., Yang X., Tang J., Cheng P., Wang Q.-L., Li L.-C., Liao D.-Z.** // Inorg. Chem. 2013. V. 52. P. 7380–7386.

Кафедра общей и физической химии

УДК 544.015.32

А.А. Муковнин, В.М. Таланов

МОДЕЛИРОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В ФАЗАХ ЛАВЕСА

(Южно-Российский государственный политехнический университет)
e-mail: forever_young@inbox.ru, valtalanov@mail.ru

В рамках феноменологической теории фазовых переходов второго рода для систем, описываемых термодинамическим потенциалом, инвариантным относительно группы преобразований тетраэдра, проанализированы возможные типы фазовых диаграмм. Приведены примеры фаз Лавеса, в которых происходят рассматриваемые фазовые превращения.

Ключевые слова: фазовая диаграмма, фазовый переход, мультикритическая точка, тройная точка

Фазы Лавеса – многочисленный класс интерметаллических соединений. Подавляющее большинство двойных фаз Лавеса имеют стехиометрический состав AB_2. Они образуются обычно при определённом соотношении атомных радиусов компонентов: r_A/r_B=1,1–1,3 [1]. В настоящее время известно также множество тройных интерметаллидов со структурой фаз Лавеса, например, $Zr(V_xNi_{1-x})_2$ [2]. К фазам Лавеса относятся соединения, кристаллизующиеся в несколько родственных структурных типов: гексагональный тип $MgZn_2$ (C14), кубический тип $MgCu_2$ (C15), гексагональный тип $MgNi_2$ (C36).

Фазовые превращения в таких системах могут быть смоделированы в рамках феноменологической теории фазовых переходов второго рода [3-11]. В этой теории термодинамический потенциал в окрестности точки фазового перехода представляется в виде ряда по степеням параметра порядка (в общем случае многокомпонентного), который характеризует отличие структур высоко- и низкосимметричной фаз. Фазовые переходы в кубических фазах Лавеса (C15) описываются феноменологическим термодинамическим потенциалом с трёхкомпонентным параметром порядка, преобразующимся по неприводимым представлениям с группой симметрии L = $\bar{4}3m$ (T_d). Этот потенциал впервые был аналитически исследован в [6]. Целью данной работы является теоретическое построение фазовых диаграмм, описывающих фазовые превращения в кубических фазах Лавеса.

Представим термодинамический потенциал в виде разложения четвёртой степени по компонентам параметра порядка:

$$\Phi = \alpha_1 I_1 + \alpha_2 I_1^2 + \beta_1 I_2 + \gamma_1 I_3, \qquad (1)$$

где $I_1 = \eta_1^2 + \eta_2^2 + \eta_3^2$, $I_2 = \eta_1\eta_2\eta_3$, $I_3 = \eta_1^4 + \eta_2^4 + \eta_3^4$ – инварианты, составленные из трёх компонент параметра порядка, преобразующегося по трёхмерному неприводимому представлению группы $\bar{4}3m$ (T_d).

Система необходимых условий минимума потенциала (1), состоящая из трёх уравнений

$$2\Phi_1 \cdot \eta_i + \Phi_2 \cdot \eta_j\eta_k + 4\Phi_3 \cdot \eta_i^3 = 0,$$

где $\Phi_l = \partial\Phi/\partial I_l$, $i, j, k = 1,2,3$, $j \neq k$, $j,k \neq i$, имеет следующие симметрийно неэквивалентные типы решений, которым соответствуют следующие типы фаз (они указаны номерами):

1. Параметр порядка: (0, 0, 0).

2. Параметр порядка: (η, η, η), η>0.

2’. Параметр порядка: (-η, η, η), η>0.

Уравнение состояния фаз 2 и 2’:

$2\Phi_1+\Phi_2\eta+4\Phi_3\eta^2=0$.

3. Параметр порядка: (η, 0, 0). Уравнение состояния: $\Phi_1+2\Phi_3\eta^2=0$.

4. Параметр порядка: (η_1, η_1, η_2), $\eta_1,\eta_2>0$.

4’. Параметр порядка: (-η_1, η_1, η_2), $\eta_1,\eta_2>0$.

Система уравнений состояния фаз 4 и 4’:

$$\begin{cases} \Phi_2 - 4\eta_2\Phi_3 = 0, \\ 2\Phi_1 + \Phi_2\eta_2 + 4\Phi_3\eta_1^2 = 0. \end{cases}$$

5. Параметр порядка: (η_1, η_2, η_3). Уравнения состояния: $\Phi_1=\Phi_2=\Phi_3=0$.

С учётом выражения для модельного потенциала (1) уравнения состояния низкосимметричных фаз преобразуются к виду:

- для фазы 2 (2’):

$$4\ 3\alpha_2 + \gamma_1\ \eta^2 + \beta_1\eta + 2\alpha_1 = 0, \qquad (2)$$

- для фазы 3: $2\ \alpha_2 + \gamma_1\ \eta^2 + 2\alpha_1 = 0$

В случае четвёртой степени разложения термодинамического потенциала фазы типов 4 (4’) и 5 не могут быть термодинамически стабильными.

Получающиеся в результате решения уравнений состояния (2) положительные значения η указывают на соответствие решения фазе 2, а отрицательные – фазе 2’.

Решения уравнений состояния должны удовлетворять также условиям термодинамиче-

ской устойчивости, т.е. достаточным условиям минимума термодинамического потенциала (1). Для этого необходимо потребовать выполнения следующих неравенств:

$$D_{11} > 0, \qquad \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} \\ D_{12} & D_{22} \end{vmatrix} > 0, \qquad \begin{vmatrix} D_{11} & D_{12} & D_{13} \\ D_{12} & D_{22} & D_{23} \\ D_{13} & D_{23} & D_{33} \end{vmatrix} > 0,$$

где $D_{ij} = \partial^2\Phi / \partial\eta_i \partial\eta_j$.

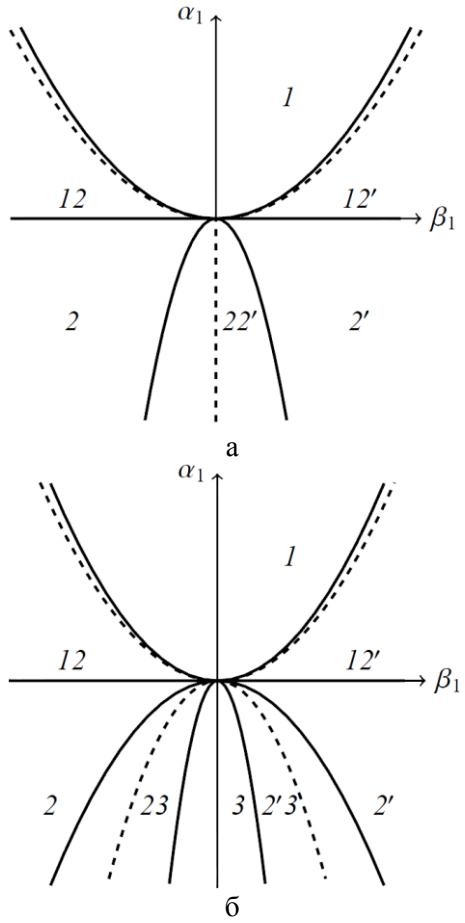


Рис. 1. Фазовые диаграммы в случае четвертой степени разложения термодинамического потенциала: а) $\gamma_1>0$, $\alpha_2>-\gamma_1/3$; б) $\alpha_2>0$- $\alpha_2<\gamma_1<0$. Здесь и на рис. 2 сплошные линии обозначают границы устойчивости фаз (если границы устойчивости соседних фаз совпадают, это указывает на фазовый переход второго рода), а пунктирные – линии фазовых переходов первого рода; надписи вида «12» обозначают область сосуществования фаз 1 и 2

Fig. 1. Phase diagrams for the fourth power of the thermodynamic potential expansion: а) $\gamma_1>0$, $\alpha_2>-\gamma_1/3$; б) $\alpha_2>0$- $\alpha_2<\gamma_1<0$. Here and in Fig. 2 solid lines designate the boundaries of phases stability (if stability boundaries of several neighboring phases coincide, it is indicates on the second-order phase transition), dashed lines designate the first-order phase transitions. Inscriptions of a type “12” designate a region of coexistence of phases 1 and 2

Модельные фазовые диаграммы строятся в координатах «α_1 – β_1». Коэффициенты α_1 и β_1 линейным образом связаны с обычными интенсивными переменными (такими как температура, давление, концентрация компонентов раствора и т.д.) [4]. Поэтому фазовые диаграммы, получаемые в рамках теории Ландау, лишь топологически подобны экспериментальным фазовым диаграммам.

Анализируя четвёртую степень разложения модельного термодинамического потенциала по компонентам параметра порядка, можно показать, что в этом случае возможна реализация двух типов фазовых диаграмм (не считая тех диаграмм, которые содержат области без устойчивых фаз). Эти диаграммы, а также условия их реализации приведены на рис. 1 (а и б). Фазовая диаграмма на рис. 1б была ранее получена в [6].

В обоих случаях высокосимметричная фаза 1, которая всегда стабильна только при $\alpha_1>0$, сосуществует с антиизоструктурными фазами 2 и 2’, причём фазовые переходы из фазы 1 в фазу 2 или 2’ являются переходами первого рода, близкого ко второму; уравнение линии этих переходов имеет вид:

$$\alpha_1 = \frac{\beta_1^2}{36\ \ 3\alpha_2 + \gamma_1}.$$

В случае а) в области $\alpha_1>0$ фазы 2 и 2’ сосуществуют, между ними происходит фазовый переход первого рода по линии $\beta_1=0$. В случае б) возникает фаза 3 (она существует только при α_1, $\gamma_1<0$, $\alpha_2>-\gamma_1$), сосуществующая с фазами 2 и 2’; переходы первого рода между фазами 2 и 3 (2’ и 3) происходят на линии

$$\alpha_1 = -\frac{\beta_1^2\left[\ \alpha_2+\gamma_1\ \ 4\alpha_2+\gamma_1\ +\ 2\alpha_2+\gamma_1\ \sqrt{2\ \ \alpha_2+\gamma_1\ \ 2\alpha_2+\gamma_1}\ \right]}{16\gamma_1^2\ \ 3\alpha_2+\gamma_1}.$$

Диаграмма содержит мультикритическую точку, в которой соприкасаются области устойчивости фаз 1, 2, 2’ и 3.

Уравнения границ областей устойчивости фаз:

- фаза 1: $\alpha_1=0$,

- фазы 2 и 2’: $\alpha_1 = \dfrac{\beta_1^2}{32\ \ 3\alpha_2+\gamma_1}$,

$$\alpha_1 = -\frac{3\alpha_2+2\gamma_1\ \ \beta_1^2}{8\gamma_1^2}.$$

- фаза 3: $\alpha_1 = -\dfrac{\alpha_2+\gamma_1\ \ \beta_1^2}{8\gamma_1^2}$.

Наиболее низкосимметричная фаза 5 может быть термодинамически стабильна только в случае разложения термодинамического потенциала не ниже восьмой степени по компонентам параметра порядка. Компьютерный анализ такого потенциала показывает, что в этом случае многообразие возможных фазовых диаграмм существенно расширяется. На рис. 2 приведена одна диаграмма из этого множества. Она содержит области

устойчивости всех симметрийно обусловленных типов фаз. В верхней части диаграммы образуются две трёхфазные области, в которых высокосимметричная фаза 1 сосуществует с фазами 2 и 4 (или 2’ и 4’). В этих областях имеются тройные точки, в которых потенциалы фаз 1, 2 и 4 (или 1, 2’ и 4’) одинаковы. Фазы 2, 2’ и 3 граничат с фазой 1 по линиям фазовых переходов первого рода. В области $\alpha_1<0$ расположена область устойчивости наиболее низкосимметричной фазы 5, которая граничит с областями устойчивости фаз 4 и 4’ по линиям фазовых переходов второго рода.

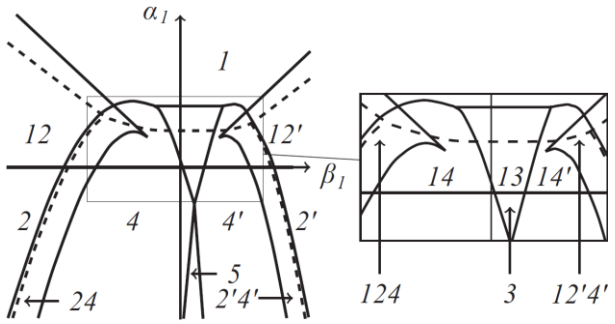


Рис. 2. Фазовая диаграмма в случае восьмой степени разложения термодинамического потенциала

Fig. 2. Phase diagram for the eighth power of the thermodynamic potential expansion

Пространственные группы высокосимметричной фазы 1 и низкосимметричных фаз 2-5 определённым образом связаны между собой. Так, если фаза 1 имеет пространственную группу $Fd\bar{3}m$, то фазы 2, 3, 4 и 5 должны иметь пространственные группы $R\bar{3}m$, *Imma*, *C*2/*m* и $P\bar{1}$ соответственно. В заключение приведём несколько примеров систем, в которых происходят фазовые превращения, описываемые модельным потенциалом с рассматриваемой симметрией. Согласно данным работы [12], UMn_2 при различных температурах образует фазу Лавеса, относящуюся к кубическому структурному типу $MgCu_2$ (C15, пр. гр. $Fd\bar{3}m$, что соответствует типу фазы 1), ромбоэдрическую фазу (пр. гр. $R\bar{3}m$, фаза 2) и ромбическую фазу (пр. гр. *Imma*, фаза 3). Три аналогичные по структуре фазы образуются и в системе $Zr(V_xNi_{1-x})_2$ [2].

Кафедра общей и неорганической химии

ЛИТЕРАТУРА

1. **Урусов В.С.** Теоретическая кристаллохимия. М.: МГУ. 1987. 275 с.;
   Urusov V.S. Theoretical crystal chemistry. M.: MSU. 1987. 275 p. (in Russian)
2. **Huang R.Z., Wang Y.M.** // Phys. Stat. Sol. (a). 2008. V. 205. N 5. P. 1132-1138.
3. **Ландау Л.Д.** Собрание трудов. М.: Наука. 1969. Т. 1. С. 234-252;
   Landau L.D. Collection of works. M.: Nauka. 1969. V. 1. P. 234-252 (in Russian)
4. **Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М.** Статистическая физика. М.: Наука. 1976. 584 с.;
   Landau L.D., Lifshits E.M. Statistical physics. M.: Nauka. 1976. 584 p. (in Russian)
5. **Сахненко В.П., Таланов В.М.** // Физ. тв. тела. 1979. Т. 21. В. 8. С. 2435-2444;
   Sakhnenko V.P., Talanov V.M. // Fiz. tv. tela. 1979. V. 21. N 8. P. 2435-2444 (in Russian)
6. **Сахненко В.П., Таланов В.М.** // Физ. тв. тела. 1980. Т. 22. В. 3. С. 785-792;
   Sakhnenko V.P., Talanov V.M. // Fiz. tv. tela. 1980. V. 22. N 3. P. 785-792 (in Russian)
7. **Таланов В.М., Сенюшкин П.Б., Федий В.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. Вып. 12. С. 44-47;
   Talanov V.M., Senyushkin P.B., Fediiy V.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1993. V. 36. N 12. P. 44-47 (in Russian).
8. **Таланов В.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1993. Т. 36. Вып. 11. С. 110-113;
   Talanov V.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1993. V. 36. N 11. P. 110-113 (in Russian).
9. **Таланов В.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1995. Т. 38. Вып. 7-9. С. 75-78;
   Talanov V.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1995. V. 38. N 7-9. P. 75-78 (in Russian).
10. **Таланов В.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. Вып. 5. С. 23-24;
    Talanov V.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1998. V. 41. N 5. P. 23-24 (in Russian).
11. **Таланов В.М., Федий В.С.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1998. Т. 41. Вып. 6. С. 91-93;
    Talanov V.M., Fediiy V.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1998. V. 41. N 6. P. 91-93 (in Russian).
12. **Lawson A.S., Larson A.C., Von Dreele R.B., Ortiz A.T., Smith J.L., Faber J., Hitterman R.L., Mueller M.H.** // Journal of the Less-Common Metals. 1987. V. 132. N 2. P. 229-235.

УДК 541.123.3

М.А. Радзиховская, И.К. Гаркушин, Е.Г. Данилушкина

ИССЛЕДОВАНИЕ СЕКУЩИХ ТРЕУГОЛЬНИКОВ $LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4$, $LiF-LiKMoO_4-LiKWO_4$ ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ВЗАИМНОЙ СИСТЕМЫ $Li,K||F,MoO_4,WO_4$

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

Методами дифференциального термического анализа и рентгенофазового анализа исследованы фазовые равновесные состояния в секущих треугольниках четырехкомпонентной взаимной системы $Li,K||F,MoO_4,WO_4$. Установлено отсутствие точек нонвариантных равновесий. Непрерывные ряды твердых растворов $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$, $LiKMo_xW_{1-x}O_4$, $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$ и $K_3FMo_xW_{1-x}O_4$ являются устойчивыми и не распадаются. Выявлены температуры плавления и составы сплавов на кривых моновариантных равновесий в секущих треугольниках $LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4$ и $LiF-LiKMoO_4-LiKWO_4$.

Ключевые слова: секущий треугольник, четырехкомпонентная взаимная система, эвтектика, непрерывные ряды твердых растворов, кривые моновариантных равновесий, точки нонвариантных равновесий

ВВЕДЕНИЕ

В различных областях промышленности, научных исследованиях применяются составы на основе многокомпонентных конденсированных солевых систем из солей s^1-элементов. Ионные расплавы сопутствуют металлам и сплавам на всех стадиях их обработки и производства. Расплавленные соли применяются в качестве электролитов для электролитического получения и рафинирования многих металлов и сплавов, сред для термохимической обработки материалов [1]. Ионные солевые расплавы используются в промышленности в качестве теплоносителей и флюсов, при нанесении гальванопокрытий и рафинировании сплавов, очистке от окалины поверхности предварительно термически обработанных изделий [2]. Кроме этого, солевые расплавы играют важную роль при осуществлении процессов термо- и химической обработки поверхности материалов: закалки, оксидирования, борирования, цианирования [3].

Современные технологии с использованием расплавов солей требуют не только поддержания тепловых режимов при температурах, значительно превышающих комнатные, но и оптимизации энергетических затрат и уменьшении себестоимости продукта. Изучение теплофизических свойств расплавленных солей, в частности, солевых систем с непрерывными рядами твердых растворов (НРТР), а также закономерностей изменения этих свойств с температурой, составом при фазовом переходе (кристаллизация - плавление) представляет большой практический и научный интерес. Применение вместо эвтектических составов изоморфных смесей на основе различных соединений позволяет расширить диапазон концентраций смесей исходных компонентов при сохранении необходимых технологических характеристик. Это дает преимущества перед использованием солевых систем на основе эвтектических сплавов, где исключено варьирование компонентного состава. Расплавы солей, содержащие молибдаты и вольфраматы щелочных металлов позволяют создавать многие ценные солевые композиции, в частности для выделения молибденовых и вольфрамовых сплавов. Наличие неограниченной растворимости молибдатов и вольфраматов лития и калия и соединений на их основе расширяет спектр использования составов на их основе. Но пока изучению систем различной мерности, содержащих молибдаты и вольфраматы щелочных металлов было уделено мало внимания. В литературе содержится достаточно мало сведений о таких системах. Поэтому авторами в качестве объекта исследования была выбрана четырехкомпонентная система, содержащая молибдаты и вольфраматы щелочных металлов. В настоящей работе описаны экспериментальные исследования секущих треугольников четырехкомпонентной взаимной системы $Li,K||F,MoO_4,WO_4$.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Фазовый комплекс четырехкомпонентной взаимной системы $Li,K||F,MoO_4,WO_4$ [4] включает, кроме исходных солей, четыре соединения конгруэнтного плавления: $LiKMoO_4$ (D_1), $LiKWO_4$ (D_2), K_3FMoO_4 (D_3), K_3FWO_4 (D_4). Элементами огранения четырехкомпонентной взаимной системы являются две трехкомпонентные системы:

$LiF-Li_2MoO_4-Li_2WO_4$ [5], $KF-K_2MoO_4-K_2WO_4$ [6] и три трехкомпонентные взаимные системы: $Li,K||F,MoO_4$ [7], $Li,K||F,WO_4$ [8], $Li,K||MoO_4,WO_4$ [9]. Из пяти систем огранения четырехкомпонентной взаимной системы эвтектическими являются только две трехкомпонентные взаимные системы - $Li,K||F,MoO_4$, $Li,K||F,WO_4$. Вследствие изоструктурности молибдатов и вольфраматов лития и калия, а также соединений на их основе в остальных элементах огранения образуются непрерывные ряды твердых растворов (НРТР) без экстремумов: $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$, $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$, $LiKMo_xW_{1-x}O_4$, $K_3FMo_xW_{1-x}O_4$. Согласно работе [10], точки нонвариантных равновесий в системе $Li,K||F,MoO_4,WO_4$ будут отсутствовать.

Разбиение на симплексы исследуемой системы $Li,K||F,MoO_4,WO_4$ [4] было проведено на основе теории графов путем составления матрицы смежности и решения логического выражения [11]. Установлено, что система состоит из стабильного тетраэдра $LiF-KF-D_3-D_4$ и трех стабильных пентатопов $LiF-D_3-D_4-K_2MoO_4-K_2WO_4$, $LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4-D_1-D_2$, $LiF-Li_2MoO_4-Li_2WO_4-D_1-D_2$, разделенных тремя секущими треугольниками $LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4$, $LiF-D_1-D_2$, $LiF-D_3-D_4$. Проведем экспериментальное исследование секущих треугольников методами дифференциального термического анализа (ДТА) [12] и рентгенофазового анализа (РФА) [13].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Экспериментальные исследования проводили методом дифференциального термического анализа (ДТА) на установке в стандартном исполнении [12]. Исходные реактивы квалификации «ч.д.а.» (LiF, KF), «ч» (K_2MoO_4), были предварительно обезвожены. Температуры плавления веществ соответствовали справочным данным [14,15]. Исследования проводили в стандартных платиновых микротиглях. Индифферентное вещество – свежепрокаленный Al_2O_3 «х.ч.». Масса навесок составляла 0.3 г. Скорость охлаждения (нагрева) 15 К/мин. Составы – молярные концентрации эквивалентов, выраженные в %.

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили для подтверждения фазового состава в секущих треугольниках. РФА осуществлялся с помощью метода Дебая-Шерера (метод порошка) [13] на дифрактометре ARL X'TRA. Образцы для РФА отжигали в платиновых тиглях при температуре на 10...20 ºС ниже температур конечного затвердевания расплавов в течение 4 часов, затем закаляли во льду, перетирали в агатовой ступке и запрессовывали в кюветы. Идентификацию фаз осуществляли по межплоскостным расстояниям *d* (нм) и относительным интенсивностям *I* (%) рефлексов с использованием картотеки ASTM и программы PCPDFWIN.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Секущий треугольник $LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4$. Проекция фазового комплекса на треугольник составов секущего треугольника $LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4$ представлена на рис. 1. Треугольник образован двумя квазибинарными секущими $LiF-K_2MoO_4$ [7] и $LiF-K_2WO_4$ [8] и двухкомпонентной системой с общим катионом $K_2MoO_4-K_2WO_4$ [16]. Квазибинарные системы характеризуются эвтектическим типом плавления, а в двухкомпонентной системе $K_2MoO_4-K_2WO_4$ образуются непрерывные ряды твердых растворов $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$ без экстремумов. Поэтому, согласно [10], логично предположить отсутствие точек нонвариантных равновесий в квазитройной системе.

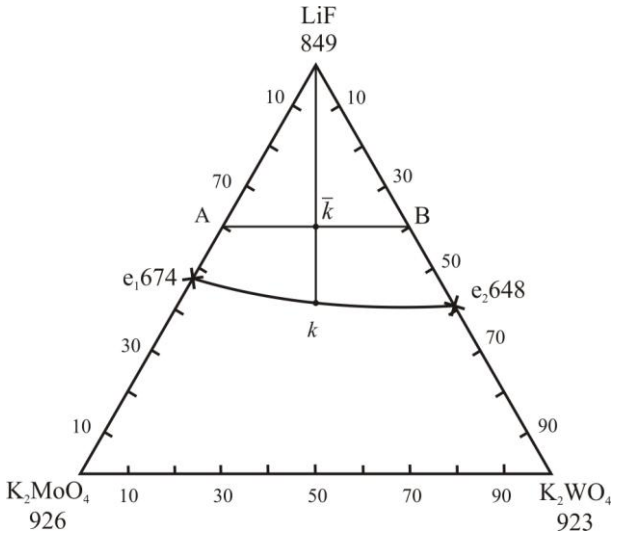


Рис. 1. Проекция фазового комплекса на треугольник составов секущего треугольника $LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4$

Fig. 1. The projection of phase complex on compositions triangle of secant triangle of $LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4$

Для экспериментального изучения секущего треугольника $LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4$ в поле кристаллизации фторида лития был выбран политермический разрез AB (A [60% LiF + 40% K_2MoO_4], B [60% LiF + 40% K_2WO_4]), представленный на рис. 2. Линия первичной кристаллизации на T-x диаграмме представлена в виде плавной кривой и соответствует кристаллизации и жидкой фазе фторида лития.

«Линза» на фазовой диаграмме отвечает линии вторичной кристаллизации и соответствует совместному существованию одной жидкой и двух твердых фаз: Ж + LiF + $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$. В солидусе совместно сосуществуют две твердые фазы LiF + $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$.

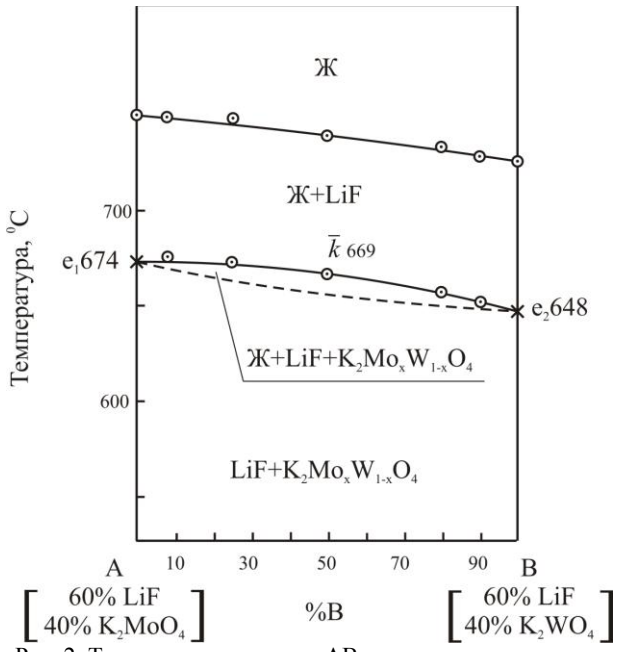


Рис. 2. T-x диаграмма разреза AB секущего треугольника LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4

Fig. 2. T-x diagram of AB cut of secant triangle of LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4

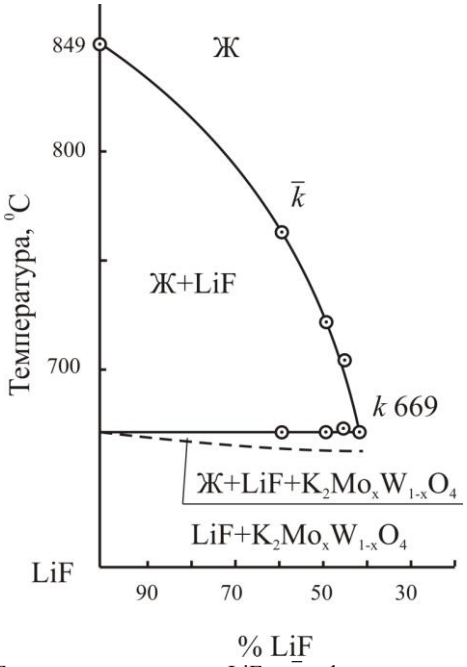


Рис. 3. T-x диаграмма разреза LiF→ $\bar{k}$ →k секущего треугольника LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4

Fig. 3. T-x diagram of LiF→ $\bar{k}$ →k cut of secant triangle of LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4

Были выявлены температуры плавления сплавов, лежащих на кривой моновариантных равновесий e_1e_2. Изучением политермического разреза LiF→ $\bar{k}$ →k (рис. 3) определен состав сплава, отвечающего точке k на моновариантной кривой e_1e_2. Температура плавления сплава k – 669 °C, состав - 41% LiF + 29,5% K_2MoO_4 + 29,5% K_2WO_4.

Был проведен рентгенофазовый анализ образца состава k, данные которого показали наличие в образце двух твердых фаз: фторида лития и непрерывных рядов твердых растворов на основе молибдата и вольфрамата калия $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$. Ликвидус системы представлен двумя полями кристаллизации – фторида лития и непрерывных рядов твердых растворов $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$. Двойные эвтектики на противоположных сторонах секущего треугольника соединены моновариантной кривой e_1e_2, для которой существует фазовое равновесие: Ж⇄LiF+$K_2Mo_xW_{1-x}O_4$.

Секущий треугольник LiF-LiKMoO$_4$-LiKWO$_4$. Проекция фазового комплекса системы LiF-$LiKMoO_4$-$LiKWO_4$ на треугольник составов представлена на рис. 4.

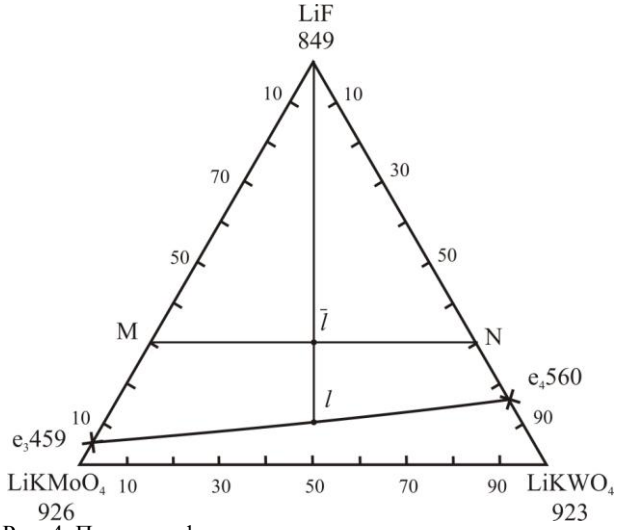


Рис. 4. Проекция фазового комплекса на треугольник составов секущего треугольника LiF-$LiKMoO_4$-$LiKWO_4$

Fig. 4. The projection of phase complex on compositions triangle of secant triangle of LiF-$LiKMoO_4$-$LiKWO_4$

Стороны треугольника образуют две квазибинарные эвтектические системы LiF-$LiKMoO_4$ [7], LiF-$LiKWO_4$ [8] и двухкомпонентную систему $LiKMoO_4$-$LiKWO_4$ [9], в которой образуются непрерывные ряды твердых растворов $LiKMo_xW_{1-x}O_4$. В поле кристаллизации фторида лития был изучен политермический разрез MN (M [30% LiF + 70% $LiKMoO_4$], N [30% LiF + 70% $LiKWO_4$]), установлено отсутствие точек нонвариантных равновесий в секущем треугольнике, выявлены температуры плавления сплавов, лежащих на моновариантной кривой e_3e_4.

Изучением политермического разреза LiF→ $\bar{l}$ →l определен состав сплава, отвечающего точке l на моновариантной кривой e_3e_4. Температура плавления сплава l – 555 °C, состав - 10% LiF + 45% $LiKMoO_4$ + 45% $LiKWO_4$. Для моновариантной кривой e_3e_4, соединяющей двойные эвтектики

на противоположных бинарных сторонах секущего треугольника $LiF-LiKMoO_4-LiKWO_4$, существует фазовое равновесие: $Ж \rightleftarrows LiF+LiKMo_xW_{1-x}O_4$. Ликвидус системы представлен двумя полями кристаллизации – фторида лития и непрерывных рядов твердых растворов $LiKMo_xW_{1-x}O_4$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально исследованы фазовые равновесные состояния в секущих треугольниках $LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4$, $LiF-LiKMoO_4-LiKWO_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $Li,K||F,MoO_4,WO_4$ методами ДТА и РФА. Установлено отсутствие точек нонвариантных равновесий во всех секущих треугольниках системы. Непрерывные ряды твердых растворов $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$, $LiKMo_xW_{1-x}O_4$ являются устойчивыми и не распадаются. Отсутствие точек совместной кристаллизации трех фаз на Т-х диаграммах разрезов в секущих треугольниках системы позволило сделать вывод об устойчивости твердых растворов молибдатных и вольфраматных соединений и внутри четырехкомпонентной взаимной системы $Li,K||F,MoO_4,WO_4$. Вследствие чего в системе не существуют нонвариантные равновесные состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гасаналиев А.М., Гаркушин И.К., Дибиров М.А., Трунин А.С.** Применение расплавов в современной науке и технике. Махачкала: Деловой мир. 2011. 159 с.;
   Gasanaliev A.M., Garkushin I.K., Dibirov M.A., Trunin A.C. Application of melts in modern science and engineering. Mahachkala: Delovoy mir. 2011. 159 p. (in Russian).
2. **Han F., Mücke R., Van Gestel T., Leonide A., H. Menzler N., Buchkremer H.P., Stöver D. Novel.** // Journal of Power Sources. 2012. V. 218. P. 157–162.
3. **Кочергин В.П.** Защита металлов от коррозии в ионных расплавах и растворах электролитов. Екатеринбург: Изд-во УрГУ. 1991. 309 с.;
   Kochergin V.P. Metals Protection against Corrosion in Ionic Melts and Solutions of Electrolytes. Ekaterinburg: Isdatelstvo UrGU. 1991. 309 p. (in Russian).
4. **Радзиховская М.А., Гаркушин И.К., Данилушкина Е.Г.** // Изв. Сарат. ун-та. Серия химия, биология, экология. 2013. Т. 13. Вып. 1. С. 1245-1250;
   Radzikhovskaya M.A., Garkushin I.K., Danilushkina E.G. // Izv. Saratov. un-ta. Seria khim, biolog., ekolog., 2013. V. 13. N 1. P. 1245-1250 (in Russian).
5. **Радзиховская М.А., Гаркушин И.К., Данилушкина Е.Г** // Журн. неорган. химии. 2012. Т. 57. № 12. С. 1715-1719;
   Radzikhovskaya M.A., Garkushin I.K., Danilushkina E.G. // Zhurn. Neorgan. Khimii. 2012. V. 57. N 12. P. 1715-1719 (in Russian).
6. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные системы. / Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М: Химия. 1977. С. 294;
   The melting diagrams of the salt systems. Ternary systems. / Ed. V.I. Posypaiyko, E.A. Alekseeva. M.: Khimiya 1977. P. 294 (in Russian).
7. **Малышева Е.И., Гаркушин И.К., Губанова Т.В., Фролов Е.И.** // Башкирский хим. журнал. 2010. Т. 17. № 4. С. 57-60;
   Malyshiva E.I., Garkushin I.K., Gubanova T.V., Frolov E.I. // Bashkir. Khim. Zhurn. 2010. V. 17. N 4. P. 57-60 (in Russian).
8. Диаграммы плавкости солевых систем. Тройные взаимные системы. Под ред. В.И. Посыпайко, Е.А. Алексеевой. М.: Химия. 1977. 390 с.;
   The melting diagrams of the salt systems. Ternary reciprocal systems. Ed. V.I. Posypaiyko, E.A. Alekseeva. M.: Khimiya. 1977. 390 p. (in Russian).
9. **Гаркушин И.К., Радзиховская М.А., Данилушкина Е.Г.** // Сб. мат. молодежн. конф. «Международ. год химии». Мин. образ. и науки России. Казан. нац. исслед. технол. ун-т. 2012. С. 109;
   Garkushin I.K., Radzikhovskaya M.A., Danilushkina E.G. // Proceedings of youth conference «Mezhdunarrod. god. khimii». Min. obr. i nauki Ross. Kazan. naz. issled. tekholog. un-t. 2012. P. 109 (in Russian).
10. **Гаркушин И.К., Чугунова М.В., Милов С.Н.** Образование непрерывных рядов твердых растворов в тройных и многокомпонентных солевых системах. Екатеринбург: УрО РАН. 2011. 140 с.;
    Garkushin I.K., Chugunova M.V., Milov S.N. Formation of a continuous series of solid solutions in ternary and multicomponent salt systems. Ekaterinburg: UrO RAN. 2011. 140 p. (in Russian).
11. **Оре О.** Теория графов. М.: Наука. 1980. 336 с.;
    Ore O. The graph theory. M.: Nauka. 1980. 336 p. (in Russian).
12. **Егунов В.П.** Введение в термический анализ. Самара: СамВен. 1997. 215 с.;
    Egunov V.P. Introduction to Thermal Analysis. Samara: SamVen. 1977. 215 p. (in Russian).
13. **Ковба Л.М.** Рентгенография в неорганической химии. М.:МГУ.1991. 321 с.;
    Kovba L.M. Radiography in inorganic chemistry. M.: MGU. 1991. 321 p. (in Russian).
14. Термические константы веществ. Вып. X. Ч. 1. Таблицы принятых значений: Li, Na. / Под ред. В.П. Глушко. М. 1981. 297 с.;
    The thermal constants of substances. N 10. Part 1. Tables of accepted values: Li, Na. /Ed. V.P. Glushko. M. 1981. 297 p. (in Russian).
15. Термические константы веществ. Вып. X. Ч. 2. Таблицы принятых значений: K, Rb, Cs, Fr. / Под ред. В.П. Глушко. М. 1981. 439 с.;
    The thermal constants of substances. N 10. Part 2. Tables of accepted values: K, Rb, Cs, Fr . / Ed.V.P. Glushko. M. 1981. 439 p. (in Russian).
16. **Гетьман Е.И.** Изоморфное замещение в вольфраматных и молибдатных системах. Новосибирск: Наука. 1985. 267 с.;
    Getman E.I. Isomorphic substitution in the tungstate and molybdate systems. Novosibirsk: Nauka. 1985. 267 p. (in Russian).

Кафедра общей и неорганической химии

УДК 547.057-7/.8

В.А. Постнов, М.К. Корсаков, М.В. Дорогов, М.Ю. Соловьев

СИНТЕЗ СУЛЬФОНАМИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ 5-АРИЛ-ОКСАЗОЛ-2-КАРБОКСАМИДОВ

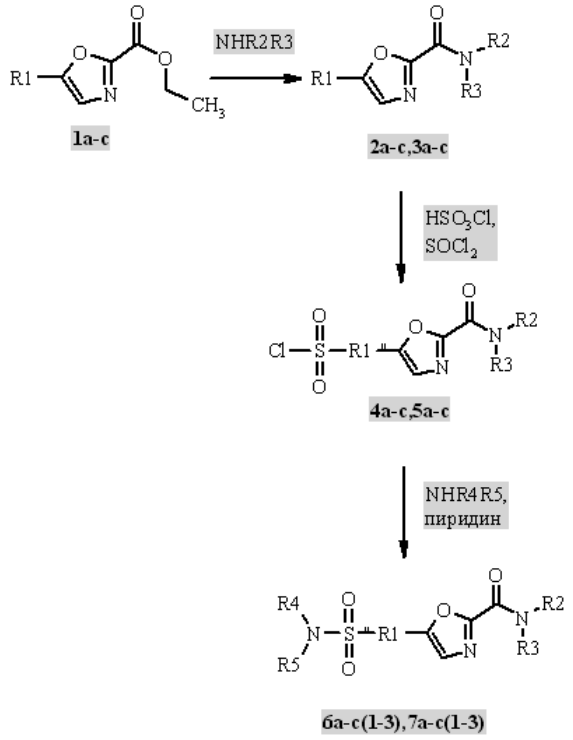
(Ярославский государственный педагогический университет им. К.Д. Ушинского)
e-mail: v.postnov@mail.ru

Разработан метод многостадийного синтеза ранее неописанных сульфонамидных производных 5-арил-оксазол-2-карбоксамидов, соответствующих требованиям к потенциально биологически активным соединениям для биологического скрининга.

Ключевые слова: оксазол-2-карбоксамиды, сульфохлорирование, сульфонамидные производные оксазола

Проявляя биологическую активность, различные соединения с оксазольным циклом зарекомендовали себя как субстанции для лекарственных препаратов противовоспалительного и противоракового действия [1-3]. В связи с этим, актуальной задачей является создание новых производных оксазола.

Этиловые эфиры оксазолкарбоновых кислот **1a-c** были синтезированы из соответствующих 2-ациламино-кетонов реакцией Робинсона-Габриеля [4] (схема). Далее соединения **1a-c** активно взаимодействовали с алифатическими аминами при нагревании с образованием соответствующих карбоксамидов **2a-c** и **3a-c**.



Для получения большого химического разнообразия была проведена функционализация карбоксамидов **2a-c** и **3a-c** с помощью последовательных реакций сульфохлорирования и сульфамидирования. Сульфохлорирование проводили при нагревании соединений **2a-c** и **3a-c** до 60 °C в десятикратном избытке хлорсульфоновой кислоты в присутствии тионилхлорида для смещения равновесия реакции [5]. В этих условиях реакция протекала селективно, с образованием сульфонилхлоридов **4a-c** и **5a-c**. Положение замещения было определено с помощью метода ^{1}H ЯМР. Для соединений **4a, 5a** характерно наличие на ЯМР ^{1}H-спектрах двух дуплетных сигналов, соответствующих *пара*-замещенному арильному фрагменту. В случае, когда *пара*-положение к оксазолу занято каким-либо заместителем, положение электрофильной атаки определяется совокупностью ориентирующего влияния этого заместителя и электроноакцепторных свойств оксазолкарбоксамидного фрагмента. При сульфохлорировании соединений **2b-c, 3b-c** были региоспецифично получены продукты замещения в *мета*-положении к оксазольному циклу **4b-c, 5b-c**. Положение сульфогруппы подтверждено наличием на ЯМР ^{1}H-спектрах этих соединений сигналов ABX системы взаимодействия протонов.

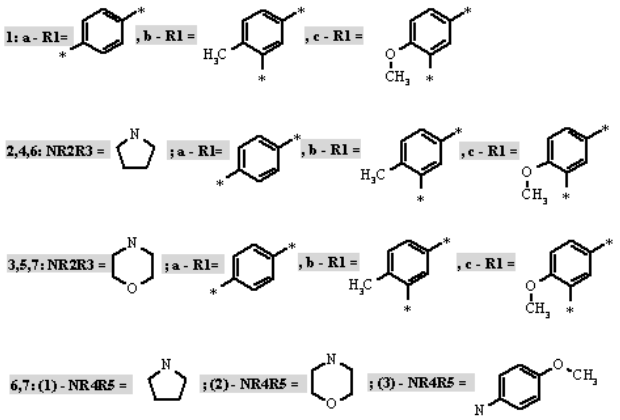


Схема
Scheme

При взаимодействии сульфонилхлоридов **4a-c** и **5a-c** с различными аминами в присутствии пиридина были синтезированы сульфонамиды с общей формулой **6a-c(1-3)** и **7a-c(1-3)**.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ^{1}H ЯМР растворов образцов в ДМСО-D_6 и $CDCl_3$ зарегистрированы на спектрометре “Bruker MSL-300”, стандарт – остаточные сигналы растворителя. Масс-спектры записаны на спектрометре МХ-1321 с прямым вводом образца при 100–150 °С и ионизирующем напряжении 70 эВ.

Общая методика получения сульфонилхлоридов 4a-c, 5a-c. 0.006 моль соединения **2a-c, 3a-c** порциями прибавляют при охлаждении и постоянном перемешивании в смесь 0.060 моль хлорсульфоновой кислоты и 0.006 моль тионилхлорида. Затем нагревают реакционную массу до 60 °С и выдерживают при перемешивании 2 ч. Далее реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, выливают на лед, осадок отфильтровывают, промывают водой. Растворяют в 100 мл хлороформа и промывают 75 мл воды. Органический слой отделяют, сушат хлоридом кальция. Раствор флеш-хроматографируют на силикогеле, растворитель упаривают. Получают соединение **4a-c, 5a-c** в виде масла, медленно кристаллизующееся при комнатной температуре.

4-[2-(пирролидин-1-карбонил)-оксазол-5-ил]-бензолсульфонил хлорид (4a). Выход: 65%, Т. пл. 153-155 °С. ЯМР ^{1}H (300 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.09 (2H, d, *J* = 8.9, Ar); 7.97 (2H, d, *J* = 8.9, Ar); 7.63 (1H, s, oxazole); 4.03 (2H, br.m, $N(CH_2)$); 3.70 (2H, br.m, $N(CH_2)$); 1.98 (4H, br.m, $(CH_2)_2$). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 340 $[M]^+$ (6), 115 (15), 98 (15), 89(11), 76 (11), 71 (13), 70 (100), 56 (45), 55 (56), 43 (10), 42 (32), 41 (31), 39 (15), 30 (7), 29 (12).

2-метил-5-[2-(пирролидин-1-карбонил)-оксазол-5-ил]-бензолсульфонил хлорид (4b). Выход: 63%, Т. пл. 145-147 °С. ЯМР ^{1}H (300 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.34 (1H, s, H-3 Ar); 7.98 (1H, d, *J* = 8.2, H-2 Ar); 7.53 (1H, s, oxazole); 7.49 (1H, d, *J* = 8.2, H-6 Ar); 4.01 (2H, br. m, $N(CH_2)$); 3.68 (2H, br. m, $N(CH_2)$); 2.79 (3H, s, CH_3); 1.97 (4H, Br. m, $(CH_2)_2$). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 354 $[M]^+$ (1), 70 (100), 56 (13), 55 (19), 42 (22), 41 (14), 39 (5).

2-метокси-5-[2-(пирролидин-1-карбонил-5-ил]-бензолсульфонил хлорид (4c). Выход: 68%, Т. пл. 152-154 °С. ЯМР ^{1}H (300 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.26 (1H, d, *J* = 2.0, H-3 Ar); 8.10 (1H, dd, J_1 = 8.9, J_2 = 2.0, H-2 Ar); 7.44 (1H, s, oxazole); 7.21 (1H, d, *J* = 8.9, H-6 Ar); 4.10 (3H, s, CH_3); 4.03 (2H, br.m, $N(CH_2)$); 3.69 (2H, br.m, $N(CH_2)$); 1.98 (4H, br.m, $(CH_2)_2$). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 370 $[M]^+$ (10), 70 (100), 56 (23), 55 (39), 42 (12), 41 (16), 39 (11).

4-[2-(морфолин-4-карбонил)-оксазол-5-ил]-бензолсульфонил хлорид (5a). Выход: 68%, Т. пл. 178-180 °С. ЯМР ^{1}H (300 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.10 (2H, d, *J* = 8.9, Ar); 7.96 (2H, d, *J* = 8.9, Ar); 7.62 (1H, s, oxazole); 4.24 (2H, br. m, $N(CH_2)$); 3,81 (Br. m, $N(CH_2)_3$). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 356 $[M]^+$ (25), 86 (100), 70 (22), 56 (48), 42 (23), 29 (12).

2-метил-5-[2-(морфолин-4-карбонил)-оксазол-5-ил]-бензолсульфонил хлорид (5b). Выход: 61%, Т. пл. 125-127 °С. ЯМР ^{1}H (300 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.35 (1H, s, H-3 Ar); 7.97 (1H, d, *J* = 7.2, H-2 Ar); 7.51 (1H, s, oxazole); 7.50 (1H, d, *J* = 7.2, H-6 Ar); 4.24 (2H, br. m, $N(CH_2)$); 3.80 (6H, br.m, $N(CH_2)_3$), 2.80 (3H, s, CH_3). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 370 $[M]^+$ (1), 114 (11), 86 (100), 70 (22), 56 (48), 42 (23), 29 (12).

2-метокси-5-[2-(морфолин-4-карбонил)-оксазол-5-ил]-бензолсульфонил хлорид (5c). Выход: 72%, Т. пл. 148-150 °С. ЯМР ^{1}H (300 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.25 (1H, d, *J* = 2.0, H-5 Ar); 8.06 (1H, dd, J_1 = 8.9, J_2 = 2.0, H-6 Ar); 7.42 (1H, s, oxazole); 7.20 (1H, d, *J* = 8.9, H-2 Ar); 4.25 (2H, Br.m, $N(CH_2)$); 4.10(3H, s, CH_3); 3,80(6H, br.m, $N(CH_2)_3$). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 386 $[M]^+$ (10), 86 (100), 70 (35), 56 (58), 42 (19), 29 (15).

Общая методика получения сульфонамидов 6a-c(1-3), 7a-c(1-3). К 0.0012 моль соответствующего амина и 0.0015 пиридина в 6 мл ацетонитрила прибавляют 0.001 моль соединения **4a-e, 5a-e**. Далее реакционную массу нагревают при перемешивании до 50 °С и выдерживают в течение 3 ч. Реакционную массу выливают в 50 мл воды, осадок соединения **6a-e(1-3), 7a-e(1-3)** отфильтровывают, промывают водой, сушат. Кристаллизуют из ацетонитрила.

{5-[4-(пирролидин-1-сульфонил)-фенил]-оксазол-2-ил}-пирролидин-1-ил-метанон (6a(1)). Выход: 75%, т. пл. 204-206 °С (ацетонитрил). ЯМР ^{1}H (300 МГц, DMSO-d_6), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.04 (1H, s, oxazole); 8.02 (2H, d, *J* = 8.2, Ar); 7.90 (2H, d, *J* = 8.2, Ar); 3.96 (2H, br.m, $N(CH_2)$ pirrolidine); 3.55 (2H, br.m, $N(CH_2)$ pirrolidine); 3.19 (4H, br.m, $N(CH_2)_2$ pirrolidine'); 1.94 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ pirrolidine); 1.70 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ pirrolidine'). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 375 $[M]^+$ (21), 185 (6), 115 (6), 98 (8), 71 (5), 70 (100), 56 (9), 55 (14), 42 (28), 41 (18), 39 (6), 32 (5).

{5-[4-метил-3-(пирролидин-1-сульфонил)-фенил]-оксазол-2-ил}-пирролидин-1-ил-метанон (6b(1)). Выход: 80%, т. пл. 148-150 °С (ацетонитрил). ЯМР ^{1}H (300 МГц, DMSO-d_6), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.11 (1H, s, oxazole); 8.03 (s, 1H, H-5 Ar); 7.99 (1H, d, *J* = 8.2, H-2 Ar); 7.61 (1H, d, *J* = 8.2, H-6 Ar); 3.92 (2H, br.m, $N(CH_2)$ pirrolidine); 3.53 (2H, br.m, $N(CH_2)$ pirrolidine); 3.23 (4H, br.m, $N(CH_2)_2$ pirrolidine'); 2.61 (3H, s, CH_3); 1.90 (4H, br.m,

$(CH_2)_2$ pirrolidine); 1.84 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ pirrolidine). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 389 $[M]^+$ (21), 98 (7), 71 (7), 70 (100), 56 (8), 55 (14), 42 (22), 41 (13).

{5-[4-метокси-3-(пирролидин-1-сульфонил)-фенил]-оксазол-2-ил}-пирролидин-1-ил-метанон (6c(1)). Выход: 79%, т. пл. 138-140 °C (ацетонитрил). ЯМР ^{1}H (300 МГц, DMSO-d_6), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.09 (1H, d, *J* = 8.9, H-2 Ar); 8.08 (1H, s, oxazole); 7.93 (1H, s, H-5 Ar); 7.45 (1H, d, *J* = 8.9, H-6 Ar); 3.97 (3H, s, CH_3O); 3.91 (2H, br.m, $N(CH_2)$ pirrolidine); 3.60 (4H, br.m, $N(CH_2)_2$ pirrolidine); 3.52 (2H, br.m, $N(CH_2)$ pirrolidine'); 3.13 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ pirrolidine); 1.90 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ pirrolidine'). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 405 $[M]^+$ (3), 98 (12), 71 (7), 70 (100), 56 (9), 55 (16), 42 (18), 41 (11), 32 (9).

{5-[4-(морфолин-4-сульфонил)-фенил]-оксазол-2-ил}-пирролидин-1-ил-метанон (6a(2)). Выход: 79%, т. пл. 251-254 °C (ацетонитрил). ЯМР ^{1}H (300 МГц, DMSO-d_6), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.06 (1H, s, oxazole); 8.05 (2H, d, *J* = 8.2, Ar); 7.83 (2H, d, *J* = 8.2, Ar); 3.96 (2H, br.m, $N(CH_2)$ pirrolidine); 3.65 (4H, br.m, $N(CH_2)_2$ morpholine); 3.55 (2H, br.m, $N(CH_2)$ pirrolidine); 2.91 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ morpholine); 1.95 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ pirrolidine). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 391 $[M]^+$ (18), 115 (6), 98 (7), 86 (11), 70 (100), 56 (46), 55 (15), 42 (11), 41 (8), 29 (12).

{5-[4-метил-3-(морфолин-4-сульфонил)-фенил]-оксазол-2-ил}-пирролидин-1-ил-метанон (6b(2)). Выход: 70%, т. пл. 158-160 °C (ацетонитрил). ЯМР ^{1}H (300 МГц, DMSO-d_6), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.12 (1H, s, oxazole); 8.04 (1H, s, H-5 Ar); 8.03 (1H, d, *J* = 8.2, H-2 Ar); 7.64 (1H, d, *J* = 8.2, H-6 Ar); 3.92 (2H, br.m, $N(CH_2)$ pirrolidine); 3.63 (4H, br.m, $N(CH_2)_2$ morpholine); 3.53 (2H, br.m, $N(CH_2)$ pirrolidine); 3.07 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ morpholine); 2.62 (3H, s, CH_3); 1.91 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ pirrolidine). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 405 $[M]^+$ (1), 98 (9), 86 (11), 70 (100), 56 (41), 55 (18), 42 (8), 41 (5), 29 (8).

{5-[4-метокси-3-(морфолин-4-сульфонил)-фенил]-оксазол-2-ил}-пирролидин-1-ил-метанон (6c(2)). Выход: 72%, т. пл. 164-167 °C (ацетонитрил). ЯМР ^{1}H (300 МГц, DMSO-d_6), δ, м. д. (*J*, Гц): 8.12 (1H, s, oxazole); 8.05 (1H, d, *J* = 8.2, H-2 Ar); 7.92 (1H, s, H-5 Ar); 7.42 (1H, d, *J* = 8.2, H-6 Ar); 3.98 (3H, s, CH_3); 3.92 (2H, br.m, $N(CH_2)$ pirrolidine); 3.53 (2H, br.m, $N(CH_2)$ pirrolidine); 3.27 (4H, br.m, $N(CH_2)_2$ morpholine); 1.90 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ pirrolidine); 3.94 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ morpholine). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 421 $[M]^+$ (2), 98 (11), 86 (12), 70 (100), 56 (35), 55 (17), 42 (87), 41 (5), 32 (19), 29 (10).

N-(4-метокси-фенил)-4-[2-(пирролидин-1-карбонил)-оксазол-5-ил]-бензолсульфонамид (6a(3)). Выход: 83%, т. пл. 208-210 °C (ацетонитрил). ЯМР ^{1}H (300 МГц, DMSO-d_6), δ, м. д. (*J*, Гц): 9.85 (1H, s, NH); 7.96 (1H, s, oxazole); 7.92 (2H, d, *J* = 8.2, Ar); 7.75 (2H, d, *J* = 8.2, Ar); 6.97 (2H, d, *J* = 8.9, Ar'); 6.74 (2H, d, *J* = 8.9, Ar'); 3.94 (2H, br.m, $N(CH_2)$ pirrolidine); 3.68 (3H, s, CH_3); 3.54 (2H, br.m, $N(CH_2)$ pirrolidine); 1.94 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ pirrolidine). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 427 $[M]^+$ (4), 123 (13), 122 (100), 108 (6), 95 (9), 70 (21), 56 (5), 55 (7), 32 (11).

N-(4-метокси-фенил)-2-метил-5-[2-(пирролидин-1-карбонил)-оксазол-5-ил]-бензолсульфонамид (6b(3)). Выход: 78%, т. пл. 173-175 °C (ацетонитрил). ЯМР ^{1}H (300 МГц, DMSO-d_6), δ, м. д. (*J*, Гц): 10.15 (1H, s, NH); 8.12 (1H, s, oxazole); 7.96 (1H, s, H-5 Ar); 7.92 (1H, d, *J* = 8.2, H-2 Ar); 7.52 (1H, d, *J* = 8.2, H-6 Ar); 6.98 (2H, d, *J* = 8.2, Ar'); 6.79 (2H, d, *J* = 8.2, Ar'); 3.90 (2H, br.m, $N(CH_2)$ pirrolidine); 3.63 (3H, s, CH_3); 3.52 (2H, br.m, $N(CH_2)$ pirrolidine); 2.57 (3H, s, CH_3O); 1.89 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ pirrolidine). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 441 $[M]^+$ (7), 123 (11), 122 (100), 108 (12), 98 (9), 95 (8), 70 (44), 56 (9), 55 (15), 41 (6), 32 (22).

2-метокси-N-(4-метокси-фенил)-5-[2-(пирролидин-1-карбонил)-оксазол-5-ил]-бензолсульфонамид (6c(3)). Выход: 72%, т. пл. 235-237 °C (ацетонитрил). ЯМР ^{1}H (300 МГц, DMSO-d_6), δ, м. д. (*J*, Гц): 9.77 (1H, s, NH); 7.97 (2H, br.m, oxazole, H-2 Ar); 7,87(1H, s, H-5 Ar); 7.35 (1H, d, *J* = 7.2, H-6 Ar); 7.01 (2H, d, *J* = 7.2, Ar'); 6.77 (2H, d, *J* = 7.2, Ar'); 3.99 (3H, s, CH_3O); 3.89 (2H, br.m, $N(CH_2)$ pirrolidine); 3.62 (3H, s, CH_3O); 3.51 (2H, br.m, $N(CH_2)$ pirrolidine); 1.89 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ pirrolidine). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 457 $[M]^+$ (6), 123 (13), 122 (100), 108 (9), 98 (6), 95 (11), 70 (34), 56 (8), 55 (12), 41 (7), 32 (18).

Морфолин-4-ил-{5-[4-(пиррилидин-1-сульфонил)-фенил]-оксазол-2-ил}-метанон (7a(1)). Выход: 79%, т. пл. 203-205 °C (ацетонитрил). ЯМР ^{1}H (300 МГц, $CDCl_3$), δ, м. д. (*J*, Гц): 7.88 (4H, s, Ar); 7.53 (1H, s, oxazole); 4.24 (2H, br.m, $N(CH_2)$ morpholine); 3.81 (6H, br.m, $N(CH_2)_3$ morpholine); 3.25 (4H, br.m, $N(CH_2)_2$ pirrolidine); 1.76 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ pirrolidine). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 391 $[M]^+$ (10), 305 (7), 185 (6), 171 (6), 115 (11), 86 (100), 70 (37), 56 (23), 42 (48), 41 (17), 32 (26), 29 (6).

{5-[4-метил-3-(пирролидин-1-сульфонил)-фенил]-оксазол-2-ил}-морфолин-4-ил-метанон (7b(1)). Выход: 75%, т. пл. 120-123 °C (ацетонитрил). ЯМР ^{1}H (300 МГц, DMSO-d_6), δ, м. д. (*J*, Гц):

8.11 (1H, s, oxazole); 8.03 (1H, s, H-5 Ar); 7.99 (1H, d, J = 8.2, H-2 Ar); 7.62 (1H, d, J = 8.2, H-6 Ar); 4.06 (2H, br.m, N(CH_2) morpholine); 3.68 (6H, br.m, N$(CH_2)_3$ morpholine); 3.23 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ pirrolidine); 2.61 (3H, s, CH_3); 1.84 (4H, br.m, N$(CH_2)_2$ pirrolidine). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 405 $[M]^+$ (19), 319 (11), 185 (21), 130 (16), 114 (35), 89 (11), 86 (100), 70 (85), 56 (45), 42 (81), 41 (42), 39 (13), 32 (13), 29 (20).

{5-[4-метокси-3-(пирролидин-1-сульфонил)-фенил]-оксазол-2-ил}-морфолин-4-ил-метанон (7c(1)). Выход: 71%, т. пл. 153-155 °C (ацетонитрил). ЯМР ^{1}H (300 МГц, DMSO-d_6), δ, м. д. (J, Гц): 8.10 (1H, s, oxazole); 8.05 (1H, d, J = 8.9, H-2 Ar); 7.92 (1H, s, H-5 Ar); 7.42 (1H, d, J = 8.9, H-6 Ar); 4.07 (2H, br.m, N(CH_2) morpholine); 3.97 (3H, s, CH_3); 3.67 (6H, br.m, N$(CH_2)_3$ morpholine); 3.26 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ pirrolidine); 1.76 (4H, br.m, N$(CH_2)_2$ pirrolidine). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 421 $[M]^+$ (2), 114 (13), 86 (100), 70 (63), 56 (28), 42 (51), 41 (21), 39 (5), 29 (7).

{5-[4-(морфолин-4-сульфонил)-фенил]-оксазол-2-ил}-морфолин-4-ил-метанон (7a(2)). Выход: 76%, т. пл. 200-203 °C (ацетонитрил). ЯМР ^{1}H (300 МГц, DMSO-d_6), δ, м. д. (J, Гц): 8.07 (1H, s, oxazole); 8.06 (2H, d, J = 8.2, Ar); 7.84 (2H, d, J = 8.2, Ar); 4.10 (2H, br.m, N(CH_2) morpholine); 3.70 (6H, br.m, N$(CH_2)_3$ morpholine); 3.65 (4H, br.m, N$(CH_2)_2$ morpholine'); 2.92 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ morpholine'). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 407 $[M]^+$ (8), 321 (5), 320 (10), 171(7), 115 (14), 114 (8), 86 (100), 70 (12), 56 (83), 42 (21), 41 (6), 30 (10), 29 (26).

{5-[4-метил-3-(морфолин-4-сульфонил)-фенил]-оксазол-2-ил}-морфолин-4-ил-метанон (7b(2)). Выход: 80%, т. пл. 162-164 °C (ацетонитрил). ЯМР ^{1}H (300 МГц, DMSO-d_6), δ, м. д. (J, Гц): 8.12 (1H, s, oxazole); 8.05 (1H, s, H-5 Ar); 8.03 (1H, d, J = 8.2, H-2 Ar); 7.64 (1H, d, J = 8.2, H-6 Ar); 4.06 (2H, br.m, N(CH_2) morpholine); 3.68 (6H, br.m, N$(CH_2)_3$ morpholine); 3.63 (4H, br.m, N$(CH_2)_2$ morpholine'); 3.07 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ morpholine'); 2.62 (3H, s, CH_3). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 421 $[M]^+$ (1), 114 (7), 86 (100), 70 (19), 56 (67), 42 (14), 30 (6), 29 (15).

{5-[4-метокси-3-(морфолин-4-сульфонил)-фенил]-оксазол-2-ил}-морфолин-4-ил-метанон (7c(2)). Выход: 81%, т. пл. 148-150 °C (ацетонитрил). ЯМР ^{1}H (300 МГц, DMSO-d_6), δ, м. д. (J, Гц): 8.09 (1H, d, J = 8.9, H-2 Ar); 8.07 (1H, s, oxazole); 7.93 (1H, s, H-5 Ar); 7.45 (1H, d, J = 8.9, H-6 Ar); 4.07 (2H, br.m, N(CH_2) morpholine); 3.68 (3H, s, CH_3); 3.67 (6H, br.m, N$(CH_2)_3$ morpholine); 3.60 (4H, br.m, N$(CH_2)_2$ morpholine'); 3.13 (4H, br.m, $(CH_2)_2$ morpholine'). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 437 $[M]^+$ (3), 115 (7), 114 (9), 86 (100), 70 (16), 56 (57), 42 (16), 32 (23), 30 (6), 29 (18).

N-(4-метокси-фенил)-4-[2-(морфолин-4-карбонил)-оксазол-5-ил]-бензолсульфонамид (7a(3)). Выход: 78%, т. пл. 159-162 °C (ацетонитрил). ЯМР ^{1}H (300 МГц, DMSO- d_6), δ, м. д. (J, Гц): 9.85 (1H, s, NH); 7.96 (1H, s, oxazole); 7.91 (2H, d, J = 8.2, Ar), 7.75 (2H, d, J = 8.2, Ar); 6.97 (2H, d, J = 8.5, Ar'); 6.74 (2H, d, J = 8.5, Ar'); 4.07 (2H, br. m, N(CH_2) morpholine); 3.68 (9H, br. m, N$(CH_2)_3$ morpholine, CH_3). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 443 $[M]^+$ (1), 123 (11), 122 (100), 108 (5), 95 (9), 86 (8), 70 (6).

N-(4-метокси-фенил)-2-метил-5-[2-(морфолин-4-карбонил)-оксазол-5-ил]-бензолсульфонамид (7b(3)). Выход: 82%, т. пл. 188-190 °C (ацетонитрил). ЯМР ^{1}H (300 МГц, DMSO- d_6), δ, м. д. (J, Гц): 10.14 (1H, s, NH); 8.12 (1H, s, oxazole); 7.95 (1H, s, H-5 Ar); 7.92 (1H, d, J = 8.2, H-2 Ar); 7.52 (1H, d, J = 8.2, H-6 Ar); 6.98 (2H, d, J = 8.5, Ar'); 6.79 (1H, d, J = 8.5, Ar'); 4.04 (2H, br. m, N(CH_2) morpholine); 3.67 (3H, s, CH_3O); 3.63 (6H, br. m, N$(CH_2)_3$ morpholine); 2.57 (3H, s, CH_3). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 457 $[M]^+$ (2), 123 (11), 122 (100), 95 (11), 86 (8), 70 (6), 56 (7), 42 (6).

2-метокси-N-(4-метокси-фенил)-5-[2-(морфолин-4-карбонил)-оксазол-5-ил]-бензолсульфонамид (7c(3)). Выход: 79%, т. пл. 149-152 °C (ацетонитрил). ЯМР ^{1}H (300 МГц, DMSO- d_6), δ, м. д. (J, Гц): 9.77 (1H, s, NH); 7.97 (2H, br.m, oxazol, H-2 Ar); 7.87 (1H, s, H-5 Ar); 7.36 (1H, d, J = 7.2, H-6 Ar); 7.01 (2H, d, J = 7.2, Ar'); 6.67 (2H, d, J = 7.2, Ar'); 4.04 (2H, br. m, N(CH_2) morpholine); 3.99 (3H, s, CH_3O); 3.65 (3H, s, CH_3O); 3.63 (6H, br. m, N$(CH_2)_3$ morpholine). Масс-спектр (ЭУ, 150 эВ), *m/z* ($I_{отн}$ %): 473 $[M]^+$ (2), 123 (8), 122 (100), 95 (8), 86 (9), 70 (7), 56 (5), 42 (5).

ЛИТЕРАТУРА

1. **Kissik T. P., Barrish J. C., Mueller R. H.** // J. Org. Chem. 1993. V. 58. P. 4494.
2. **Self C.R., Machin P. J., Barber W. E.** // J. Med. Chem. 1991. V. 34. P. 772.
3. **Cobb J. E.** // J. Med. Chem. 1998. V. 25. P. 5055.
4. Pharmacia & Upjohn company // 2004. P. 362. Patent N WO2004/018428 A1.
5. **Семенычев Е.В., Корсаков М.К., Новожилов Ю.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 10. С. 61- 65;
   Semenychev E.V., Korsakov M. K., Novozhilov Yu. V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 10. P. 61-65 (in Russian).

Кафедра органической и неорганической химии

УДК 544.723.2

Е.А. Стрельцова, А.А. Гросул

АДСОРБЦИЯ ТВИНОВ (-20, -40) ИЗ БИНАРНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТОМ НАТРИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ ПАРАФИНА

(Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова)
e-mail: elen_streltsova@onu.edu.ua, A-Grosul-11@yandex.ua

Изучена адсорбция Твинов (Твин-20, Твин-40) из бинарных водных растворов различного состава с додецилсульфатом натрия (ДДСН) на низкоэнергетической поверхности парафина. Показано, что при адсорбции Твинов и ДДСН из бинарных растворов парафином наблюдается эффект синергизма при образовании смешанного адсорбционного слоя на твердой поверхности. Согласно подходу Розена, рассчитаны состав смешанного адсорбционного слоя и параметры межмолекулярного взаимодействия между молекулами Твинов и ДДСН.

Ключевые слова: адсорбция, поверхностно-активное вещество, парафин

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы внимание исследователей привлечено к изучению адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) из водных растворов на твердых поверхностях. Подобные исследования играют важную роль в моделировании структуры и свойств систем, содержащих смеси ПАВ, а также позволяют эффективно использовать последние для управления процессами, протекающими в дисперсных системах [1-3].

Свойства смешанных систем ПАВ отличаются от свойств составляющих их индивидуальных компонентов. Поэтому возможно неаддитивное поведение смесей ПАВ, приводящее к проявлению синергизма или антагонизма по отношению к адсорбции ПАВ на твердых поверхностях [4,5].

В данной работе представлены результаты изучения взаимного влияния анионного и неионогенных ПАВ на их адсорбцию из бинарных водных растворов на низкоэнергетической поверхности парафина.

Объектами исследования служили: анионное ПАВ (АПАВ) – предварительно однократно перекристаллизованный ДДСН фирмы Fluka марки «ч.» и неионогенные ПАВ (НПАВ) – Твин-20 (оксиэтильный монолаурат сорбитана), Твин-40 (оксиэтильный монопальмитат сорбитана) фирмы Acros Organics марки «ч.д.а.». Смешанные системы Твин-20 – ДДСН и Твин-40 – ДДСН изучены в концентрационных пределах $(1,5\text{-}5,0)\cdot10^{-5}$ моль/дм^3. Мольная доля (n) Твина в растворе составляла 0,2; 0,5; и 0,8. Растворы готовили на дистиллированной воде с электропроводностью $2\cdot10^{-3}$ См/см и pH 5,6. Эксперименты проводили при температуре 291 – 293 К.

В качестве адсорбента использовали 1 % водную суспензию парафина, приготовленную и обработанную по методике [6]. Средний радиус частиц составляет $2\cdot10^{-5}$ м. Удельная поверхность частиц парафина равна 0,2 м^2/г.

Величину адсорбции Твинов и ДДСН определяли по убыли их концентрации в растворе в результате процесса адсорбции. Анализ растворов на остаточное содержание Твинов и ДДСН после адсорбции проводили фотоколориметрически по стандартным методикам [7, 8] соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что адсорбция Твинов и ДДСН из бинарных растворов превышает их адсорбцию из индивидуальных растворов при одинаковых равновесных концентрациях. Это, по-видимому, связано с избыточным взаимодействием в адсорбционных слоях разных по природе ПАВ. Другими словами, наблюдается эффект синергизма при образовании смешанного адсорбционного слоя на твердой поверхности парафина во всем исследуемом интервале соотношений Твин – ДДСН (рис. 1,2).

Движущей силой адсорбции является неспецифическое дисперсионное взаимодействие между неполярной поверхностью парафина и углеводородными радикалами ПАВ. Вследствие этих взаимодействий полярные группы ориентируются в объем раствора, а гидрофильность поверхности с увеличением концентрации ПАВ будет увеличиваться до образования насыщенного адсорбционного слоя на твердой поверхности. Изотермы адсорбции имеют форму, близкую к форме изотерм L-типа по классификации Джайлса [9].

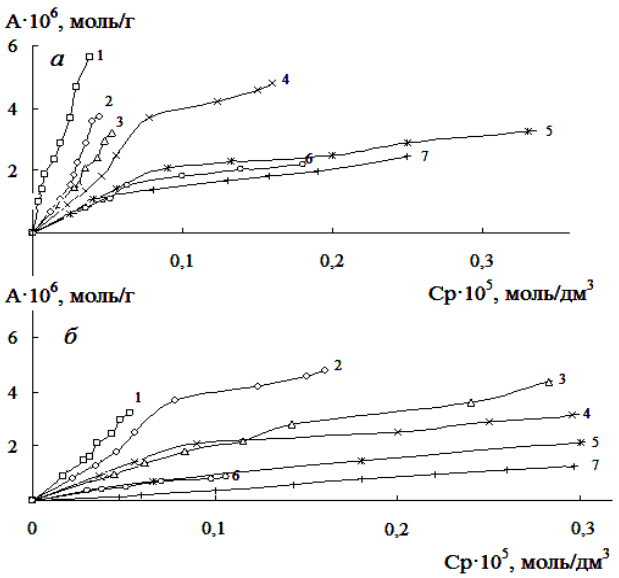


Рис. 1. Изотермы адсорбции *а)* Твина-20 из индивидуального (7), из бинарных растворов с ДДСН с n (Твина) 0,2 (5), 0,5 (1) и 0,8 (2) и общая адсорбция ДДСН - Твин-20 с n (Твина) 0,2 (6), 0,5 (4) и 0,8 (3) на поверхности парафина; *б)* ДДСН из индивидуального (7), из бинарных растворов с Твином-20 с n (Твина) 0,2 (4), 0,5 (3) и 0,8 (6) и общая адсорбция ДДСН - Твин-20 с n (Твина) 0,2 (5), 0,5 (2) и 0,8 (1) на поверхности парафина

Fig. 1. The adsorption isotherms *a*) Tween -20 from individual (7), from binary solutions with DDSN with Tween's n of 0.2 (5), 0.5 (1) and 0.8 (2) and the total adsorption of DDSN - Tween-20 with Tween's n of 0.2 (6), 0.5 (4) and 0.8 (3) on the surface of paraffin and *б*) DDSN from individual (7), from binary solutions with Tween -20 with Tween's n of 0.2 (4), 0.5 (3) and 0.8 (6) and total adsorption of DDSN - Tween 20 with Tween's n of 0.2 (5), 0.5 (2) and 0.8 (1) on the surface of paraffin

При адсорбции ПАВ из бинарных растворов при большом содержании ДДСН (n=0,8) адсорбция Твинов уменьшается, что связано с конкуренцией ПАВ при адсорбции; при эквимолярном содержании ПАВ в бинарном растворе (n=0,5) адсорбция возрастает благодаря образованию смешанных агрегатов Твин – ДДСН и на твердой поверхности образуется смешанный адсорбционный слой; при небольшом содержании ДДСН (n=0,2) увеличение общей адсорбции происходит, в основном, за счет адсорбции молекул Твинов.

В предположении аддитивности из данных по адсорбции ПАВ из индивидуальных растворов были рассчитаны величины суммарной адсорбции по формуле $A_{расч} = n \cdot A_{Tw} + (1- n) \cdot A_{ДДСН}$. Данные приведены в табл.1.

Из табл. 1 видно, что экспериментальные значения суммарной адсорбции для всех исследуемых систем больше расчетных величин ($A_{эксп} > A_{расч}$) при всех мольных соотношениях компонентов в бинарном растворе. Максимальное (по абсолютной величине) отклонение от идеальности обнаружено в бинарном растворе ПАВ с мольной долей Твина равной 0,5. Возможно, при эквимолярном соотношении компонентов ПАВ адсорбируются как в виде молекул и ионов, так и в виде смешанных агрегатов.

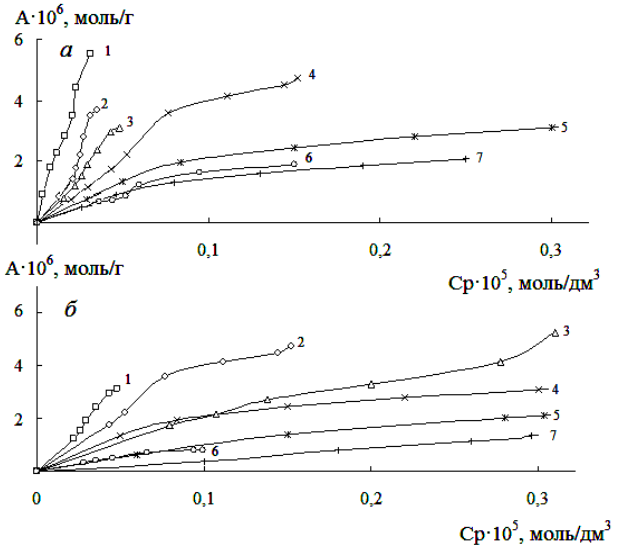


Рис. 2. Изотермы адсорбции *а)* Твина-40 из индивидуального (7), из бинарных растворов с ДДСН с n (Твина) 0,2 (6), 0,5 (1) и 0,8 (2) и общая адсорбция ДДСН - Твин-40 с n (Твина) 0,2 (5), 0,5 (4) и 0,8 (3) на поверхности парафина; *б)* ДДСН из индивидуального (7), из бинарных растворов с Твином-40 с n (Твина) 0,2 (5), 0,5 (3) и 0,8 (6) и общая адсорбция ДДСН - Твин-40 с n (Твина) 0,2 (4), 0,5 (2) и 0,8 (1) на поверхности парафина

Fig. 2. The adsorption isotherms *a*) Tween-40 from individual (7), from binary solutions with DDSN with Tween's n of 0.2 (6), 0.5 (1) and 0.8 (2) and the total adsorption of DDSN - Tween-40 with Tween's n of 0.2 (5), 0.5 (4) and 0.8 (3) on the surface of paraffin and *б*) DDSN from individual (7), from binary solutions with Tween -40 with Tween's n of 0.2 (5), 0.5 (3) and 0.8 (6) and total adsorption of DDSN – Tween-40 with Tween's n of 0.2 (4), 0.5 (2) and 0.8 (1) on the surface of paraffin

Таблица 1

Суммарная адсорбция ПАВ на поверхности парафина из бинарных растворов Твинов с ДДСН ($C_p = 0,5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм^3)

***Table 1.* The total adsorption of surfactant on the paraffin surface from the binary solution of Tweens with DDSN ($C_p = 0.5 \cdot 10^{-5}$ mol/dm^3)**

Смесь	n (Твина)	$A \cdot 10^6$, моль/г (эксп.)	$A \cdot 10^6$, моль/г (расч.)
Твин-20 – ДДСН	0	1,6	-
	0,2	3,1	1,9
	0,5	5,0	2,1
	0,8	3,5	2,3
	1	2,6	-
Твин-40 – ДДСН	0	1,6	-
	0,2	2,9	1,7
	0,5	4,9	1,9
	0,8	3,3	2,0
	1	2,1	-

Для анализа влияния состава смешанного раствора ДДСН с Твинами на концентрацию, необходимую для достижения максимальной адсорбции на поверхности парафина было проведено сравнение значений концентраций, полученных экспериментально и рассчитанных для смешанной системы с помощью следующего соотношения [10]:

$$\frac{1}{C_{12}} = \frac{n}{C_1} + \frac{1-n}{C_2}, \qquad (1)$$

где C_1, C_2 и C_{12} – концентрации, при которых достигаются максимальные адсорбции на поверхности парафина, определенные по изотермам адсорбции ПАВ из индивидуальных и смешанных растворов соответственно; n – мольная доля Твина в объеме раствора.

Экспериментальная зависимость C_{12} является функцией от n и имеет отрицательное отклонение для идеального состояния системы (пунктирные линии) (рис. 3).

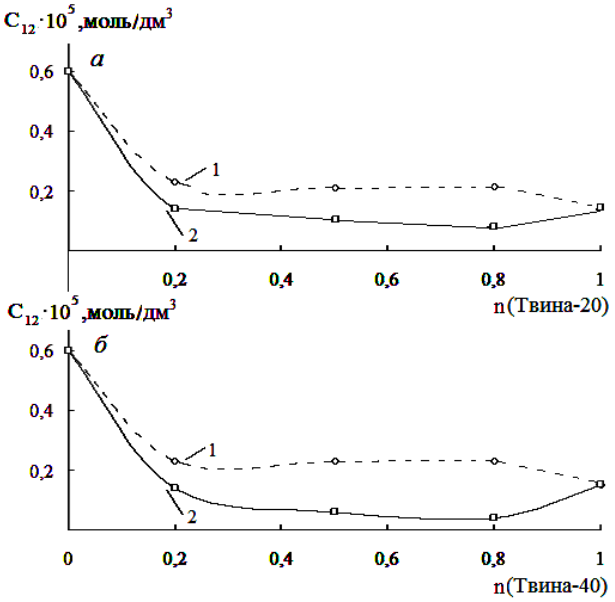


Рис. 3. Зависимость концентрации, необходимой для достижения максимальной адсорбции на поверхности парафина в индивидуальных и бинарных растворах от мольной доли Твина-20 (*а*) и Твина-40 (*б*): 1– расчетные данные; 2 – экспериментальные данные

Fig. 3. The dependence of the concentration required to achieve the maximum adsorption on the surface of paraffin in the individual and binary solutions and mole fraction of Tween-20 (*a*) and Tween-40 (*б*): 1 – calculated data; 2 – experimental data

Максимальное отрицательное отклонение от идеального поведения системы наблюдается для Твина-20 и Твина-40 при n=0,8. Таким образом, синергетический эффект проявляется в уменьшении общей концентрации ПАВ, необходимой для достижения максимальной адсорбции на твердой поверхности.

Согласно представлениям Розена [11], отрицательное отклонение от идеального состояния системы связано с действием сил притяжения между молекулами ПАВ разной природы и характеризуется безразмерным параметром β^T. В соответствии с данными, имеющимися в литературе [12] и, учитывая, что в качестве адсорбента использовалось неполярное вещество – парафин, состав смешанных адсорбционных слоев (χ^T) на границе раздела фаз водный раствор ПАВ – низкоэнергетическое твердое тело и параметр β^T можно рассчитать, воспользовавшись подходом Розена по уравнениям:

$$\frac{(\chi^T)^2}{(1-\chi^T)^2} \frac{\ln \dfrac{n \cdot C_{12}}{C_1 \cdot \chi^T}}{\ln \dfrac{(1-n) \cdot C_{12}}{C_2 \cdot (1-\chi^T)}} = 1 \qquad (2)$$

$$\beta^T = \frac{\ln \dfrac{n \cdot C_{12}}{\chi^T C_1}}{(1-\chi^T)^2}, \qquad (3)$$

где n и χ^T – мольная доля Твина в объеме раствора и в адсорбционном слое на поверхности парафина соответственно; β^T – параметр взаимодействия между адсорбированными молекулами; C_1, C_2 и C_{12} – значения концентраций, определенные по экспериментальным изотермам адсорбции ПАВ из их индивидуальных и смешанных растворов соответственно.

Адсорбционный смешанный слой на границе раствор – твердое тело обогащен молекулами Твинов уже при небольшом их содержании в смешанном растворе (n=0,2) (табл. 2). Преобладание Твина в адсорбционном слое может быть связано с его большей поверхностной активностью на поверхности раздела фаз раствор ПАВ – парафин, чем ДДСН. При образовании насыщенного адсорбционного слоя на парафине наблюдается синергизм во всем исследуемом интервале соотношений Твин – ДДСН. Отрицательные значения параметра взаимодействия (β^T) свидетельствуют о взаимном притяжении молекул Твинов и ионов ДДСН в смешанном адсорбционном слое.

Максимальное (по абсолютной величине) отклонение от идеальности обнаружено для эквимолярной смеси ПАВ. Рассчитанные значения χ^T с использованием модели Розена хорошо согласуются с экспериментально полученными значениями χ^T только в области мольных долей Твина 0,2-0,5 (рис. 4, табл. 2). Для бинарных растворов с мольной долей Твина >0,6 его мольная доля в адсорбционном слое приближается к 1, что является

некорректным, поскольку малые экспериментальные погрешности вызывают большие ошибки в расчетных значениях χ^T и β^T [12].

Таблица 2

Состав смешанных адсорбционных слоев и параметры взаимодействия между молекулами ПАВ на поверхности парафина, рассчитанные согласно подходу Розена (A = 1,9·10^{-6} моль/г)

***Table 2.* The composition of adsorption layers and parameters of interaction between the surfactant molecules on the surface of paraffin calculated according to the approach of Rosen (A = 1.9·10^{-6} mol/g)**

Смесь	n (Твина)	χ^T	- β^T
Твин-20 - ДДСН	0,2	0,68	8,3
	0,5	0,89	13,5
	0,8	-	-
Твин-40 - ДДСН	0,2	0,65	7,7
	0,5	0,88	12,9
	0,8	-	-

Расчет состава смешанного адсорбционного слоя, проведенный на основании экспериментальных данных по адсорбции каждого из ПАВ, показал, что слой обогащен молекулами Твинов, как при низких, так и при более высоких концентрациях раствора (рис. 4). При увеличении мольной доли Твина в растворе в 4 раза (от 0,2 до 0,8) его доля в адсорбционном слое (χ^T) увеличивается приблизительно в 1,5 раза, и остается постоянной в интервале от 0,2 до 0,7.

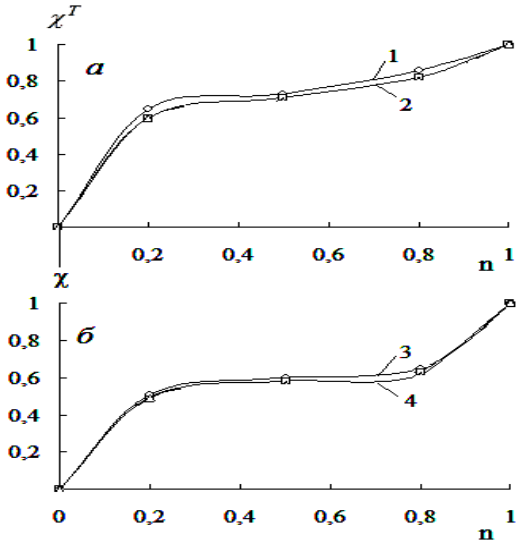


Рис. 4. Зависимость мольной доли Твина-20 (1,3) и Твина-40 (2,4) (χ^T) в адсорбционном слое, формирующемся на поверхности парафина от состава раствора при концентрации: *а* - 0,1·10^{-5} моль/ дм^3; *б* - 0,25·10^{-5} моль/ дм^3

Fig. 4. Dependence of the mole fraction of Tween-20 (1, 3) and Tween-40 (2, 4) (χ^T) in an adsorption layer which is formed on the surface of paraffin on the solution composition at concentrations: *a* – 0.1·10^{-5} mol/dm^3, *б* – 0.25·10^{-5} mol/dm^3

Таким образом, обнаружен синергизм действия Твинов и ДДСН по отношению к адсорбции их из бинарных растворов на парафине, который обусловлен повышенным содержанием Твинов в смешанных адсорбционных слоях на межфазной границе бинарный раствор ПАВ – твердое тело. С помощью теории Розена рассчитаны параметры межмолекулярного взаимодействия ПАВ и составы адсорбционных слоев на границе твердая неполярная поверхность – бинарный раствор ПАВ. Показано, что смешанный адсорбционный слой на поверхности парафина обогащен неионогенным ПАВ – Твином. Для рассматриваемых систем характерно достаточно сильное взаимодействие на межфазной поверхности парафин – бинарный раствор ПАВ и увеличение адсорбции смеси на твердой поверхности по сравнению с адсорбцией из индивидуальных растворов ПАВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Парфит Г., Рочестер К.** Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел. М.: Мир. 1986. 488 с.;
Parfit G., Rochester K. Adsorption from solutions on the surface of solids. M.: Mir. 1986. 488 p. (in Russian).
2. **Богданова Ю.Г., Должикова В.Д., Бадун Г.А., Коробков В.И.** // Тез. докл. XVI Симп. «Современная химическая физика». Туапсе. 2004. С. 54 – 55;
Bogdanova Yu.G., Dolzhikova V.D., Badun, G.A., Korobkov V.I. // Proc. Reports of XVI Conference «Sovremennaya khimicheskaya fizika». Tuapse. 2004. P. 54 – 55; (in Russian).
3. **Панфилова М. И.** // Журнал РЖ 19Б-2. 645ДЕП. Физическая химия. 2005. № 1. С. 58-60;
Panfilova M.I. // Zhurnal of RJ 19B-2. 645DEP. Fizicheskaya khimiya. 2005. N 1. P.58-60 (in Russian).
4. **Харитонова Т.В., Иванова Н.И., Руднев А.В., Сумм Б.Д.** // Вестник Московск. ун-та. Сер. 2: Химия. 2003. Т. 44. № 6. С. 417 - 421;
Kharitonov T.V., Ivanova N.I., Rudnev A.V., Summ B.D. // Vestnik Moscovskogo Universiteta. Ser. 2: Khimiya. 2003. T. 44. N 6. P. 417 - 421. (in Russian).
5. **Стрельцова Е.А., Гросул А.А.** // Тез. докл. III Международной научной конференции «Техническая химия. От теории к практике». 2012. Пермь (Россия). С. 57 - 61.;
Streltsova E.A., Grosul A.A. // Proc. Reports of III International Conference «Technical Chemistry. From theory to practice.»2012. Perm (Russia). P. 57 - 61. (in Russian).
6. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии. / Под ред. С.С. Воюцкого, Р.М. Панича. М.: Химия. 1974. 224 с.;
Practical works on colloid chemistry and electron microscopy. / Ed. S.S.Voyutskiy, R.M. Panich. M.: Khimiya. 1974. 224 p. (in Russian).
7. **Штыков С.Н., Сумина Е.Г., Чернова Р.К., Лемешкина Н.В.** // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 11. Вып 5. С. 907-910;
Shtukov S.N., Sumina E.G., Chernova R.K., Lemeshkina N.V. // Zhurn. Analit. Khimii. 1985. V. 11. N 5. P. 907-910 (in Russian).
8. **Лурье Ю.Ю.** Унифицированные методы анализа вод. Изд. 2-е. М.: Химия. 1973. 376 с.;
Lurie Yu.Yu. Uniform methods of water analysis. Publ.2. M.: Khimiya. 1973. 376 p. (in Russian).

9. **Giles C.H., Smith D., Huitson A.A.** // J. Colloid. and Interface Sci. 1974. V. 476. N 3. P. 755–756.
10. **Соболева О.А., Бадун Г.А., Сумм Б.Д.** // Коллоид. журнал. 2006. Т. 68. N 2. С. 255-263;
Soboleva O.A., Badun G.A., Summ B.D. // Kolloid. Zhurnal. 2006. T. 68. N 2. P. 255-263 (in Russian).
11. **Rosen M.J.** Phenomena in Mixed Surfactant Systems Ed. J.F. Scamehorn. Washington: Am. Chem. Soc. 1986. 349 p.
12. **Писаев И.В., Соболева О.А., Иванова Н.И.** // Коллоид. журнал. 2009. Т. 71. № 2. С. 256 - 261;
Pisaev I.V., Soboleva O.A., Ivanova N.I. // Kolloid. Zhurnal. 2009. T. 71. N 2. P. 256 - 261. (in Russian).

Кафедра физической и коллоидной химии

УДК 544.777:541.49

С.В. Шилова, А.Н. Безруков, А.Я. Третьякова, В.П. Барабанов

АССОЦИАЦИЯ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ С КАТИОННЫМ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОМ В ВОДНО-ЭТАНОЛЬНЫХ СРЕДАХ

(Казанский национальный исследовательский технологический университет)
e-mail: s_shilova74@mail.ru

Методами потенциометрии с применением ПАВ-селективных электродов и спектрофотометрии исследован процесс формирования ассоциатов катионного полиэлектролита (поли-N-бензил-N,N,N-диметилметакрилоилоксиэтиламмоний хлорида) и анионного ПАВ (додецилсульфата натрия) в водно-этанольных средах. Проанализировано влияние состава смешанного растворителя «вода–спирт» на параметры связывания ПАВ полиэлектролитом и условия фазового разделения в системе.

Ключевые слова: катионный полиэлектролит, додецилсульфат натрия, полимер–коллоидный комплекс, смешанный растворитель

ВВЕДЕНИЕ

В результате ассоциации природных и синтетических полиэлектролитов с противоположно заряженными ионами мицеллообразующих поверхностно-активных веществ (ПАВ) формируются полимер-коллоидные комплексы (ПКК) [1-3]. Изучение ассоциации в системе полиэлектролит–ПАВ имеет фундаментальное значение для развития представлений о самоорганизации макромолекул синтетических и биологических полимеров [4,5]. Обширные возможности для направленного изменения свойств синтезируемых ПКК путем вариации химической природы полиэлектролита и ПАВ лежат в основе их применения для создания новых функциональных материалов: флокулянтов, сорбентов, ионообменных смол, стабилизаторов, компонентов для очистки сточных вод [6-8].

Комплексообразование в неводных и смешанных водно-органических растворителях существенно отличается от процесса комплексообразования в водном растворе. Вместе с тем, использование в качестве сорастворителей алифатических спиртов позволяет в широких пределах варьировать диэлектрическую проницаемость, сольватационные свойства среды и тем самым активно влиять на процесс формирования ПКК. Проведенные нами ранее [9] исследования ассоциации модельных синтетических полиэлектролитов на основе поли-4-винилпиридина с анионным ПАВ в водно-этанольных средах выявили сложный характер влияния состава смешанного растворителя «вода–спирт» на параметры образующегося ПКК.

Настоящая работа является продолжением систематических исследований по оценке специфических закономерностей процесса взаимодействия анионных ПАВ с катионными полиэлектролитами в водно-спиртовых средах. В качестве катионного полиэлектролита выбран полимер с высокой плотностью заряда в боковой цепи макромолекул – поли-N-бензил-N,N,N-диметилметакрилоилоксиэтиламмоний хлорида (КПЭ). Растворимые и нерастворимые в воде ПКК на основе данного полимера используются в качестве эффективных флокулянтов селективного действия по отношению к дисперсным системам, содержащим

эмульгированные органические вещества, присадок, снижающих гидравлическое сопротивление турбулентных потоков жидкостей, и модификаторов реологических свойств технических жидкостей [7].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали образец КПЭ с молекулярной массой $3{,}2\cdot10^5$. Додецилсульфат натрия (ДСН) синтезирован и очищен в НПАО «Синтез ПАВ» (г. Шебекино). Чистоту ДСН контролировали по величине критической концентрации мицеллообразования (ККМ) в воде, которая по тензиометрическим и кондуктометрическим данным составила $8{,}4\cdot10^{-3}$ моль/л, что соответствует справочным значениям [10]. Для приготовления растворов использовали смеси бидистиллированной воды и этанола с варьируемым соотношением компонентов. Чистоту воды контролировали кондуктометрически (удельная электрическая проводимость $3\cdot10^{-6}$ Ом/см). Очистку воды и этанола проводили по методике [11].

Для получения ПКК раствор ДСН заданной концентрации приливали по каплям к раствору КПЭ при постоянном перемешивании на магнитной мешалке. Концентрацию полиэлектролита поддерживали постоянной и равной $5\cdot10^{-4}$ основомоль/л (область полиэлектролитного набухания), концентрацию ПАВ варьировали в пределах 10^{-6} – 10^{-2} моль/л. Относительное содержание ПАВ и полиэлектролита в растворе Z выражали в виде отношения молярной концентрации ионов ПАВ к концентрации ионогенных звеньев полиэлектролита: $Z = C_{ПАВ} / C_{КПЭ}$.

Связывание ДСН макроионом количественно характеризовали величиной степени связывания θ:

$$\theta = \frac{c_{ПАВ} - c^{p}_{ПАВ}}{c_{КПЭ}},$$

где $c_{ПАВ}$ – общая концентрация ДСН в анализируемой системе, $c^{P}_{ПАВ}$ – равновесная концентрация ПАВ в растворе.

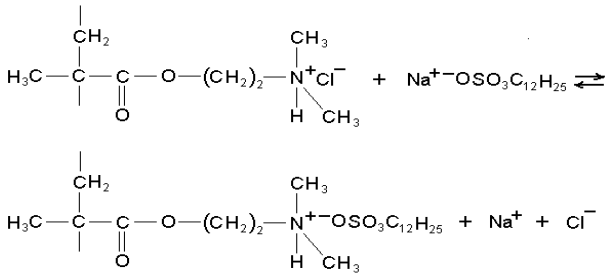
Равновесную концентрацию ДСН определяли потенциометрическим методом с использованием модифицированного промышленного гетерогенного мембранного электрода ЭМ-Вг-01, селективного к додецилсульфат-иону. В качестве электрода сравнения применяли каломельный электрод фирмы CRYTUR (тип 102). Измерения проводили на потенциометре «АНИОН-410А» (Россия) с точностью ±1 мВ в термостатируемой ячейке. Электродная функция выполнялась во всем исследуемом интервале концентраций ПАВ. Тангенс угла наклона зависимостей э.д.с.=f(-lg$c_{ПАВ}$) в области концентраций ниже ККМ ДСН составлял (53-61)/p$c_{ПАВ}$. Проверку функции электродов на воспроизводимость проводили перед каждым измерением, определяя э.д.с. стандартных водно-этанольных растворов ДСН, концентрацию ПАВ в которых варьировали от 10^{-3} до 10^{-6} моль/л. Свойства электродов и методика их применения описаны ранее [9].

Измерения оптической плотности D смесей растворов КПЭ и ПАВ выполняли на цифровом спектрофотометре «PD-303» (Apel, Япония) при длине волны 490 нм. Состав нерастворимых ассоциатов φ полиэлектролит–ПАВ определяли методом элементного анализа на CHNS-O высокотемпературном анализаторе EuroEA3028-HT-OM фирмы Eurovector (Италия). Все измерения выполняли при температуре 25ºС.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В исследуемых системах связывание ПАВ полиэлектролитом инициируется электростатическими взаимодействиями между анионами ПАВ и положительно заряженными группами КПЭ, что сопровождается повышением концентрации ПАВ в микрообъеме макромолекулярного клубка. Дополнительной стабилизации образующихся ПКК способствуют гидрофобные взаимодействия углеводородных радикалов ПАВ, приводящие к формированию мицелл ПАВ на макроионе [5]. Переход от водных сред к водно-спиртовым сопровождается снижением диэлектрической проницаемости растворителя, что приводит к закономерному снижению вклада электростатических взаимодействий в ассоциацию ПАВ с полиэлектролитом. Наряду с этим, добавление к воде этанола ослабляет гидрофобные взаимодействия, т.к. одноатомные спирты, по сравнению с водой, являются термодинамически более хорошими растворителями для неполярных фрагментов полимерной цепи и алкильных радикалов ПАВ [12]. Совокупность этих эффектов должна приводить к ослаблению ассоциации полиэлектролитов с ПАВ при увеличении содержания спирта в смешанном растворителе.

Электростатическое связывание ДСН катионным полиэлектролитом в воде можно представить следующей схемой:



На рис. 1 приведены изотермы связывания ДСН КПЭ в широком интервале концентраций ПАВ и составов водно-этанольных смесей. Как видно из рисунка, на изотермах обнаруживается некоторое критическое значение равновесной концентрации ионов ДСН, когда зависимость степени связывания теряет непрерывность и кривые *1-5* испытывают излом. Точка перегиба на начальном участке изотерм – критическая концентрация ассоциации (ККА) соответствует началу процесса кооперативного связывания ДСН катионным полиэлектролитом, т.е. формированию мицелл ПАВ внутри макромолекулярного клубка. Следующий участок изотерм, имеющий форму плато, обусловлен насыщением объема макромолекулярного клубка ионами ПАВ.

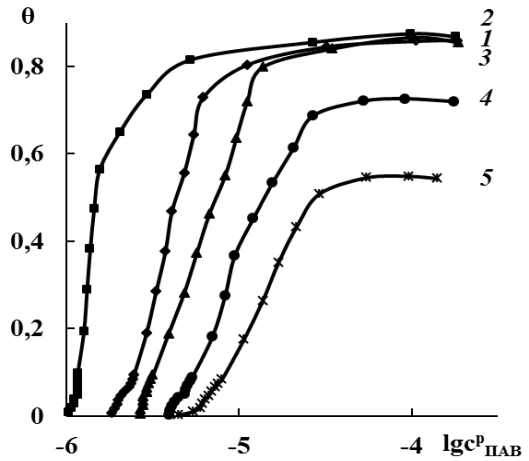


Рис. 1. Зависимость степени связывания ДСН катионным полиэлектролитом ($c_{КПЭ} = 5\cdot10^{-4}$ осново-моль/л; то же для рис. 2, 3) от равновесной концентрации ПАВ. Концентрация этанола в растворителе, об. %: *1* – 0, *2* – 10, *3* – 20, *4* – 34, *5* – 60; то же для рис. 2, 3

Fig. 1. The dependence of the degree of SDS binding by a cationic polyelectrolyte θ ($c_{CPE} = 5\cdot10^{-4}$ mole basic/l; the same for figures 2, 3) on the surfactant equilibrium concentration. The concentration of ethanol in a binary solvent, vol. %: *1* – 0, *2* – 10, *3* – 20, *4* – 34, *5* – 60; the same as for figures 2, 3

Введение в растворитель этанола вносит заметные различия как в относительное расположение, так и форму изотерм (ср. кривые *1* и *2-5*). Введение малых добавок этанола (кривая *2*) приводит к сдвигу начала формирования комплекса КПЭ–ДСН в область более низких, по сравнению с водой, равновесных концентраций ПАВ и увеличению кооперативности связывания ДСН, о чем свидетельствует увеличение угла наклона изотермы на начальном участке. Дальнейшее повышение содержания спирта в смешанном растворителе (кривые *3-4*) сопровождается сдвигом начала связывания ДСН полиэлектролитом в область более высоких концентраций ПАВ. Для сред с содержанием спирта 60 об. % (кривая *5*) насыщение полиона ионами ПАВ наступает при низких степенях связывания, что находится в соответствии с концепцией противоионной конденсации [13]. Увеличение содержания органического сорастворителя сопровождается снижением диэлектрической проницаемости среды, что способствует конденсации хлорид-ионов, уменьшению линейной плотности заряда на макрокатионе и, как следствие, ослаблению электростатического связывания ПАВ полиэлектролитом.

По изотермам связывания ДСН полиэлектролитом были определены значения ККА для различных составов смешанного растворителя (табл. 1). ККА ДСН в водном растворе КПЭ составляет $3{,}5\cdot10^{-5}$ моль/л. Процесс агрегации ДСН с КПЭ начинается при концентрации на 2 порядка ниже ККМ индивидуального ПАВ, что свидетельствует об образовании смешанных агрегатов КПЭ–ДСН и согласуется с литературными данными [1]. Обращает на себя внимание тот факт, что введение малых добавок этанола приводит к уменьшению ККА ДСН по сравнению с водным раствором. Дальнейшее увеличение содержания спирта до 20 об. % сопровождается увеличением ККА до значения, приблизительно равного критической концентрации ассоциации ДСН в присутствии КПЭ в воде. При концентрации этанола в растворе 34–60 об. % ККА продолжает возрастать.

Таблица 1

Зависимость критической концентрации ассоциации ДСН в присутствии КПЭ и предельного состава системы ПАВ–полиэлектролит от состава бинарного растворителя этанол–вода

***Table 1.* The dependence of the SDS association critical concentration in the presence of CPE and the threshold composition of a surfactant-polyelectrolyte system on the composition of a binary ethanol-water solvent**

Содержание этанола, об. %	*ККА*·10^5, моль/л	$Z_{пред}$
0	3,5	0,84
10	2,5	0,92
20	3,8	1,1
34	4,5	1,4
60	5,0	-

Дополнительную информацию о характере связывания ДСН полиэлектролитом дает зависимость степени связывания θ от относительного соотношения ДСН и КПЭ в растворе Z (рис. 2). На начальном участке данной зависимости наблюдается линейное возрастание θ с увеличением концентрации ДСН. Нами были проанализированы линейные участки зависимостей по уравнению $y=a\cdot x$, где a – наклон зависимости к оси абсцисс. Для выделенных отрезков соблюдается линейность с хорошим коэффициентом корреляции

(R=0,999). Физический смысл коэффициента *a* – это отношение концентрации ПАВ, связанного полиэлектролитом, к общей концентрации ПАВ или доля связанного ПАВ. Зная долю связанного ДСН, можно также определить долю свободного ПАВ в растворе ($c^p_{ПАВ}/c_{ПАВ}$). Полученные значения данных величин приведены в таблице 2. Как видно из таблицы, в воде и средах с содержанием этанола 10–20 об. % доля связанного с полиэлектролитом ПАВ велика, практически весь ДСН, введенный в раствор, связывается полимером (при этом максимальная доля отмечается для системы 10 об. % спирта–90 об. % воды). В растворах, характеризующихся более высоким содержанием этанола (34–60 об. %), процесс агрегации ПАВ с полиэлектролитом происходит не столь эффективно, поскольку доля связанного ДСН уменьшается.

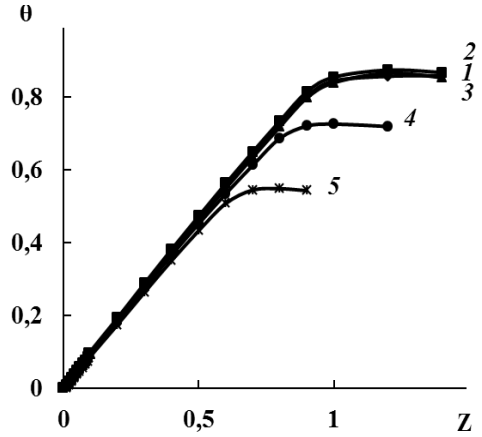


Рис. 2. Зависимость степени связывания ДСН катионным полиэлектролитом от состава системы Z

Fig. 2. The dependence of the degree of SDS binding by a cationic polyelectrolyte, θ, on the relative SDS to CPE concentration, Z, in a solution

Таблица 2

Зависимость доли связанного (γ_1), свободного (γ_2) ДСН и максимальной степени связывания ДСН от состава бинарного растворителя спирт–вода

***Table 2.* The dependence of bounded (γ_1), unbounded (γ_2) SDS fractions and the maximum degree of binding SDS on the composition of a binary alcohol-water solvent**

Содержание этанола, об. %	$\gamma_1 = \frac{c_{ПАВ} - c^p_{ПАВ}}{c_{ПАВ}}$	$\gamma_2 = \frac{c^p_{ПАВ}}{c_{ПАВ}}$	θ_{max}
0	0,91	0,09	0,86
10	0,92	0,08	0,87
20	0,91	0,09	0,86
34	0,88	0,12	0,73
60	0,87	0,13	0,53

Влияние состава растворителя проявляется и в области насыщения макромолекулярного клубка ионами ПАВ (Z = 0,9 – 1,4) при достижении максимальной степени связывания ПАВ θ_{max} (табл. 2). Ход кривых *2–3* на рис. 2 совпадает с кривой *1*, описывающей связывание ДСН в воде. Дальнейшее увеличение содержания этанола в растворителе до 34–60 об. % (кривые *4, 5*) сопровождается резким снижением максимальной степени связывания ПАВ полиэлектролитом.

При синтезе ПКК возможно образование как водорастворимых, так и нерастворимых в воде комплексов [14]. Способность растворов ПКК претерпевать фазовое разделение в узких интервалах pH или состава смеси позволяет отнести их к так называемым «умным» («smart») полимерам, интерес к которым растет день ото дня, в связи с перспективностью их использования в биотехнологии и медицине [8].

Состав бинарного растворителя «вода–спирт» является дополнительным фактором, с помощью которого можно контролировать фазовые переходы в растворах полиэлектролитов и ПАВ. На рис. 3 приведены зависимости оптической плотности смешанных растворов КПЭ и ДСН. В воде (кривая *1*) по мере электростатического связывания ДСН и формирования мицелл внутри макромолекулярных клубков наблюдается рост оптической плотности. Максимум оптической плотности соответствует максимальной гидрофобизации макромолекулярного клубка, которая отмечается при наивысшем значении степени связывания θ_{max}. После достижения максимума и предельного состава системы ПАВ–полиэлектролит $Z_{пред}$ (табл. 1) отмечается резкое уменьшение оптической плотности, обусловленное выпадением комплекса КПЭ–ПАВ в осадок. Макрофазное разделение в водном растворе ПКК носит лавинообразный характер, т.е. протекает в узком интервале соотношения концентраций ПАВ и полиэлектролита.

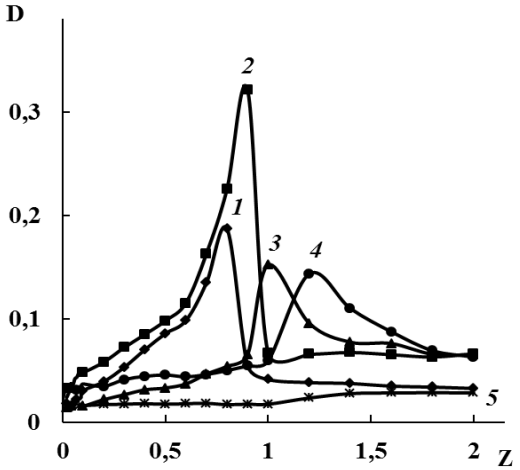


Рис. 3. Зависимость оптической плотности растворов КПЭ–ДСН от состава системы Z (λ = 490 нм)

Fig. 3. The dependence of the optical density, D, of CPE-SDS solutions on the Z number (λ = 490 nm)

Кривые *2–5* описывают изменение оптической плотности раствора в ходе связывания ДСН с КПЭ в водно-этанольных средах. Положение максимума на кривых турбидиметрического титрования ($Z_{пред}$) существенно зависит от содержания спирта в системе. При содержании в смешанном растворителе 10 об. % этанола (кривая *2*) появление опалесценции наблюдается, как и для воды, уже в области незначительных добавок ПАВ. Для данного состава растворителя отметим также и самое высокое положение максимума на кривой турбидиметрического титрования, что указывает на формирование наиболее крупных агрегатов. При концентрации этанола в растворителе 20–34 об. % (кривые *3, 4*) наблюдается иная картина. До $Z \approx 1$ в системе не обнаруживается роста мутности, отмечается также и резкое уменьшение высоты максимума оптической плотности. Критические условия, необходимые для фазового разделения, достигаются при введении в раствор больших концентраций ДСН. Для системы с высокой концентрацией этанола (кривая *5*) на зависимости оптической плотности от концентрации ПАВ отсутствуют характерные участки, отражающие изменение фазового состояния системы в ходе ассоциации ПАВ с полиэлектролитом. Благодаря хорошему растворению ДСН в средах с высоким содержанием этанола, гидрофобизация молекул полиэлектролита, необходимая для выпадения комплекса в осадок, не достигается.

Методом элементного анализа был определен состав комплексов полиэлектролит–ПАВ, выделившихся в осадок (табл. 3). В воде и при добавках этанола 10 – 20 об. % отмечается выпадение в осадок ассоциатов, имеющих состав, близкий к стехиометрическому ($\varphi \approx 1$). При увеличении содержания этанола до 34 об. % значение φ возрастает до 1,49. Составы комплексов φ практически полностью совпадают со значениями $Z_{пред}$, при которых наблюдалось выпадение в осадок ассоциатов полиэлектролит–ПАВ.

Таблица 3

Состав нерастворимых ассоциатов КПЭ–ДСН в водно-этанольных средах

***Table 3.* The composition of insoluble CPE-SDS associates in an aqueous-ethanol media**

Содержание этанола, об. %	*S*, % масс.	*N*, % масс.	*S/N*	*φ*
0	7,30	3,65	2,00	0,88
10	8,20	3,60	2,28	1,00
20	9,10	3,40	2,68	1,17
34	11,40	3,35	3,40	1,49

ВЫВОДЫ

Введение этанола в состав растворителя оказывает сложное влияние на параметры связывания анионного ПАВ катионным полиэлектролитом и фазовое разделение в системе. В различных областях составов водно-этанольных смесей влияние спирта проявляется по-разному.

Малые добавки этанола (до 20 об. %) приводят к интенсификации взаимодействия катионного полиэлектролита с анионным ПАВ, уменьшению критической концентрации ассоциации и росту степени связывания. Концентрационные области существования растворимых и нерастворимых ассоциатов сохраняются в данной области составов смесей «вода–этанол».

В средах с содержанием этанола более 30 об. % наблюдается совершенно иной эффект. Отмечается снижение интенсивности взаимодействия в системе полиэлектролит–ПАВ. Концентрационные пределы, соответствующие началу агрегации и фазовому разделению, смещаются в область более высоких концентраций ПАВ. При концентрациях спирта 60 об. % взаимодействие полиэлектролита с ПАВ сильно ослаблено вследствие снижения диэлектрической проницаемости среды и увеличения сродства водно-спиртовых растворителей к неполярным фрагментам полимерной цепи и ПАВ.

Обнаруженное влияние состава растворителя на образование ПКК позволяет рассматривать состав среды как эффективное средство управления процессом самоорганизации амфифильных соединений в смешанных растворителях.

Авторы выражают благодарность профессору А.В. Навроцкому (Волгоградский государственный технический университет) за предоставленный образец КПЭ.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Goddard E.D.** // Colloids and Surfaces. 1986. V. 19. N 2. P. 301-329.
2. **Kasaikin V.A., Wasserman A.M., Zakharova J.A., Motyakin M.V., Kolbanovsky A.D.** // Coll. Surf. 1999. V. 147. P. 169-178.
3. **Смирнова Н.А.** // Успехи химии. 2005. Т. 74. С. 138-154; **Smirnova N.A.** // Uspekhi Khimii. 2005. V. 74. P. 138-154 (in Russian).
4. **Makhaeva E.E., Tenhu H., Khokhlov A.R.** // Macromolecules. 2002. V. 35 N 5. P. 1870-1876.
5. **Holmberg K., Jonsson B., Kronberg B., Lindman B.** Surfactants and Polymers in Aqueous Solution. England: J. Wiley & Sons. 2003. 528 p.
6. **Goodwin J.W.** Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers: an introduction. New York: J. Wiley & Sons. 2004. 254 p.
7. **Novakov I.A., Dryabina S.S., Malysheva J.N., Navrotsky A.V., Kupzov A.V.** // Colloid Journal. 2009. V. 71. N 1. P. 97-103.
8. **Галаев И.Ю.** // Успехи химии. 1995. Т. 64. № 5. С. 505-524; **Galaev I.Yu.** // Uspekhi Khimii. 1995. V. 64. N 5. P. 505-524 (in Russian).

9. **Shilova S.V., Tret`yakova A.Ya., Bilalov A.V., Barabanov V.P.** // Polymer Science. 2003. V. 45. N 8. P. 800-804.
10. **Rosen M.J.** Surfactants and Interfacial Phenomena. Canada: John Wiley & Sons. 2004. 444 p.
11. **Weissberger A., Proskauyk E., Riddick J., Toops E.** Organic solvents. Physical properties and methods of purification. New York: Interscience publishers. 1955. 520 p.
12. **Tanford C.** The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes. New York: J. Wiley & Sons. 1980. 223 p.
13. **Philippova O.E., Hourdet D., Audebert R., Khokhlov A.R.** // Macromolecules. 1996. V. 29. N. 8. P. 2822-2830.
14. **Zakharova J.A., Otdel'nova M.V., Aliev I.I., Motyakin M.V., Wasserman A.M., Zezin A.B., Kabanov V.A.** // Colloid Journal. 2002. V. 64. N 2. P. 149-154.

Кафедра физической и коллоидной химии

УДК 547.794:544.18

А.С. Кузнецова, Е.А. Данилова, М.К. Исляйкин

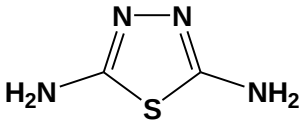
ОСОБЕННОСТИ СТРОЕНИЯ 3,5-ДИАМИНО-1,2,4-ТИАДИАЗОЛА ПО ДАННЫМ МЕТОДА DFT

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

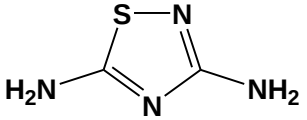
С использованием гибридного функционала B3LYP5 и корреляционно-согласованного базисного набора Даннинга cc-pVTZ в рамках теории функционала плотности (DFT/B3LYP5/cc-pVTZ) проведены квантово-химические расчеты 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазола, его стерео- и таутомерных форм, а также переходных состояний внутримолекулярных превращений. Показано, что данное соединение является структурно-нежестким.

Ключевые слова: *S,N*-замещенный гетероцикл, диаминотиадиазол, 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазол, таутомерия, переходное состояние, активационный барьер, теория функционала плотности

В последнее время пятичленные гетероциклы, содержащие атомы азота и серы, активно используются в качестве строительных блоков для молекулярного дизайна макрогетероциклических соединений (Мс) – структурных аналогов порфиринов и фталоцианинов [1, 2]. В частности, на основе 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола **1** получены Мс с увеличенной координационной полостью [3-10].



1



2

Его изомер – 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазол **2** – обладает широким спектром биологической активности, наиболее выраженной из которых является антигипоксическая активность [11].

3,5-Диамино-1,2,4-тиадиазол получают окислительной конденсацией 2-имино-4-тиобиурета, механизм которой рассмотрен в работе [12].

В отличие от **1**, 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазол представляет собой низко симметричное соединение, что предполагает различие в реакционной способности аминогрупп, находящихся в 3- и 5-положениях, а также циклических атомов азота. Было показано [13], что прямое алкилирование **2** приводит к 3-алкил-5-амино-2-имино-1,2,4-тиадиазолинам.

Соединение **2** было использовано в качестве исходного диамина в синтезе Мс [14,15]. Однако углубленные исследования, проведенные в последнее время, показали, что, в зависимости от условий синтеза, основными продуктами конденсации **2** с замещенными изоиндолинами могут быть как макрогетероциклические, так и ациклические соединения [13].

Присутствие в составе молекулы кратных связей C=N и сопряженных с ними аминогрупп делает возможным существование разнообразных

таутомерных форм. Однако особенности пространственного и электронного строения таутомеров **2**, а также процессы, связанные с внутримолекулярными переносами протонов, оставались практически не изученными, что затрудняло интерпретацию наблюдаемой реакционной способности.

В связи с этим, нами проведены квантовохимические расчеты возможных пространственных и таутомерных форм 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазола, а также переходных состояний, отвечающих внутримолекулярным превращениям с участием протонов, и приведена оценка вкладов этих составляющих в структурную нежесткость молекулы.

Расчеты выполнялись методом DFT с использованием гибридного функционала B3LYP5 и корреляционно-согласованного базисного набора Даннинга cc-pVTZ (программный комплекс PC GAMESS [16]) с полной оптимизацией геометрических параметров без наложения ограничений по симметрии. Найденные критические точки (минимумы и седловые точки) поверхности потенциальной энергии (ППЭ) проверялись на соответствие стационарным условиям [17,18]. Все переходные состояния имеют седловую точку первого порядка: гессиан вторых производных содержит одну отрицательную моду. Спуск по этой координате реакции в прямом и обратном направлениях, выполненный с помощью процедуры IRC, приводит к начальным и конечным для данного превращения структурам. Подготовка данных для расчета и обработка результатов осуществлялись с использованием программы ChemCraft [19].

В виду того, что атомы азота первичных аминогрупп содержат неподеленные пары электронов, атомы водорода оказываются выведенными из плоскости молекулы. Это предполагает существование двух пространственных изомеров: *транс*- **2a** и *цис*- **2b**, различающихся взаимной ориентацией атомов водорода (табл.1). Модели оптимизированных конфигураций **2a,b** приведены на рис. 1.

Как следует из данных, приведенных на рис. 1, геометрические характеристики обеих конфигураций практически полностью совпадают, за исключением взаимной ориентации атомов водорода. С помощью программы Mercury [20] было показано, что 1,2,4-тиадиазольные циклы в **2a,b** имеют плоскостное строение: максимальные отклонения атомов, составляющих гетероцикл, от плоскости не превышают 0.003 Å и 0.007 Å для **2a** и **2b** соответственно. В молекуле **2a** атомы азота аминогрупп N(3) и N(4) расположены на расстоянии 0.052 и 0.061 Å под и над плоскостью кольца соответственно. Для изомеров **2a,b** длина связей C(1)-N(3) существенно больше связей C(2)-N(4). Угол между этими связями для **2a** и **2b** практически одинаков и меньше на 24.5º, чем в симметричном 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазоле [12]. Данное обстоятельство является решающим при формировании макрогетероциклических систем: в случае соединения **1** наиболее предпочтительным является образование шестизвенных макрогетероциклических соединений ABABAB, тогда как для **2** наиболее характерны четырехзвенные макроциклы ABAB.

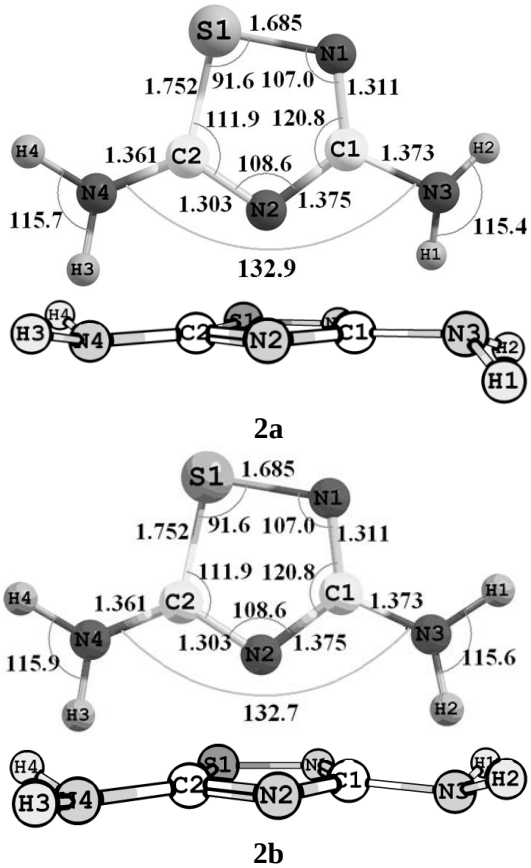


Рис. 1. Длины связей (Å) и валентные углы (º) в молекулах **2a**, **2b**

Fig. 1. Bond lengths (Å) and valence angles (º) in **2a**, **2b** molecules

Рассчитанные геометрические характеристики находятся в согласии с данными РСА 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазола [21].

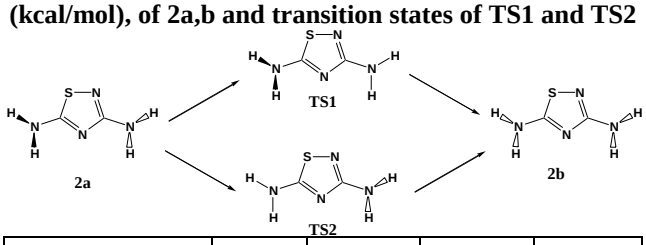
Анализ заселенностей по Малликену показал, что заряды на атомах азота первичных аминогрупп в **2a** (– 0.238 и – 0.231 *ед.зар.*) и **2b** (– 0.237 и – 0.230 *ед.зар.*) близки по значению и практически совпадают с соответствующими величинами в симметричном 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазоле **1** (– 0.236 *ед.зар.*). Величины зарядов на атомах углерода C(1) в **2a** (0.208 *ед.зар.*) и **1** (0.011 *ед.зар.*) существенно различаются, из чего следует, что связь C(1)-N(3) в **2a** более полярна, чем соответствующая связь в **1**.

В связи с тем, что аминогруппы в молекуле **2** химически неэквивалентны, нами была рассмотрена инверсия обеих аминогрупп (табл. 1).

Таблица 1

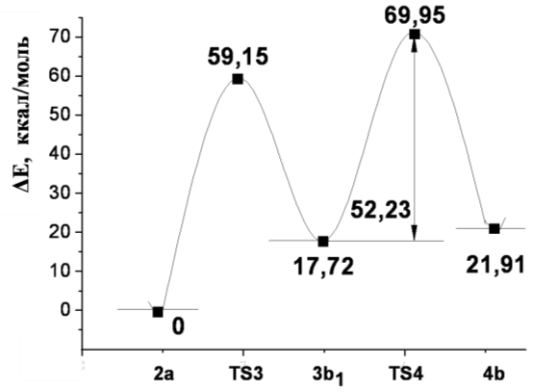
Вычисленные значения относительной энергии ΔE (ккал/моль) 2a,b и переходных состояний TS1 и TS2

***Table 1.* Calculated values of relative energy, ΔE (kcal/mol), of 2a,b and transition states of TS1 and TS2**

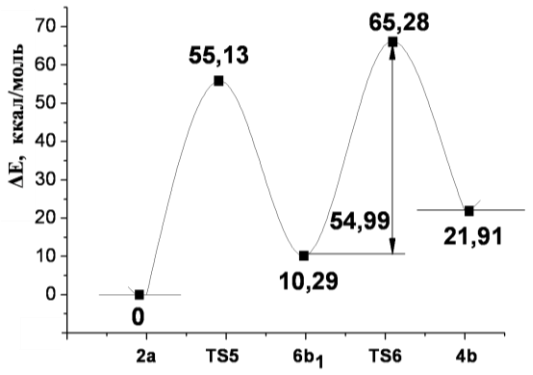


Название	2a	TS1	TS2	2b
ΔE, ккал·моль$^{-1}$	0	0.56	0.26	0.0502

Как следует из данных, приведенных в табл.1, стереоизомеры **2a,b** разделены низкими активационными барьерами, высота которых не превышает 0.6 ккал/моль. Таким образом, при комнатной температуре **2** существует в виде равновесной смеси **2a↔2b** с преимущественным содержанием **2a**.



а

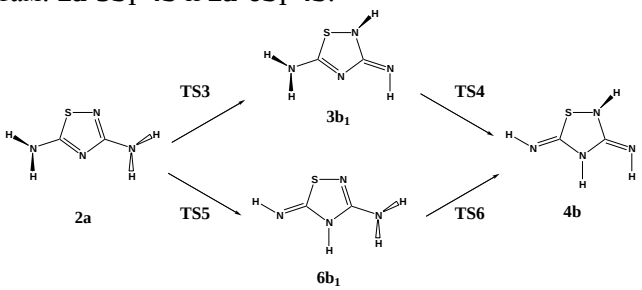


б

Рис. 2. Энергетический профиль таутомерных превращений: а - **2a**=>**TS3** => **3b$_1$** =>**TS4** => **4b** и б - **2a**=>**TS5** => **6b$_1$** =>**TS6** => **4b**

Fig. 2. Energy profile of tautomeric transformations: a - **2a**=>**TS3** => **3b$_1$** =>**TS4** => **4b** and б - **2a** =>**TS5**=> **6b$_1$** =>**TS6** => **4b**

Внутримолекулярные переносы протонов, сопровождающие таутомерные превращения диаминной формы **2a** в соответствующую дииминную **4b**, могут осуществляться по двум маршрутам: **2a-3b$_1$-4b** и **2a-6b$_1$-4b**.



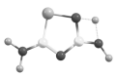
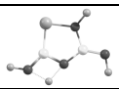
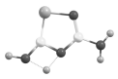
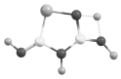
Энергетические профили этих переходов приведены на рис. 2а, б.

Как следует из данных, приведенных на рис. 2 и в табл. 2, энергетически более выгодным является маршрут, в котором на первом этапе участвует аминогруппа при C(2) **2a-6b$_1$-4b**: первый и второй активационные барьеры (55.13 и 65.28 ккал/моль) меньше активационных барьеров в варианте **2a-3b$_1$-4b** (59.15 и 69.95 ккал/моль) соответственно. Также следует учесть, что в обоих случаях стадией, которая лимитирует данную последовательность, является превращение аминоиминных форм **3b$_1$** или **6b$_1$** в дииминную **4b**.

Таблица. 2

Вид переходных состояний и вычисленные значения барьеров $E_{акт}$ (ккал/моль) внутримолекулярного переноса протона 2a

***Table 2.* View of transition states and calculated values of activation barriers, E_{act} (kcal/mol), of proton transfer in 2a**

Название	TS3	TS4	TS5	TS6
TS				
$E_{акт}$, ккал·моль$^{-1}$	59.15	69.95	55.13	65.28

Молекулярные диаграммы оптимизированных конфигураций **6b$_1$**, **TS6** и **4b** приведены на рис. 3.

В исходной молекуле **6b$_1$** атом водорода H(1) отдален от азота на 1,009 Å. Расстояния C(1)-N(3) и C(1)-N(1) составляют 1,381 Å и 1,288 Å соответственно. Угол N(3)-C(1)-N(1) составляет 123º и близок к таковому для sp^2-гибридного состояния атома углерода. В переходном состоянии **TS6** этот угол N(3)-C(1)-N(1) уменьшается до 107º. В таутомере **4b** данный угол увеличивается и становится равным 121º. Длина связи C(1)-N(3) приближается к величине двойной связи и равна 1,274 Å. В переходном состоянии мигрирующий протон H(1)

находится в поле двух атомов азота N(1) и N(3). Расстояния N(1)-H(1) и H(1)-N(3), соответственно, равны 1,300 и 1,433 Å.

Значения активационных барьеров, вычисленных для данных таутомерных превращений, согласуются с расчетными данными для таутомерии сходных соединений. Так в работе [17] величина активационного барьера, найденная с применением базиса 4-31G, для аминоиминной таутомерии формамидина приводится равной 59.3 ккал·моль$^{-1}$.

В случае аминоиминных и дииминных форм инверсия атомов водорода иминогрупп также вносит вклад в структурную нежесткость молекул. Результаты расчетов изомеров, отличающихся ориентацией атомов водорода иминогрупп, приведены в табл. 3.

Таутомерные превращения в молекуле 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазола связаны с переносом одного или двух протонов аминогрупп на гетероцикл. При этом происходит изменение степени гибридизации атомов азота гетероцикла с sp2 на sp3, что проявляется в искажении плоскостности молекулы. Причем, наибольшее отклонение от средней плоскости цикла отмечается у атома N(1) аминоиминных и дииминной форм, в которых атом водорода локализован при N(1). Так, для конфигурации 3b1 данное отклонение составило 0.073 Å, а в случае **4b** – 0.077 Å. В конфигурации **6b$_1$** эта величина наименьшая (0.007 Å), т.к. атом азота N(1) не участвует в таутомерных превращениях. Следует также отметить, что в данном ряду менее выражено нарушение плоскостности цикла в аминоиминной конфигурации **6b$_1$**.

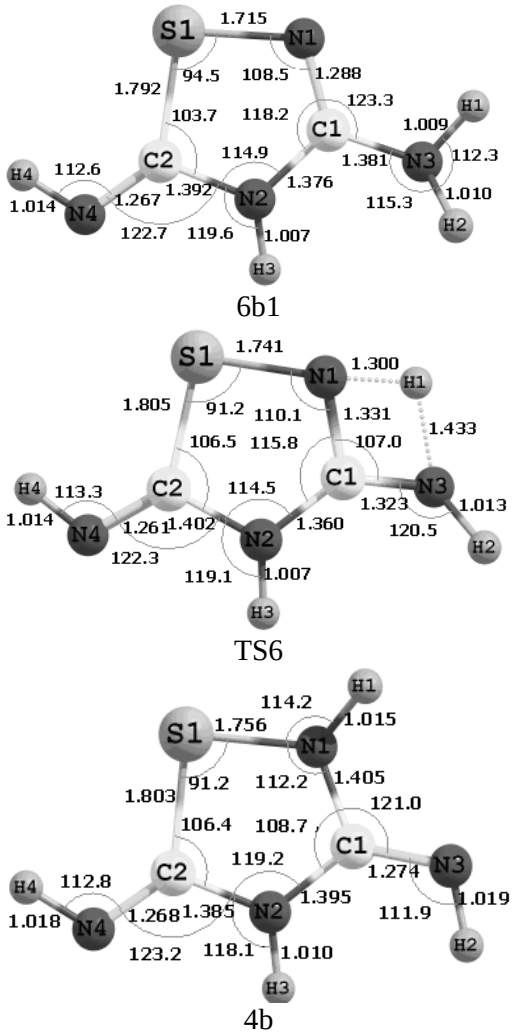


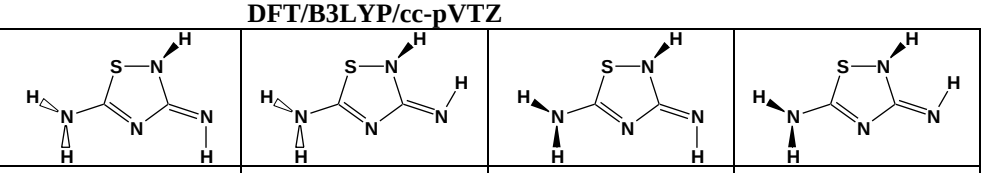
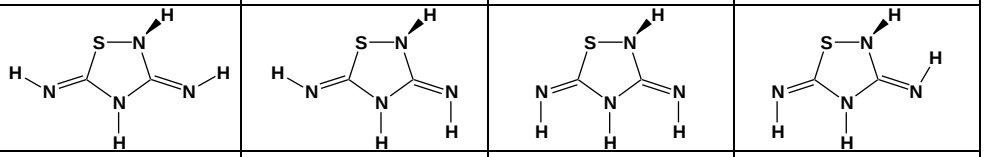
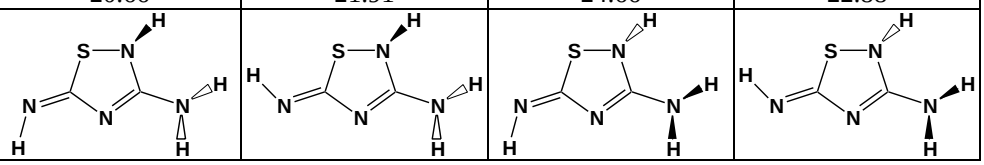
Рис. 3. Молекулярные диаграммы оптимизированных конфигураций **6b1**, **TS6** и **4b**

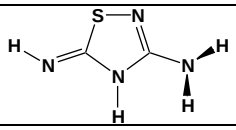
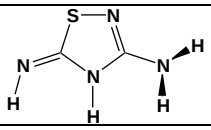
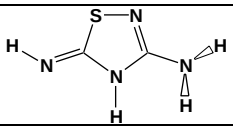
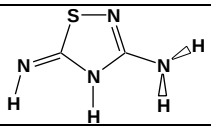
Fig. 3. Molecular diagrams of optimized configurations of **6b1**, **TS6** and **4b**

Таблица 3

Вычисленные значения относительной энергии ΔE (ккал·моль$^{-1}$) аминоиминных и дииминных форм 2, оптимизированных методом DFT/B3LYP/cc-pVTZ

***Table 3.* Relative energies, ΔE (kcal·mol^{-1}), of aminoimino- and diiminotautomers of 2, optimized by DFT/B3LYP/cc-pVTZ**

Аминоиминная форма **3**				
	3a$_1$	**3a$_2$**	**3b$_1$**	**3b$_2$**
ΔE*, ккал·моль$^{-1}$	17.62	20.41	17.72	20.46
Дииминная форма **4**				
	4a	**4b**	**4c**	**4d**
ΔE, ккал·моль$^{-1}$	20.66	21.91	24.66	22.88
Аминоиминная форма **5**				

	5a$_1$	**5a$_2$**	**5b$_1$**	**5b$_2$**
ΔE, ккал·моль$^{-1}$	15.29	16.94	15.29	16.94
Аминоиминная форма **6**				
	6a$_1$	**6a$_2$**	**6b$_1$**	**6b$_2$**
ΔE, ккал·моль$^{-1}$	10.29	13.93	10.29	13.94

Примечание: *Значения энергии ΔE рассчитаны относительно конфигурации **2a**
Note; * Energy values, ΔE, were calculated relatively **2a** configuration

Таблица. 4

Вид переходных состояний и вычисленные значения барьеров $E_{акт}$ (ккал·моль$^{-1}$) инверсии атомов водорода иминогрупп

***Table 4.* View of transition states and calculated values of activation barriers, E_{act} (kcal·mol^{-1}), of H-atoms inversion in iminogroups**

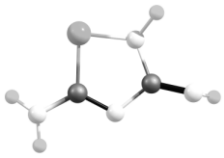
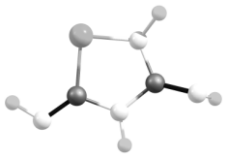
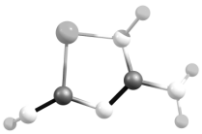
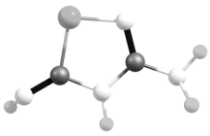
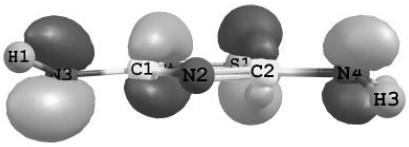
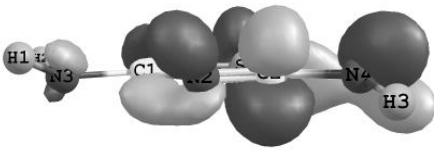
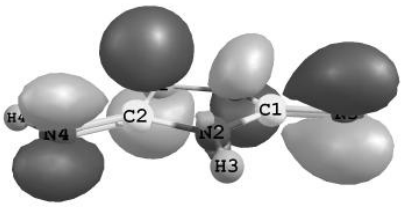
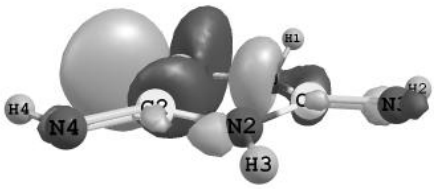
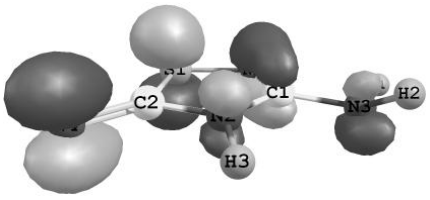
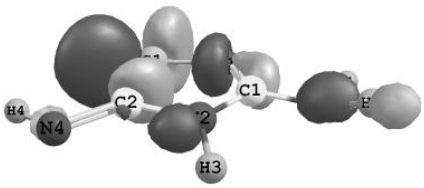
Переход	**3a$_1$ => 3a$_2$**	**4a => 4b**	**5a$_1$ => 5a$_2$**	**6a$_1$ => 6a$_2$**
TS				
$E_{акт}$, ккал·моль$^{-1}$	22.33	17.61	20.63	20.54

Таблица 5

Вид ВЗМО и НСМО молекул 2a, 4a и 6a$_1$

***Table 5.* View of HOMO and LUMO of molecules of 2a, 4a and 6a$_1$**

	ВЗМО*	НСМО*
Обозначение	2a	
Вид граничных МО		
Энергия МО, *эВ*	-5.75	-0.21
ΔE, *эВ*	5.54	
Обозначение	4a	
Вид граничных МО		
Энергия МО, *эВ*	-6.38	-1.23
ΔE, *эВ*	5.15	
Обозначение	6a$_1$	
Вид граничных МО		
Энергия МО, *эВ*	-5.74	-0.31
ΔE, *эВ*	5.43	

Примечание: * Для структур **2a, 4a** и **6a$_1$** ВЗМО соответствует ψ_{30}, а НСМО ψ_{31}
Nore:* For structures of **2a, 4a** and **6a$_1$** the HOMO corresponds to ψ_{30} and for LUMO corresponds to ψ_{31}

Методами квантовой химии была изучена инверсия атомов водорода иминогрупп (табл. 4).

Показано, что значения полученных активационных барьеров составляют величины порядка 20 ккал·моль$^{-1}$, что находится в соответствии с литературными данными для подобных превращений [13].

Вид волновых функций граничных молекулярных орбиталей диаминной, аминоиминной и дииминной конфигураций представлен в табл. 5. Как следует из данных табл. 5, для всех конфигураций ВЗМО являются орбиталями π-типа.

Таким образом, на основании изучения инверсии амино- и иминогрупп, а также таутомерных превращений установлено, что все три вида таутомерии вносят вклад в структурную нежесткость 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазола, причем таутомерные превращения, которые сопровождаются наибольшими структурными изменениями, протекают с преодолением наибольших энергетических барьеров.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 12-03-00364-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Sessler J.L., Weghorn S.J.** Expanded, Contracted and Isomeric Porphyrins. New York. Pergamon. 1997. 520 p.
2. **Rodríguez-Morgade M. S., Cabezón B., Esperanza S., Torres T.** // Chem. Eur. J. 2001. V. 7. N 11. P. 2407-2413.
3. **Islyaikin M.K., Danilova E.A., Yagodarova L.D., Rodríguez-Morgade M. S., Cabezón B., Torres T.** // Org. Lett. 2001. V. 3. N 14. P. 2153 – 2156.
4. **Kobayashi N., Inagaki S., Nemykin V.N., Nonomura T.** // Angew. Chem. Int. Ed. 2001. V. 40. N 14. P. 2710-2712.
5. **Bumbina N.V., Danilova E.A., Sharunov V.S., Filimonov S.I., Abramov I.G., Islyaikin M.K.** // Mendeleev Commun. 2008. V. 18. N 5. P. 289-290.
6. **Danilova E.A., Melenchuk T.V., Trukhina O.N., Zakharov A.V., Islyaikin M.K.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 33-37.
7. **Eckert A.K., Trukhina O.N., Rodriguez-Morgade M.S., Danilova E.A., Islyaikin M.K., Torres T.** // Mendeleev Commun. 2010. V. 20. N 4. P. 192–194.
8. **Trukhina O.N., Rodriguez-Morgade M.S., Wolfrum S., Caballero E., Snejko N., Danilova E.A., Gutiérrez-Puebla E., Islyaikin M.K., Guldi D.M., Torres T.** // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. N 37. P. 12991–12999.
9. **Trukhina O.N., Zhabanov Yu.A., Krasnov A.V., Danilova E.A., Islyaikin M.K.** //J. Porphyrins Phthalocyanines. 2011. V. 15. P. 1287–1291.
10. **Danilova E.A., Bumbina N.V., Islyaikin M.K.** // Macroheterocycles. 2011. V. 4. N 1. P. 47-49.
11. **Крапивин С.В., Малышев А.Ю., Харитонов А.В., Ермишина О.С., Шубин С.Н., Лукьянова Л.Д.** // Вестн. РАМН. 2002. № 8. С. 32-37.
Krapivin S.V., Malyshev A.Y., Kharitonov A.V., Ermishina O.S., Shubin S.N., Luk'yanova L.D. // Vestnik RAMN. 2002. N 8. P. 32-37 (in Russian).
12. **Danilova E.A., Melenchuk T.V., Trukhina O.N., Islyaikin M.K.** // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 68-81.
13. **Данилова Е.А.** Синтез, особенности строения и свойства замещенных тиадиазолов и азолсодержащих макрогетероциклических соединений различного строения. Дис. … д.х.н. Иваново. ИГХТУ. 2011. 352 с.;
Danilova E.A. Synthesis, structural particularities and properties of substituted thiadiazoles and azolecontaining macroheterocyclic compounds of different composition. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 2011. 352 p. (in Russian).
14. **Березина Г.Р., Колесников Н.А., Смирнов Р.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т. 29. Вып. 9. С. 1 – 4;
Berezina G.R., Kolesnikov N.A., Smirnov R.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1986. V. 29. N 9. P. 1–4 (in Russian).
15. **Melenchuk T.V., Danilova E.A., Islyaikin M.K.** // Russian Journal of General Chemistry. 2010. V. 80. N 7. P. 1369–1372.
16. http://classic.chem.msu.su/gran/gamess/index.html.
17. **Минкин В.И., Симкин Б.Я., Миняев Р.М.** Квантовая химия органических соединений. Механизмы реакций. М.: Химия. 1986. 248 с.;
Minkin V.I., Simkin B.Ya., Minyaev R.M. Quantum chemistry of organic compounds. Reaction mechanisms. M.: Khimiya. 1986. 248 p. (in Russian).
18. **Цирельсон В.Г.** Квантовая химия. Молекулы, молекулярные системы и твердые тела. М.:БИНОМ. Лаборатория знаний. 2010. 496 с.;
Tsirelson V.G. Quantum Chemistry. Molecule, the molecular systems and solids. M.: BINOM. 2010. 496 p. (in Russian).
19. http://www.chemcraftprog.com.
20. http://www.ccdc.cam.ac.uk/products/mercury.com.
21. **Hołyn´ska M., Kubiak M.** // Acta Crystallographica Section. 2008. P. 609-612.

НИИ Химии макрогетероциклических соединений,
кафедра технологии тонкого органического синтеза

УДК 537.525+539.19

Д.А. Шутов, Е.С. Бобкова, В.В. Рыбкин

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОЙ ДЕСТРУКЦИИ АНИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ СУЛЬФОНОЛА И ЛАУРИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОНТАКТНОГО ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА В ВОЗДУХЕ

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

В работе исследовалась кинетика плазмохимической деструкции и образования продуктов в водных растворах анионных поверхностно-активных веществ (ПАВ) – сульфонола и лаурилсульфата натрия – под действием плазмы разряда постоянного тока атмосферного давления в атмосфере воздуха. Установлены закономерности деструкции ПАВ в диапазоне времен обработки 30-600 с, токов разряда 20-100 мА, исходных концентраций раствора $5\cdot10^{-3}$-10 г/л. Для концентрации $5\cdot10^{-3}$ г/л при фиксированных значениях тока разряда установлены кинетические закономерности образования пероксида водорода, сульфат-, нитрат- и нитрит-ионов, формальдегида в растворе.

Ключевые слова: плазма, жидкий катод, сульфонол, лаурилсульфат натрия, кинетика деструкции, образование продуктов

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день известно достаточно большое количество работ, в которых авторы используют плазменно-растворные системы различной конструкции для удаления органических загрязнений из их водных растворов. Наиболее популярным инструментом у исследователей является диэлектрический барьерный разряд (ДБР), кроме того есть работы, в которых изучалась деструкция органики под действием диафрагменного разряда, стримерного коронного и тлеющего разрядов [1-7]. На наш взгляд, наиболее подробно информация такого рода систематизирована в обзорной статье [8].

Известны работы, в которых исследовались процессы разрушения синтетических анионактивных поверхностно-активных веществ (АПАВ), таких как лаурилсульфат натрия [9,10] и сульфонол [11,12]. Интерес к деструкции указанных соединений обусловлен тем, что сульфонол, широко использующийся в нефтехимической промышленности и лаурилсульфат натрия, применяющийся в промышленности как сильное чистящее и смачивающее средство, являются типичными “антропогенными” загрязнителями сточных вод В указанных выше работах деструкция водных растворов АПАВ проводилась под действием диэлектрического барьерного разряда в атмосфере кислорода. Однако ДБР система является не самой простой в конструкции, существуют сложности в определении электрофизических параметров ДБР.

С точки зрения простоты реализации, для проведения процессов деструкции органических загрязнений целесообразно попытаться использовать, ставшую уже классической, конструкцию плазменно-растворной системы, в которой тлеющий разряд постоянного тока горит между металлическим анодом и жидким катодом, расположенным над поверхностью раствора. Известны работы, в которых исследовалась кинетика деструкции сульфонола и образования продуктов его деструкции под действием указанного типа разряда [13-15]. Мы полагаем, что представляет интерес сравнить результаты, полученные для деструкции сульфонола и образования продуктов его разложения, с аналогичными для лаурилсульфата натрия. Оба вещества являются анионактивными ПАВ, схожи по химическому строению. Однако молекула лаурилсульфата натрия, в отличие от молекулы сульфонола, не содержит в себе ароматическое кольцо, что, возможно, приведет к некоторым различиям в кинетике их плазмохимической деструкции.

Таким образом, целью работы было сравнительное исследование закономерностей деструкции АПАВ в диапазоне времен обработки 30-600 с, токов разряда 20-100 мА, исходных концентраций раствора $5\cdot10^{-3}$-10 г/л.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема используемой экспериментальной установки (рабочей камеры), показана, например, в работе [14]. Эксперименты проводились в диапазоне токов разряда 20-100 мА, в воздухе, при давлении 1 атм в диапазоне времен обработки 30-600 с. В качестве жидкого катода использовали водные растворы додецилбензолсульфонат натрия

$C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$ (сульфонола) и додецилсульфата натрия (лаурилсульфата натрия) $C_{12}H_{25}SO_4Na$ в диапазоне концентраций (5-250)·10^{-3} г/л. Объем раствора составлял 80 мл. Расстояние между электродом и поверхностью раствора d составляло 5·10^{-3} м. Ячейка была открытой и количественно состав газа в разряде не контролировали.

Метод измерения массовой концентрации АПАВ основан на экстракции из пробы воды хлороформом его ионных пар с красителем акридиновый желтый и определении концентрации вещества по интенсивности флуоресценции полученного экстракта, регистрируемой флуориметром [16]. В качестве флуориметра использовался анализатор жидкости «Флюорат – 02». Определение концентрации H_2O_2 проводилось перманганатным методом в соответствии с [17]. Методика измерения массовой концентрации формальдегида основана на проведении реакции образования люминесцентного соединения при взаимодействии формальдегида с 1,3-циклогександионом в присутствии ионов аммония и описана в [18]. Определение концентрации сульфат-ионов основано на реакции их с хлоридом бария. Метод определения нитрат-ионов основан на реакции нитратов с салициловым натрием в присутствии серной кислоты с образованием соли нитросалициловой кислоты, окрашенной в желтый цвет. Определение концентраций сульфат- и нитрат- ионов проводилось фотометрически с использование спектрофотометра СФ-56 (Россия) в 10 мм кюветах на длине волны 400 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рисунке 1 приведены кинетические зависимости плазмохимической деструкции ПАВ. Для обоих исследуемых веществ изменение концентрации во времени описывается кинетическим законом первого порядка $C = C_0 \exp(-K \times t)$. Для ЛСН эффективная константа скорости деструкции равна (5.26±0.73)·10^{-3} c^{-1}, и для сульфонола K =(4.78±0.75)·10^{-3} c^{-1} (в обоих случаях коэффициент парной корреляции 0.98). Можно сказать, что в пределах воспроизводимости результатов измерений кинетика разложения обоих ПАВ одинакова. Степень разложения лаурилсульфата и сульфонола достигает величины ~93 % при времени обработки 10 минут. Следует отметить один немаловажный момент касательно того, что следует понимать под деструкцией ПАВ, применительно к используемой в работе методике определения их концентрации в соответствии с [16]. Метод основан на экстракции из пробы ионных пар ПАВ. То есть, фактически, “нейтрализация” аниона SO_3^-, даже без разрушения углеводородной части вещества, приведет к видимому уменьшению его концентрации. Ранее для сульфонола нами был предложен механизм его деструкции, инициирующей стадией которой является нейтрализация аниона под действием положительных ионов M^+, бомбардирующих катод по схеме [15]:

$$C_{18}H_{29}SO_3Na \rightarrow C_{18}H_{29}SO_3^- + Na^+; \quad (1)$$

$$C_{18}H_{29}SO_3^- + M^+ \rightarrow C_{18}H_{29}SO_3^{\bullet} + M; \quad (2)$$

$$C_{18}H_{29}SO_3^{\bullet} \rightarrow C1_8H2_9^{\bullet} + SO_3; \quad (3)$$

Концентрации исследуемых веществ, в том числе и молярные, близки между собой. Учитывая, что параметры разряда при обработке как сульфонола, так и ЛСН в нашем случае одинаковы и, в силу вышесказанного, влияние продуктов переноса из раствора на них должно быть схожим, определяемые этими параметрами потоки активных частиц на поверхность раствора должны быть близки в обоих случаях. Следовательно, одинаковость в наблюдаемой кинетике деструкции можно объяснить схожими механизмами инициирования этого разложения, когда скорость процесса фактически не зависит от наличия или скорости генерации активных частиц в объеме раствора, а определяется процессами, протекающими на поверхности раствора под действием потока активных частиц плазмы. То есть для лаурилсульфата натрия можно записать:

$$C_{12}H_{25}OSO_3Na \rightarrow C_{12}H_{25}OSO_3^- + Na^+; \quad (4)$$

$$C_{12}H_{25}OSO_3^- + M^+ \rightarrow C_{12}H_{25}OSO_3^{\bullet} + M; \quad (5)$$

$$C_{12}H_{25}OSO_3^{\bullet} \rightarrow C_{12}H_{25}O^{\bullet} + SO_3\ (C_{12}H_{25}^{\bullet} + SO_4^{2-}); \quad (6)$$

Образовавшиеся под действием процессов 1-6 фрагменты углеводородных цепочек в объеме раствора взаимодействуют с радикалами $HO^{\bullet}$, $H^{\bullet}$, $O^{\bullet}$, $HO_2^{\bullet}$ с образованием алкильных радикалов [11]. Наличие радикалов $HO^{\bullet}$ подтверждается образованием пероксида водорода. Кинетические закономерности образования пероксида водорода в растворе под действием разряда приведены на рисунке 1. Значение концентрации H_2O_2, также как и концентрации самих ПАВ, близки между собой, и характер их изменения во времени схож. То есть логично предположить, что концентрации активных частиц в объеме раствора, ответственные за деструкцию углеводородных фрагментов, и в случае сульфонола, и в случае ЛСН должны быть близки. Можно отметить также, что концентрация перекиси в растворах сульфонола систематически слегка выше, чем для случая ЛСН. Известная ранее из литературы и приведенная в работе [15] схема реакций, описывающая кинетику накопления пероксида водорода, содержит 11 реакций, при этом образование перекиси есть результат взаимодействия радикалов OH, HO_2 и возбужденных молекул воды, а гибель обусловлена процессами с участием вышеуказанных радика-

лов. При этом инициирование всех процессов происходит вследствие реакций образования первичных ОН-радикалов, скорости которых определяются, в основном, внешними параметрами разряда. То есть скорость образования пероксида водорода в приповерхностном слое должна быть близка для обоих исследуемых веществ. Небольшое различие в наблюдаемых концентрациях пероксида водорода в случае сульфонола и в случае ЛСН может объясняться различием в механизмах и/или скоростях процессов, протекающих в растворе между активными частицами жидкой фазы и осколками углеводородных цепочек молекул ПАВ.

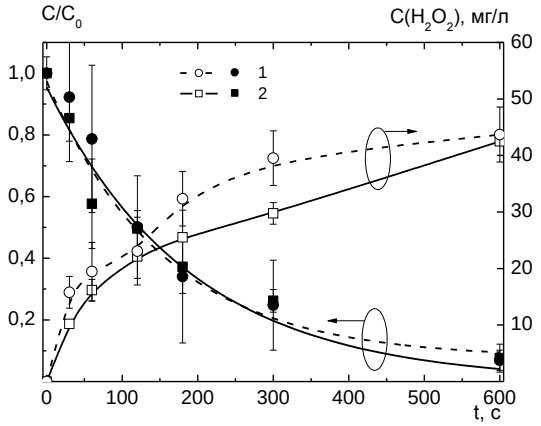


Рис. 1. Кинетика деструкции ПАВ и образования пероксида водорода в растворах сульфонола (1) и лаурилсульфата натрия (2). I_p=40 мА, C_0= 6 мг/л

Fig. 1. Kinetics of the surfactants destruction and hydrogen peroxide formation in solutions of sulfonol (1) and sodium lauryl sulfate (2). I=40 mA, C_0= 6 mg/L

На рис. 2 представлены кинетические кривые изменения спектрофотометрически измеренной концентрации сульфат- и нитрат-ионов в растворе. Отметим, что концентрация нитрат-ионов, очевидно, присутствующих в составе азотной кислоты, образующейся в результате растворения в растворе молекул оксида азота (IV) NO_2, образующихся в плазме и бомбардирующих жидкий катод по реакции

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2, \qquad (7)$$

в случае деструкции сульфонола выше, чем в случае разрушения ЛСН. Однако это различие не составляет порядка величины.

Следует обратить внимание на поведение концентрации сульфат-ионов. Ранее в работе [15] мы предположили, что в случае растворов сульфонола образование сульфат-ионов протекает в ходе взаимодействия отщепленных от молекулы сульфонола SO_3 радикалов с молекулами воды с образованием серной кислоты. И, именно, серная кислота реагирует с хлоридом бария, как предусмотрено используемой нами методикой определения SO_4^{2-}. Однако в случае ЛСН оказалось, что

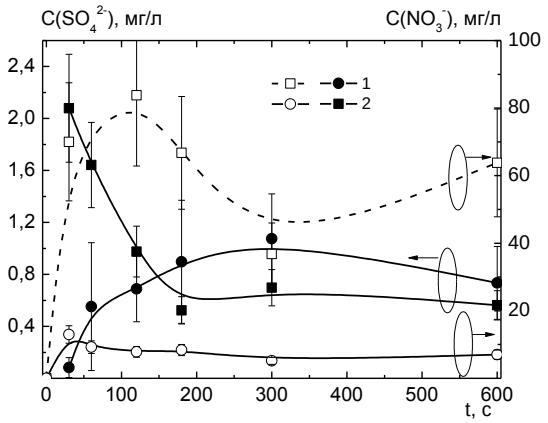


Рис. 2. Суммарная кинетика образования сульфат- и нитрат-ионов в растворах сульфонола (1) и лаурилсульфата натрия (2) по данным спектрофотометрии. I_p=40 мА, C_0= 6 мг/л

Fig. 2. Total kinetics of the sulfate and nitrate ions formation in solutions of sulfonol (1) and sodium lauryl sulfate (2) by spectrophotometry. I=40 mA, C_0= 6 mg/L

даже необработанный в разряде раствор ЛСН дает осадок в присутствии хлорида бария, то есть методика определения сульфат-ионов, использованная нами ранее для определения их концентрации в растворах сульфонола, оказывается ограниченно применимой. При этом баланс по атомам серы в измеренной концентрации ионов и в расчетной для исходного раствора лаурилсульфата натрия выполняется. Полагая, что баланс по атомам серы выполняется и в процессе деструкции ЛСН можно предположить, что измеряемая концентрация серы (сульфат-ионов) есть ничто иное, как сумма атомов серы в неподвергнутых, на данный момент времени, деструкции молекулах лаурилсульфата натрия и серы в составе серной кислоты. На рисунке 3 приведена зависимость изменения концентрации сульфат-ионов, рассчитанная нами как разность между измеренной концентрацией и текущей концентрацией лаурилсульфата натрия. Сравнивая зависимости концентрации сульфат-ионов в составе серной кислоты в растворе сульфонола (рис. 2) и в растворе ЛСН (рис. 3) видно, что значения концентраций близки между собой. Также идентично, как качественно, так и количественно, ведет себя концентрация нитрит-ионов в растворе (рис. 3). Причем значения их концентрации существенно, на порядок величины, меньше, чем концентрация нитрат-ионов в растворе (в том числе и в пересчете в молярную концентрацию). Вероятно, нитрит-ионы есть продукт диссоциации азотистой кислоты, которая, также как и азотная кислота, образуется по реакции (7). Вероятно, азотистая кислота, в отличие от азотной, разрушается под действием такого сильного окислителя как пероксид водорода в соответствии с реакцией (8), с образованием кислоты азотной:

$$HNO_2 + H_2O_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O \qquad (8)$$

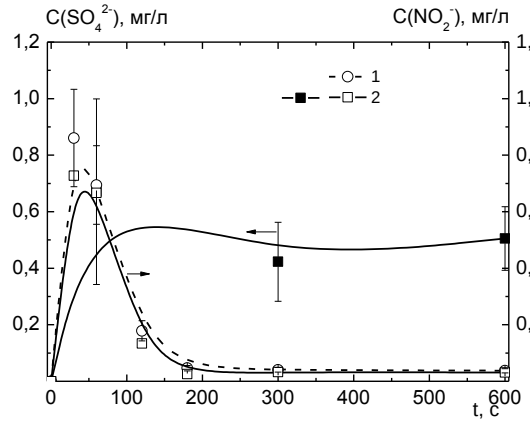


Рис. 3. Кинетика образования сульфат-ионов в составе серной кислоты при деструкции лаурилсульфата натрия (2) и нитрит-ионов в растворах сульфонола (1) и лаурилсульфата натрия (2). I_p=40 мА, C_0= 6 мг/л

Fig. 3. Kinetics of the sulfate ions in sulphuric acid at the sodium lauryl sulfate destruction (1) and nitrite ions formation in solutions of sulfonol (1) and sodium lauryl sulfate (2). I=40 mA, C_0= 6 mg/L

На рис. 4 приводятся значения показателя кислотности растворов в зависимости от времени их обработки. И для растворов сульфонола, и для растворов лаурилсульфата натрия эти значения убывают с ростом времени обработки и в пределах погрешности измерений можно говорить о том, что в обоих случаях они одинаковы. Оценка pH из измеренных значений концентрации нитрат-ионов (в предположении, что они присутствуют как часть полностью продиссоциированной азотной кислоты) дает значения pH, с точностью до 0,1 совпадающие с измеренными. То есть ни азотистая, ни серная, ни возможно образующиеся в процессе деструкции ПАВ органические кислоты не вносят существенного вклада в кислотность обработанного раствора.

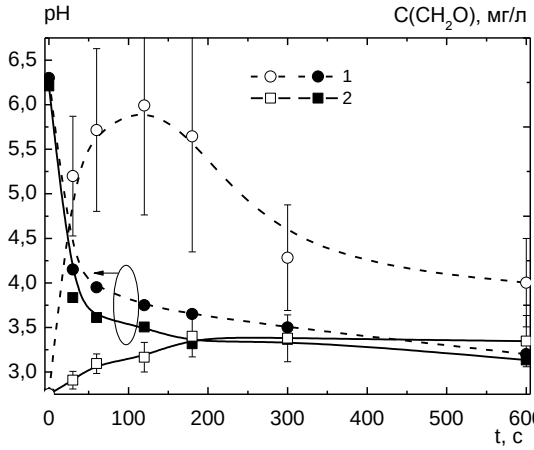


Рис. 4. Кинетика изменения показателя кислотности и образования формальдегида в растворах сульфонола (1) и лаурилсульфата натрия (2). I_p=40 мА, C_0= 6 мг/л

Fig. 4. Kinetics of the pH change and formaldehyde formation in solutions of sulfonol (1) and sodium lauryl sulfate (2). I=40 mA, C_0= 6 mg/L

Также на рис. 4 показаны кинетические зависимости концентрации формальдегида в обработанных растворах. Если в случае с сульфонолом зависимость концентрации от времени носит экстремальный характер, что позволяет, в частности, сделать предположение о том, что формальдегид является промежуточным продуктом реакции, то в случае с ЛСН ярковыраженный экстремум отсутствует. Кроме того, концентрация формальдегида в растворе ЛСН примерно в 2 раза ниже, чем в растворе сульфонола. Данный факт является достаточно любопытным. Полагая, что источником формальдегида являются углеводородные цепочки, образующиеся после первичного отрыва SO_x^y радикалов, и процесс образования формальдегида протекает по схожим механизмам в силу схожести в случаях обоих ПАВ как строения этих углеводородных фрагментов, так и близости концентраций основного источника активных частиц в объеме раствора – пероксида водорода, логично было бы ожидать и близость в концентрациях образующегося CH_2O. Но, поскольку этого не наблюдается, наиболее простым объяснением наблюдаемых различий может являться наличие в составе фрагмента молекулы сульфонола бензольного кольца, обладающего к тому же достаточно высокой реакционной активностью.

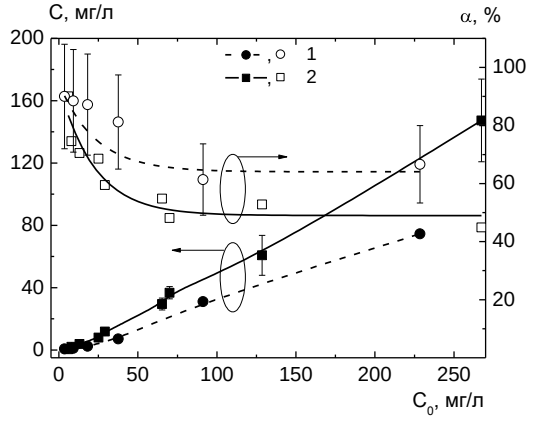


Рис. 5. Зависимость концентрации и степени разложения сульфонола (1) и лаурилсульфата натрия (2) от начальной концентрации раствора. I_p=40 мА, $t_{обр}$= 600 с

Fig. 5. The dependence of the concentration and destruction degree of sulfonol (1) and sodium lauryl sulfate (2) on the initial solution concentration. I=40 mA, $t_{treatment}$= 600 s

Зависимость степени разложения ПАВ и их содержания от исходной коцентрации в растворе приведены на рис. 5. Обращает на себя внимание то, что для обоих ПАВ при малом значении исходной концентрации (до 30 мг/л или ~10^{-4} моль/л) в пределах воспроизводимости результатов измерений указанные величины не зависят от нее. Увеличение концентрации исходного раство-

ра выявляет близкий к линейной зависимости рост содержания неразложившегося ПАВ. Аналогично ведет себя и степень разложения, при этом степени деструкции сульфонола при фиксированных исходных концентрациях раствора систематически выше. Полагая, что процесс деструкции молекулы ПАВ, как уже сказано ранее, протекает, в основном, на поверхности, наблюдаемые различия можно объяснить различными поверхностными концентрациями ПАВ, при одинаковой объемной равновесной концентрации, в силу различия в длине и строении отрицательно заряженных длинноцепочечных органических ионов между сульфонолом и ЛСН.

На рис. 6 показана зависимость степени разложения ПАВ от тока разряда (фактически, мощности, вкладываемой в разряд) при малой начальной концентрации раствора. Можно сказать, что в данном случае природа растворенного ПАВ не влияет на степень его деструкции при фиксированном токе разряда. Уже при величине тока 60 мА наблюдается фактическое насыщение по степени деструкции обоих ПАВ. Кстати, отсутствие различия между степенями разложения сульфонола и ЛСН при фиксированной вкладываемой в разряд мощности, и, вероятно одинаковых потоках активных частиц из плазмы на поверхность раствора, также свидетельствует в пользу гипотезы о том, что деструкция ПАВ, а точнее отщепление кислородсодержащего радикала от молекулы, происходит именно на поверхности раствора. Тогда как дальнейшее разрушение фрагментов веществ уже осуществляется в объеме раствора, где концентрация активных частиц уже определяется не только и не столько потоком из разряда, но и, в большей мере, балансом их образования и гибели в объеме раствора.

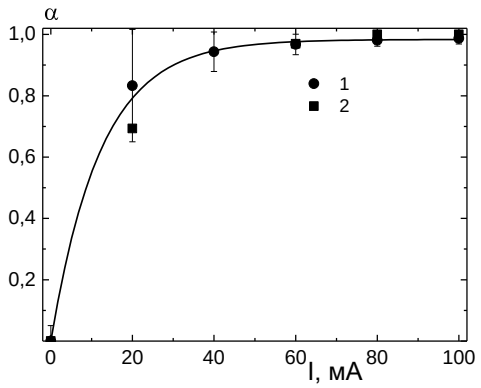


Рис. 6. Зависимость степени разложения сульфонола (1) и лаурилсульфата натрия (2) от тока разряда. C_0= 6 мг/л, $t_{обр}$= 600 с

Fig. 6. The dependence of the destruction degree of sulfonol (1) and sodium lauryl sulfate (2) on the discharge current. C_0= 6 mg/L, $t_{treatment}$= 600 s

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные в работе результаты позволили проанализировать закономерности плазмохимической деструкции изучаемых ПАВ – сульфонола и лаурилсульфата натрия в их водных растворах под действием контактного тлеющего разряда в воздухе. Показано, что, несмотря на идентичность кинетики разложения, кинетические закономерности образования продуктов реакций для обоих ПАВ, в общем-то, носят различный как качественный, так и количественный характер. Проведенный анализ позволил сделать качественные предположения о возможных механизмах как деструкции исходных веществ, так и образования продуктов их разложения. Приведенные данные могут служить основой для численного моделирования кинетики разложения указанных поверхностно-активных веществ.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований №№ 14-02-31242 мол_а, 14-02-01113 А

ЛИТЕРАТУРА

1. **Bruggeman P., Liu J., Degroote J., Kong M. G., Vierendeels J., Leys C.** // J. Phys. D: Appl. Phys. 2008. V. 41. P. 215201.
2. **Janca S., Kuzmin A., Maximov A., Titova Yu., Czernichowski A.** // Plasma Chem. and Plasma Process. 1999. V. 19 P. 53.
3. **Njoyim E., Ghogomu P., Laminsi S., Nzali S., Doubla A., Brisset J-L.** // Ind. Eng. Chem. Res. 2009. V. 48 P. 9773.
4. **Grabowski L.R., Van Veldhuizen L.R., Pemen A.J.M., Rutgers W.R.** // Plasma Chem. Plasma Process. 2006. V. 26. P. 3.
5. **Sunka P., Babicky V., Clupek M., Lukes P., Simek M., Schmidt J., Cernak M.** // Plasma Sources Sci. Technol. 1999. V. 8. P. 258.
6. **Liu Y., Jiang X.** // Plasma Chem. Plasma Process. 2008. V. 28. P. 15.
7. **Bubnov A.G., Burova E.Yu., Grinevich V.I., Rybkin V.V., Kim J.-K., Choi H.-S.** // Plasma Chem. Plasma Process. 2007. V. 27. P. 177.
8. **Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Исакина А.А., Рыбкин В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 6. С. 3;
   Bobkova E.S., Grinevich V.I., Isakina A.A., Rybkin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 6. P. 3 (in Russian).
9. **Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Рыбкин В.В., Смолина Е.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 8. С. 115;
   Bobkova E.S., Grinevich V.I., Rybkin V.V., Smolina E.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 8. P. 115 (in Russian).
10. **Bobkova E.S., Grinevich V.I., Ivantsova N.A., Rybkin V.V.** // Plasma Chem. Plasma Process. 2012. V. 32. N 4. P. 703.
11. **Bobkova E.S., Grinevich V.I., Ivantsova N.A., Rybkin V.V.** // Plasma Chem. Plasma Process. 2012. V. 32. N 1. P. 97.
12. **Бобкова Е.С., Гриневич В.И., Иванцова Н.А., Исакина А.А., Квиткова Е.Ю., Рыбкин В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 4. С. 110;

Bobkova E.S., Grinevich V.I., Ivantsova N.A., Isakina A.A., Kvitkova E.Yu., Rybkin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 4. P. 110 (in Russian).
13. **Исакина А.А., Шутов Д.А., Коновалов А.С., Борисов А.В., Бобкова Е.С., Рыбкин В.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 35;
Isakina A.A., Shutov D.A., Konovalov A.S., Borisov A.V., Bobkova E.S., Rybkin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 11. P. 35 (in Russian).
14. **Шутов Д.А., Исакина А.А., Коновалов А.С., Бобкова Е.С.** // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 4. С. 323;
Shutov D.A., Isakina A.A., Konovalov A.S., Bobkova E.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 47. N 4. P. 323 (in Russian).
15. **Шутов Д.А., Исакина А.А., Коновалов А.С., Бобкова Е.С.** // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 5. С. 389;
Shutov D.A., Isakina A.A., Konovalov A.S., Bobkova E.S. // Khimiya Vysokikh Energiy. 2013. V. 47. N 5. P. 389 (in Russian).
16. ПНД Ф 14.1:2:4.158-2000. Методика выполнения измерений массовой концентрации анионактивных поверхностно-активных веществ в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». Москва. 2000;
PND F 14.1:2:4.158-2000. Method of measurements of mass concentration of anion-active surfactants in samples of natural. drinking and waste waters with fluorimetric method on liquid analyzer “Fluorat -02” . M.: 2000. (in Russian).
17. **Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н.** Методы исследования качества воды водоемов. / Под ред. А.П. Шицковой. М.: Медицина. 1990. 399 с.;
Novikov Yu.V., Lastochkina K.O., Boldina Z.N. Methods of studies of water quality of basins. / Ed. A.P. Shitskova. M.: Meditsyna. 1990. 399 p. (in Russian).
18. ПНД Ф 14.1:2:4.187-02, Методика выполнения измерений массовой концентрации формальдегида в пробах природных, питьевых и сточных вод флуориметрическим методом на анализаторе жидкости «Флюорат-02». Москва. 2002.
PND F 14.1:2:4.158-2000. Method of measurements of mass concentration of formaldehyde in samples of natural. drinking and waste waters with fluorimetric method on liquid analyzer “Fluorat -02” . M.: 2002. (in Russian).

Кафедра технологии приборов и материалов электронной техники

УДК 541.572.128

О.А. Петров, Г.В. Осипова, В.Е. Майзлиш, А.В. Родионов

УСТОЙЧИВОСТЬ НИТРОЗАМЕЩЕННЫХ ТЕТРА(*ТРЕТ*-БУТИЛ)ФТАЛОЦИАНИНА В СИСТЕМЕ АЗОТСОДЕРЖАЩЕЕ ОСНОВАНИЕ – ДИМЕТИЛСУЛЬФОКСИД

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

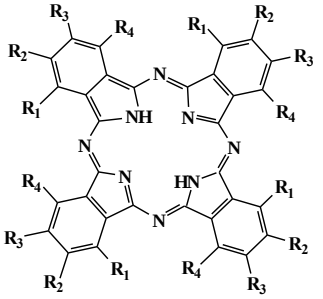
Исследовано состояние тетра(3-нитро-5-трет-бутил)фталоцианина и тетра(4-нитро-5-трет-бутил)фталоцианина в среде диметилсульфоксида. Обнаружена достаточно высокая устойчивость образующихся комплексов с переносом протонов. Показано, что в сильноосновных средах комплекс тетра(3-нитро-5-трет-бутил)фталоцианина с диметилсульфоксидом, в отличие от комплекса тетра(4-нитро-5-трет-бутил)фталоцианина с диметилсульфоксидом, является кинетически неустойчивым. Установлено влияние природы циклических и ациклических азотсодержащих оснований на процесс деструкции комплекса с переносом протонов тетра(3-нитро-5-трет-бутил)фталоцианина.

Ключевые слова: тетра(3-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианин, тетра(4-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианин, кислотно-основное взаимодействие, комплексы с переносом протона, кинетическая устойчивость, азотсодержащие основания, диметилсульфоксид

Фталоцианины представляют собой особый класс макроциклических соединений, которые, благодаря уникальным свойствам, находят все более широкое применение в катализе, био- и химическом мониторинге, качественном и количественном анализе, а также в различных областях медицины. Всестороннее исследование факторов, влияющих на устойчивость π-хромофорной

системы фталоцианинов в различных средах во многом определяет не только их успешное практическое применение, но и позволяет расширить спектр полезных свойств этого класса соединений. К настоящему времени стабильность макроциклов тетраазапорфиринового типа достаточно подробно изучена в протонодонорных средах [1]. Количественные данные об их устойчивости в протоноакцепторных средах существенно беднее [2-4].

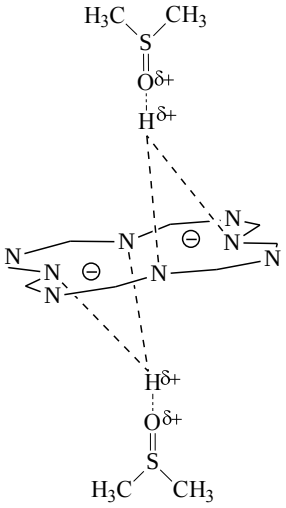
В связи с этим, в данной работе исследовано состояние тетра(3-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианина ($H_2Pc(3\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4$) и тетра(4-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианина ($H_2Pc(4\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4$) в системе азотсодержащее основание (B) – диметилсульфоксид (ДМСО). В качестве B были взяты пиридин, 2-метилпиридин, морфолин, пиперидин, *н*-бутиламин и диэтиламин.



$R_1 = R_4 = H$; $R_2 = NO_2$; $R_3 = t\text{-}Bu$ ($H_2Pc(4\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4$)

$R_2 = R_4 = H$; $R_1 = NO_2$; $R_3 = t\text{-}Bu$ ($H_2Pc(3\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4$)

В предварительных опытах было установлено, что в среде бензола электронный спектр поглощения (ЭСП) $H_2Pc(4\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4$ содержит в видимой области расщепленную Q-полосу с λ_I = 700 нм и λ_{II} = 670 нм (рис. 1а) типичную для D_{2h}-симметрии π-хромофора молекулы. При переходе от бензола к ДМСО расщепление Q-полосы исчезает (рис. 1 б), что указывает на повышение симметрии молекулы от D_{2h} до D_{4h} и свидетельствует о том, что $H_2Pc(4\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4$ ведет себя как двухосновная NH-кислота по отношению к диметилсульфоксиду. Образующийся в результате кислотно-основного взаимодействия комплекс с переносом протонов – $H_2Pc(4\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4{\cdot}2ДМСО$ не подвергается распаду с течением времени, подобно комплексам β-замещенных и β,β-тетра-пиразиноаннелированных тетраазапорфиринов с диметилсульфоксидом [2, 3-5]. Об этом свидетельствует характер ЭСП $H_2Pc(4\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4$ в ДМСО, который не претерпевает изменений в течение ~ 50ч при 323 К (рис. 1б). Аналогичной кинетической устойчивостью в диметилсульфоксиде обладает комплекс с переносом протонов $H_2Pc(3\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4{\cdot}2ДМСО$ [6]. В этом комплексе протоны от NH-групп, связанные с пиррольным и пирролениновым атомами азота, а также со стерически доступным атомом кислорода молекул ДМСО посредством водородных связей, располагаются над и под плоскостью макроцикла на оси симметрии четвертого порядка, что обеспечивает соблюдение высокой симметрии распределения зарядов [7]. Следует ожидать, что аналогичное строение имеет комплекс $H_2Pc(4\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4{\cdot}2ДМСО$.



($H_2Pc(4\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4{\cdot}2ДМСО$)

Дальнейшие исследования показали, что в сильнопротоноакцепторных средах комплекс $H_2Pc(4\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4{\cdot}2ДМСО$ не подвергается деструкции. На это указывает характер ЭСП $H_2Pc(4\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4$, который остается без изменений в течение ~ 37 ч при 323 К в ДМСО с добавками *н*-бутиламина и пиперидина в количестве 9.63 и 9.60 моль/л соответственно.

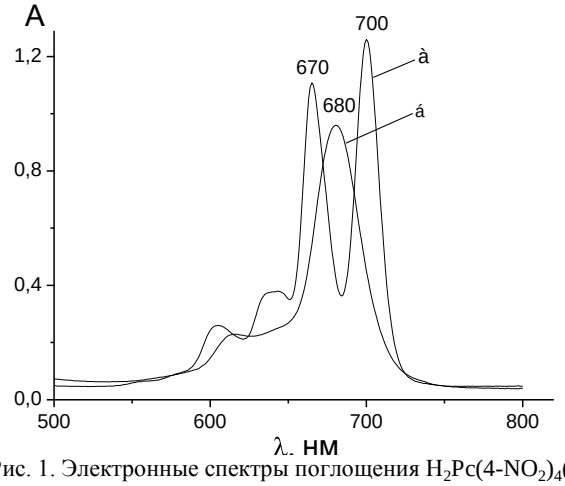


Рис. 1. Электронные спектры поглощения $H_2Pc(4\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4$ в бензоле (а) и диметилсульфоксиде (б) при 298 К

Fig. 1. Electronic absorptions spectrum of $H_2Pc(4\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4$ in benzene (a) and dimethylsulfoxide (б) at 298 K

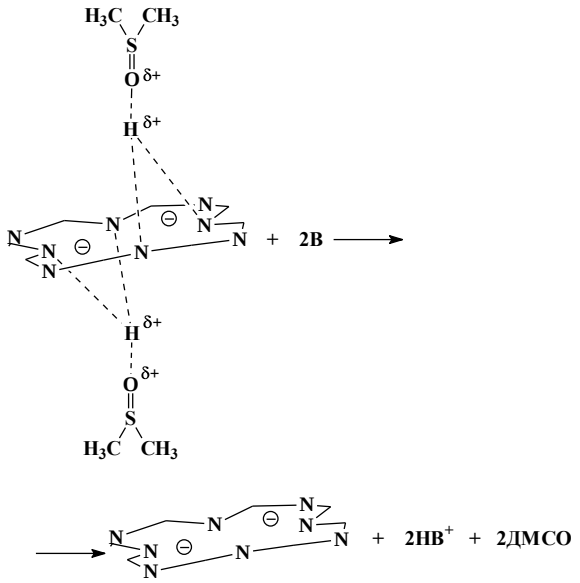
Иначе обстоит дело в случае комплекса $H_2Pc(3\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4{\cdot}2ДМСО$. Так, в системах ДМСО – пиридин (2-метилпиридин, морфолин) он обладает высокой кинетической устойчивостью [6]. На-

против, добавки более сильных оснований (*н*-бутиламина, пиперидина) в ДМСО приводят к дестабилизации комплекса $H_2Pc(3\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4{\cdot}2ДМСО$. Независимо от природы основания, с течением времени в ЭСП $H_2Pc(3\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4{\cdot}2ДМСО$ регистрируется уменьшение интенсивности нерасщепленной Q-полосы с $\lambda = 677$ нм (рис. 2), которое сопровождается изменением зеленой окраски раствора до бесцветной. При этом процесс деструкции описывается кинетическим уравнением второго порядка [6]

$$-d[H_2Pc(3\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4]/d\tau = k\,[H_2Pc(3\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4]\,[B]$$

Здесь k – константа скорости деструкции, B – *н*-бутиламин и пиперидин.

На основании полученных данных, возможный механизм распада $H_2Pc(3\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4{\cdot}2ДМСО$ под влиянием *н*-бутиламина и пиперидина может быть представлен в виде следующей схемы



На первой и второй стадиях процесса молекулы основания вступают во взаимодействие с атомами водорода комплекса $H_2Pc(3\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4{\cdot}2ДМСО$, и, благодаря более выраженной протоноакцепторной способности, вытесняют молекулы ДМСО. При этом высокая основность и диэлектрическая проницаемость среды благоприятствуют образованию дианионной формы тетра(3-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианина, которая относится к группе симметрии D_{4h} и спектрально не отличается от комплекса с переносом протонов. Вследствие отсутствия эффективной компенсации избыточного отрицательного заряда в макроцикле дианион $[Pc(3\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4]^{2-}$ становится кинетически неустойчивым и подвергается самопроизвольному распаду с образованием низкомолекулярных бесцветных продуктов реакции. При этом уменьшение концентрации $H_2Pc(3\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4{\cdot}2ДМСО$ в присутствии значительного избытка основания проходит с сохранением четких изобестических точек (рис. 2) без появления в реагирующей системе промежуточной спектральной формы: $[HPc(3\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4{\cdot}ДМСО]^-$.

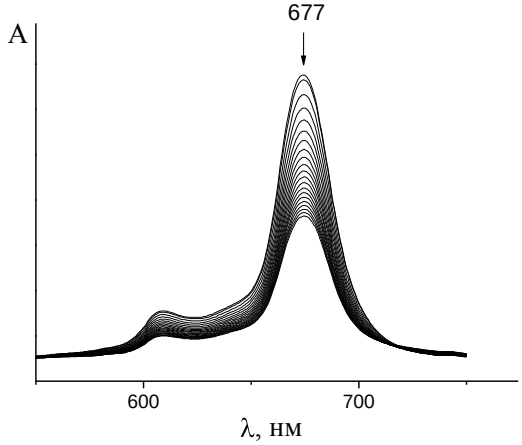


Рис. 2. Изменение электронного спектра поглощения $H_2Pc(3\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4 \cdot 2$ ДМСО в системе *н*-бутиламин – ДМСО в течение 45 мин при $[BuNH_2] = 5.05$ моль/л и T = 338 K

Fig. 2. Change in the electron absorption spectrum of $H_2Pc(3\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4 \cdot 2$ DMSO in *n*-butylamine – DMSO system during 45 min at $[BuNH_2] = 5.05$ mol/l and 338 K

Интересным оказался тот факт, что при замене пиперидина ($pK_a = 11.23$ [8]) и *н*-бутиламина ($pK_a = 10.60$ [8]) на близкий по основности диэтиламин ($pK_a = 10.93$ [8]) спектральные изменения, представленные на рис. 2, не наблюдаются. Полученные данные позволяют считать, что высокая устойчивость комплекса $H_2Pc(3\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4{\cdot}2ДМСО$ в системе ДМСО – диэтиламин обусловлена эффектом более сильного пространственного экранирования неподеленной электронной пары атома азота объемными алкильными заместителями, вследствие чего взаимодействие между $H_2Pc(3\text{-}NO_2)_4(t\text{-}Bu)_4{\cdot}2ДМСО$ и диэтиламином представляется маловероятным.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Тетра(3-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианин и тетра(4-нитро-5-*трет*-бутил)фталоцианин были получены по методикам [9,10]. Диметилсульфоксид выдерживали в течение 24 ч над прокаленным $MgSO_4$ и CaO, а затем перегоняли под уменьшенным давлением (2 – 3 мм рт. ст., T. кип. 50 ºC). Азотсодержащие основания подвергали очистке согласно [11]. Для проведения спектрофотометрических измерений в термостатируемую кювету спектрофотометра U-2001/U-2010 UV/Vis помещали свежеприготовленные растворы фталоцианина с постоянной концентрацией в ДМСО и добавляли переменные количества аминов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Березин Б.Д.** Координационные соединения порфиринов и фталоцианина. М.: Наука. 1978. 280 с.;
Berezin B.D. Coordination compounds of porphyrines and phtalozianines. M: Nauka. 1978. 280 p. (in Russian)
2. **Петров О.А.** Реакционная способность тетраазапорфиринов в процессах кислотно-основного взаимодействия и образования молекулярных комплексов. Дисс. … д.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2004. 264 с.;
Petrov O.A. Reactivity of tetraazaporphyrins during the acid-base interaction and formation of molecular complexes. Dissertation for doctor degree for chemical sciences. Ivanovo: ISUCT. 2004. 264 p (in Russian).
3. **Петров О.А.** // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 6. С. 1006 - 1012;
Petrov O. A. // Zhurn. Obshcheiy. Khimii. 2013. V. 83. N 6. P. 1006 - 1012 (in Russian).
4. **Петров О.А., Осипова Г.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 2. С. 3-10;
Petrov O.A., Osipova G.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 2. P. 3-10 (in Russian).
5. **Осипова Г.В., Петров О.А., Ефимова С.В.** // ЖОХ. 2013. Т. 83. Вып. 3. С. 510-515;
Osipova G.V., Petrov O.A., Efimova S.V.// Zhurn. Obshcheiy. Khimii. 2013. V. 83. N 3. P. 510-515 (in Russian).
6. **Петров О.А., Осипова Г.В., Кузмина Е.Л.** // ЖОХ. 2011. Т. 81. Вып. 6. С. 1018-1022;
Petrov O.A., Osipova G.V. Kuzmina E. L. // Zhurn. Obshcheiy. Khimii. 2011. V. 81. N 6. P. 1018-1022 (in Russian).
7. **Гуринович Г.П., Севченко А.Н., Соловьев К.Н.** Спектроскопия хлорофилла и родственных соединений. Минск: Наука и техника. 1968. 520 с.;
Gurinovich G.P., Sevchenko A.N., Solov'yov K.N. Spectroscopy of chlorophyll and related compounds. Minsk: Nauka i tekhnika. 1968. 520 p (in Russian).
8. **Альберт А., Сержент Е.** Константы ионизации кислот и оснований. М.: Химия, 1964. 179 с.;
Albert A., Sergent E. Ionization constants of acids and bases. M.: Khimiya. 1964. 179 p (in Russian).
9. **Петров О.А., Глазунов А.В.** // ЖФХ. 2006. Т. 80. № 9. С. 1597 - 1602;
Petrov O. A., Glazunov A.V. // Zhurnal Fizicheskoiy Khimii. 2006. V. 80. N 9. P. 1597-1602. (in Russian).
10. **Журавлева Ю.М., Родионов А.В., Шалина А.В.** // Тез.докл. IX Региональн. студ. научн. конф. Иваново: ИГХТУ. 2012. Т. 1. С. 102.;
Zhuravleva Yu.M., Rodionov A.V., Shalina A.V. // Tez. dokl. IX Regional'on. stud. nauchn. konf. Ivanovo: ISUCT. 2012. V. 1. P. 102. (in Russian).
11. **Титце Л., Айхер Г.** Препаративная органическая химия. М.: Мир, 1999. 704 с.;
Tittse L., Aikher G. Reactions and Syntheses in the Organic Chemistry Laboratory. Univ. Sci., Mill Valley. 1999. 704 p.

НИИ Химии макрогетероциклических соединений,
кафедра органической химии,
кафедра технологии тонкого органического синтеза,
кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений

УДК 621.382:537.525

К.А. Джбааи*, Т.Г. Шикова*, В.А. Титов*, **, Ю.Н. Ларина*

ПРОЦЕССЫ МОДИФИКАЦИИ И ДЕСТРУКЦИИ АРАМИДНОЙ ПЛЕНКИ В НЕРАВНОВЕСНОЙ ПЛАЗМЕ КИСЛОРОДА И АРГОНА

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

Исследованы процессы модификации и деструкции арамидных пленок "Русар" при обработке в плазме разряда постоянного тока в аргоне и кислороде при давлении 30 и 150 Па и токе 20 и 50 мА. Измерены скорости убыли массы образцов и скорости образования газообразных продуктов. Смачиваемость поверхности охарактеризована углами смачивания водой и глицерином, состав и топография поверхностного слоя - с использованием методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии. Показано, что обработка в плазме кислорода является эффективным методом увеличения смачиваемости, содержания кислорода в тонком поверхностном слое и шероховатости поверхности. Эти эффекты слабее при использовании плазмы аргона.

Ключевые слова: арамидная пленка, плазма, модификация, травление, кинетика, кислород, аргон

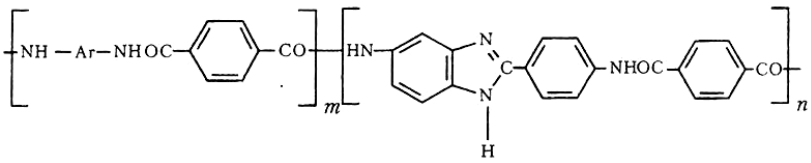
ВВЕДЕНИЕ

Арамидные волокна широко применяются в качестве армирующих компонентов композиционных материалов. Важнейшими факторами, определяющими прочность таких материалов, являются хорошая смачиваемость волокон и высокая адгезия к связующим компонентам. Для увеличения смачиваемости и адгезионных характеристик поверхности волокна модифицируют химической обработкой с использованием сильных окислителей, щелочей, кислот; а также путем нанесения адгезионных слоев из реакционноспособных соединений с активными функциональными группами [1]. Большой интерес вызывают также радиационно-химические [2], фотохимические [3] и плазмохимические методы модифицирования [4-10]. Показано, что обработка арамидных волокон в неравновесной плазме при пониженном или атмосферном давлении в гелии, аргоне, кислороде, воздухе приводит не только к образованию дополнительных активных функциональных групп в макромолекулах, но и к изменению микрорельефа поверхности, что способствует увеличению площади контакта между волокном и связующим [4-10]. Однако разнообразие методов обработки и исследуемых объектов не позволяет сегодня отдать предпочтение тому или иному способу модификации.

Целью настоящей работы являлось сравнительное исследование воздействия плазмы пониженного давления в кислороде и в аргоне на пленки, полученные из полимерного состава «Русар», который используется при производстве арамидных волокон. Выбор пленочных образцов в качестве объектов обработки обусловлен удобством исследования тех изменений, которые происходят на поверхности материала в результате плазмохимической обработки.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Пленки получали из полимерного раствора «Русар» методом сухого формования по методике, представленной в работе [11]. Основу материала составляет полиамидобензимидазол [12]:



где Ar – ароматический радикал.

Образцы обрабатывали в положительном столбе разряда постоянного тока в аргоне и кислороде. Разряд возбуждали в стеклянном реакторе диаметром 3 см при давлении газа 30 и 150 Па и токе разряда 20 и 50 мА. Пленку полимера в виде цилиндра с образующей 1,5 см располагали на стенке реактора.

Скорость убыли массы полимера определяли периодическим взвешиванием образцов на аналитических весах, скорости выделения газообразных продуктов находили из результатов масс-спектральных измерений (прибор ИПДО-2А). Измерительную систему калибровали путем напуска в реактор чистых газов. Описание экспериментальной установки и методики масс-спектральных измерений подробно представлены в [13].

Топологию поверхности исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) с помощью микроскопа Solver-P47PRO при сканировании в полуконтактном режиме. Химический состав поверхностного слоя изучали методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и Фурье-ИК-спектроскопии многократного нарушенного полного внутреннего отражения (МНПВО). ИК спектры получали на спектрофотометре «Avatar 360 FT-IR ESP» (фирма Nikolet) с разрешением 2 $см^{-1}$. В качестве элемента МНПВО использовали призму из кристаллического селенида цинка. Угол падения луча на границу раздела сред составлял 45°, число отражений – 25. Применялся режим накопления сигнала по результатам 64 сканирований. Спектры РФЭС регистрировали с помощью прибора LAS-3000 фирмы "Riber". Для возбуждения спектров использовали рентгеновское излучение Al (линия K_α с энергией кванта 1486.6 эВ). Отнесение сигналов проводили в соответствии с данными [14], атомные концентрации элементов определяли с использованием соотношений, приведенных в [15]. Углы смачивания поверхности (θ) водой и глицерином определяли по фотографиям капель, обработку изображений выполняли с помощью программного обеспечения, доступного на интернет-сайте http://bigwww.epfl.ch/demo/dropanalysis/ [16, 17]. Расчеты поверхностной энергии (γ), ее полярной (γ^p) и дисперсионной (γ^d) составляющих проводили по методике [18], используя величины θ, полученные экспериментально.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Воздействие плазмы кислорода и аргона на арамидную пленку приводит к частичной деструкции (травлению) материала и уменьшению массы образцов. Значения скорости убыли массы при обработке в плазме кислорода составили ~$(1 – 4)\cdot10^{-7}$ $г\cdot см^{-2}\cdot с^{-1}$, в плазме аргона они примерно в 10 раз ниже (табл. 1).

Масс-спектральные измерения показали, что действие плазмы аргона ведет к появлению в газовой фазе молекул водорода, монооксида углерода, азота и воды. Скорости образования продуктов в зависимости от давления приведены на рис. 1. С максимальной скоростью (W~10^{16} $см^{-2}\cdot с^{-1}$) образуются молекулы H_2, как и при действии плазмы инертных газов на полиолефины [19]. Наличие в масс-спектре сигнала, отвечающего массовому числу m/z=28, свидетельствует о разрушении амидных групп с разрывами основной цепи макромолекулы и выделением в газовую фазу молекул CO и N_2. Разделить вклады этих молекул в суммарный сигнал не удалось из-за малой интенсивности пиков осколочных ионов с массовыми числами 12 и 14 в масс-спектрах. Скорости выделения молекул воды примерно в 10 раз ниже, чем водорода. Возможно, образование воды происходит с участием атомов водорода, отрывающихся в первичных актах воздействия активных частиц плазмы на полимер и атомарного кислорода – продукта диссоциации молекул CO в плазме.

Таблица 1

Скорость убыли массы пленок при обработке в плазме

***Table 1*. Mass loss rates of films at plasma treatment**

Условия обработки		Скорость убыли массы, г/($см^2\cdot с$)
P, Па	I, мА	
Плазма кислорода		
30	20	1,00·10-7
30	50	2,79·10-7
150	20	4,19·10-7
150	50	4,44·10-7
Плазма аргона		
30	20	8,01·10-9
30	50	6,41·10-8
150	20	5,56·10-8
150	50	5,56·10-8

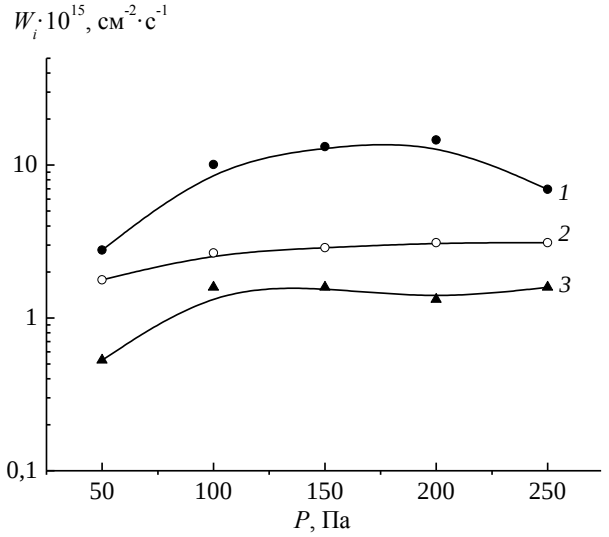


Рис. 1. Зависимость скоростей образования газообразных продуктов при воздействии на арамидную пленку плазмы аргона при токе разряда 50 мА: *1* - H_2, *2* - сумма скоростей выделения N_2 и CO, *3* - H_2O

Fig. 1. Rates of gas products formation under the action of argon plasma on aramid film at discharge current of 50 mA: *1* - H_2, *2* - sum of rates for N_2 and CO, *3* - H_2O

Основными активными агентами, действующими на полимер в плазме аргона, являются кванты УФ излучения с длинами волн 104,8 и 106,7 нм, дезактивирующиеся на поверхности метастабильные возбужденные атомы аргона и положительные ионы. Расчеты на основе модели [20] показали, что плотности потоков УФ-квантов на стенку разрядника составляют ~$6,0\cdot10^{16}$ $см^{-2}\cdot с^{-1}$,

а метастабильных атомов Ar ~2,0·10^{16} $см^{-2}·с^{-1}$, то есть они могут обеспечить наблюдаемые скорости образования газообразных продуктов. Плотности потока положительных ионов примерно на два порядка ниже.

Состав газообразных продуктов при обработке пленки в плазме кислорода мы не исследовали. Есть основания полагать, что их состав близок к тому, который наблюдается при обработке других гетероцепных полимеров (полиимида и полиэтилентерефталата) в плазме O_2. Согласно данным работ [13, 21–23], убыль массы при окислительной деструкции этих полимеров в кислородной плазме полностью определяется образованием молекул и CO_2, CO, H_2O и H_2. При обработке арамидной пленки естественно ожидать и образования азотсодержащих продуктов.

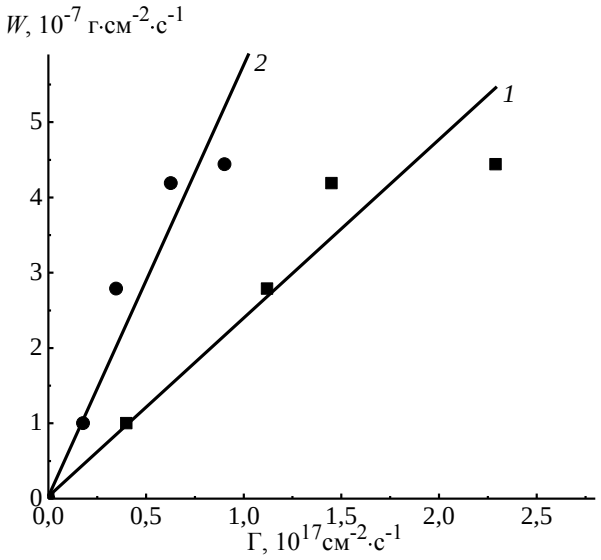


Рис. 2. Зависимость скорости убыли массы пленки от плотностей потоков атомов $O(^3P)$ (*1*) и молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ (2) на поверхность полимера

Fig 2. Mass loss rates of film as functions of flux densities onto polymer surface for $O(^3P)$ atoms (*1*) and $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ molecules (2)

Основными активными частицами, способными приводить к окислительной деструкции полимеров в плазме кислорода при пониженном давлении, являются атомы $O(^3P)$ и метастабильные молекулы $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ [18]. На рис. 2 представлена скорость убыли массы арамидной пленки в зависимости от плотностей потоков атомов кислорода в основном состоянии и электронно-возбужденных молекул $O_2(b^1\Sigma_g^+)$ на поверхность образца. Видно, что скорость линейно растет с плотностью потока активных частиц. Оценить величину плотности потока основных газообразных продуктов деструкции можно, предположив, что измеряемая убыль массы обусловлена уносом атомов углерода в составе молекул CO и CO_2. Тогда плотность потока продуктов в газовую фазу составит (5 – 20)·10^{15} частиц/($см^2·с^{-1}$). Очевидно, что такие скорости деструкции могут обеспечить как атомы кислорода, так и молекулы $O_2(b^1\Sigma_g^+)$. Однако необходимо учитывать, что выделяющаяся при дезактивации метастабильных молекул энергия (0,98 эВ), меньше, чем при рекомбинации атомов (5,1 эВ), а энергия разрыва связи, например, амидной группы с углеродной цепочкой составляет порядка 3 эВ. Поэтому более вероятно, что основную роль в деструкции полимера в плазме кислорода играют атомы $O(^3P)$.

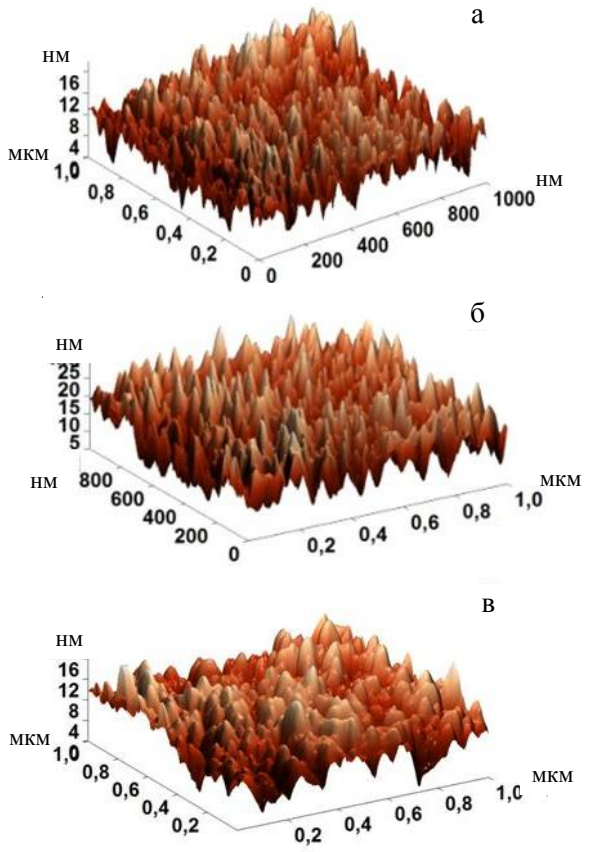


Рис. 3. АСМ-изображение поверхности арамидной пленки: а – исходный образец, б – после обработки в плазме кислорода, в – после обработки в плазме аргона (*p*=50 Па, *i*=50 мА, *t*=5 мин)

Fig 3. AFM-images of aramid film surface: a – untreated sample, б – after treatment in oxygen plasma, в – after treatment in argon plasma (*p*=50 Pa, *i*=50 mA, *t*=5 min)

Таблица 2

Средняя шероховатость поверхности образцов после обработки в плазме

***Table 2*. Mean surface roughness of samples after plasma treatment**

Условия обработки			S_a, нм	
p, Па	*i*, мА	*t*, с	O_2	Ar
Необработанный			2,15	
30	50	300	2,27	1,54
150	20	300	2,83	1,74
150	50	300	3,93	1,88

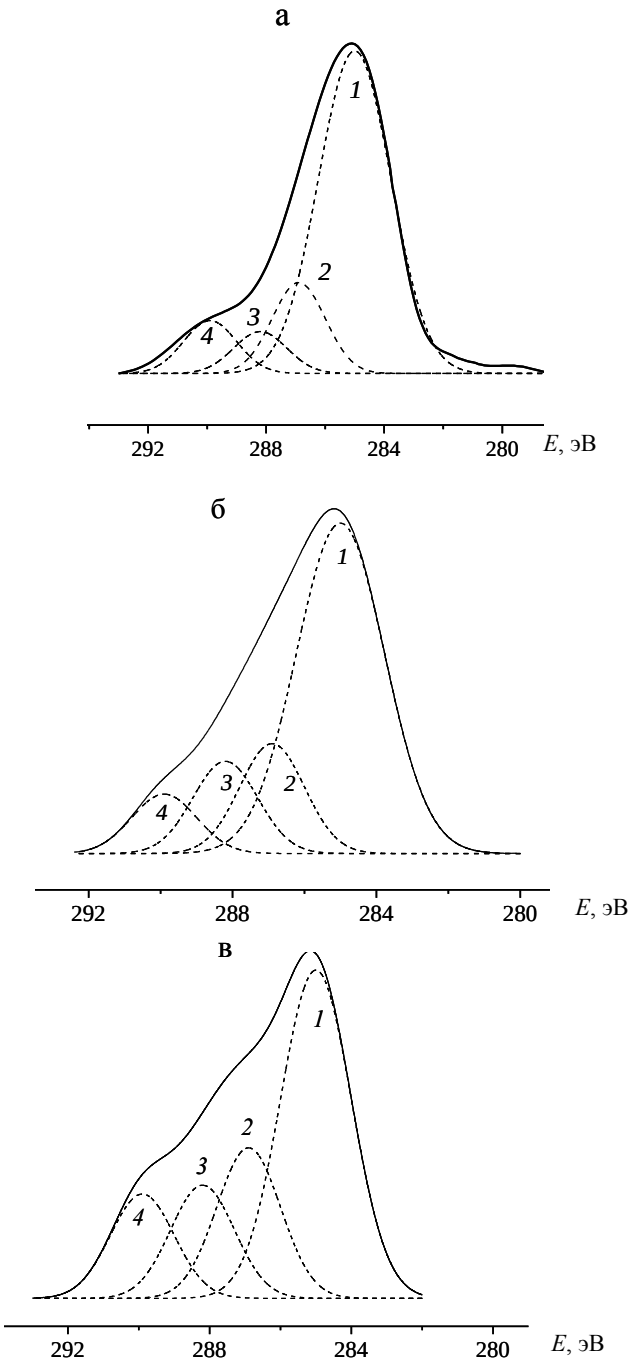


Рис. 4. C_{1s} рентгеновские фотоэлектронные спектры исходной (а) и модифицированной в плазме Ar (б), и O_2 (в) арамидной пленки

Fig. 4. C_{1s} XPS-spectra of untreated (a) and modified aramid films in Ar plasma (б), и O_2 plasma (в)

Таблица 3

Элементный состав поверхностного слоя пленки

***Table 3*. Atomic composition of film surface layer**

Условия обработки	Содержание элементов, ат. %		
	C	O	N
Исходный образец	77,0	12,5	10,5
Плазма O_2	52,6	33,5	13,9
Плазма Ar	66,9	21,4	11,7

Процессы травления приводят к изменению топологии поверхности образцов. Исследования методом атомно-силовой микроскопии показали, что шероховатость поверхности образцов после обработки в плазме кислорода выше, чем у исходных пленок, в то время как при обработке в плазме аргона происходит некоторое сглаживание рельефа (рис. 3, табл. 2). Последнее, вероятно, связано с удалением загрязнений и слабо связанного нарушенного слоя материала. Увеличение скорости травления полимера в плазме кислорода с ростом тока разряда и давления сопровождается увеличением шероховатости поверхности.

На рис. 4. представлены C_{1s} спектры исходной пленки и пленок, модифицированных в плазме аргона и кислорода (p=30 Па, i=50 мА, t=5 мин), а в табл. 3 – содержание элементов в поверхностном слое. Разложение спектра (рис. 4) показывает наличие следующих пиков: (*1*) в области 285,0 эВ (C–C, C–H), (*2*) 286,9 эВ (C–N, C–O), (*3*) 288,2 эВ (C–OO, C–ON, C–ONH), (*4*) 289,9 эВ (C–OOH, O=C–O). Данные РФЭС показывают, что после воздействия плазмы в обоих газах увеличивается содержание кислорода и азота в модифицированном слое полимера (табл. 3). Наиболее существенные изменения происходят при обработке в плазме кислорода. Увеличение степени окисления поверхности после обработки в плазме аргона, вероятнее всего, обусловлено вторичными процессами взаимодействия радикалов, образующихся при обработке в плазме, с кислородом воздуха и парами воды после извлечения образцов из реактора. Нельзя исключить и протекание окислительных реакций из-за наличия малых неконтролируемых примесей кислорода в исходном инертном газе. Изменение соотношения различных функциональных групп, наиболее сильно выраженное при действии плазмы кислорода (табл. 4), является следствием совокупности процессов разрушения собственных функциональных групп полимера, а также образования и последующей деструкции новых групп под действием активных частиц плазмы. Так, в работах [13, 21] на основе анализа нестационарной кинетики расходования кислорода и образования газообразных продуктов деструкции показано, что на начальных стадиях воздействия плазмы O_2 на полиимид и полиэтилентерефталат процессы разрушения собственных кислородсодержащих групп предшествуют окислению поверхности.

На рис. 5 представлены ИК спектры МНПВО пленок после обработки в плазме аргона и кислорода в течение 5 мин. Спектры не показали существенных структурно-химических изменений в результате обработки в плазме аргона. Очевидно, это обусловлено тем, что все изменения про-

исходят в поверхностном слое, толщина которого значительно меньше глубины проникновения ИК излучения в образец. Воздействие плазмы кислорода приводит к небольшому увеличению оптической плотности в области валентных колебаний связей N–H и O–H (3600-2800 см$^{-1}$) и в области 1715 – 1570 см$^{-1}$, отвечающей колебаниям связей C=O и N–H, что не противоречит результатам анализа методом РФЭС.

Таблица 4

Содержание функциональных групп в модифицированном слое полимера

***Table 4*. Content of functional groups in modified polymer layer**

Связи	*E*, эВ	Концентрация групп, %		
		Исходный образец	Плазма Ar	Плазма O_2
C–C, C–H	285,0	70,29	63,24	49,74
C–N, C–O	286,9	14,55	15,45	20,56
C–OO, C–ON, C–ONH	288,2	6,70	12,97	15,46
C–OOH, O=C–O	289,9	8,46	8,36	14,25

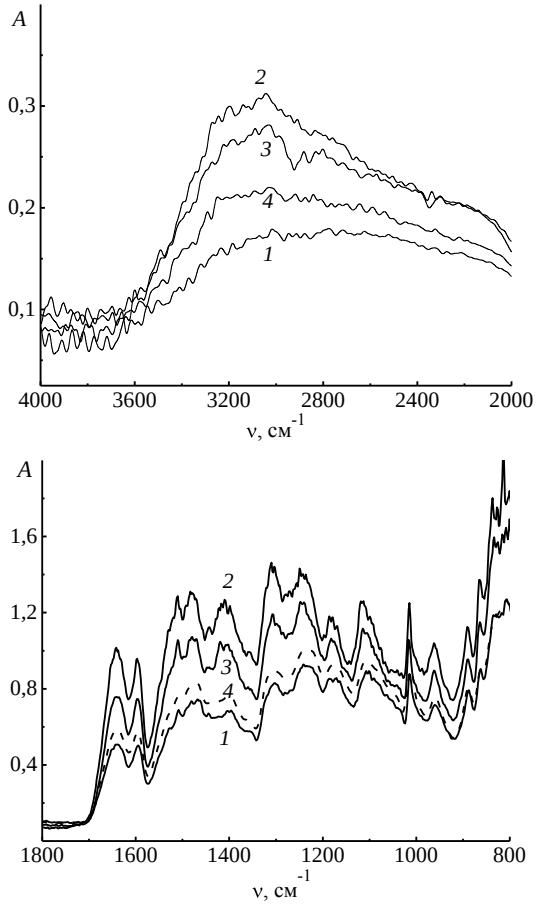


Рис. 5. Спектры ИК МНПВО арамидной пленки: *1* – исходный образец; *2* – после обработки в плазме O_2 (30 Па, 50 мА); *3* – после обработки в плазме O_2 (30 Па, 20 мА); *4* – после обработки в плазме Ar (150 Па, 50 мА)

Fig. 5. ATR-FTIR spectra of aramid film: *1* – initial sample; *2* – after treatment in O_2 plasma (30 Pa, 50 mA); *3* – after treatment in O_2 plasma (30 Pa, 20 mA); *4* – after treatment in Ar plasma (150 Pa, 50 mA)

Изменение микрорельефа и химического состава поверхности в результате плазмохимической обработки ведет к улучшению смачиваемости полимера: краевые углы для воды и глицерина уменьшаются (рис. 6). Рассчитанная на основе углов смачивания поверхностная энергия полимера растет. Наиболее значительные изменения происходят за первые 10 с обработки, дальнейшее увеличение времени воздействия плазмы сопровождается небольшим увеличением поверхностной энергии и достижением стационарных значений. При одинаковых условиях (ток разряда, давление газа, время обработки) значения поверхностной энергии, достигаемые модифицированием в плазме кислорода, несколько выше, чем в плазме аргона (табл. 5). Рост поверхностной энергии обусловлен, в основном, изменением ее полярной составляющей, которая увеличивается после обработки в кислородной плазме практически в два раза. Это не противоречит данным об изменении концентраций кислородсодержащих групп на поверхности образца после плазмохимической обработки (табл. 3, 4).

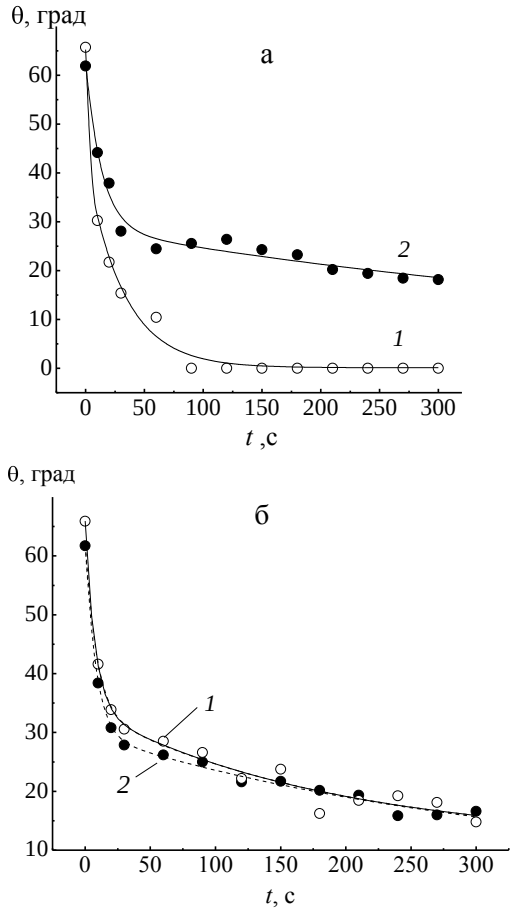


Рис. 6. Зависимость краевых углов смачивания водой (*1*) и глицерином (*2*) от времени обработки пленок в плазме O_2 (а) и Ar (б) при *p*=30 Па, *i*=20 мА

Fig. 6. Contact angles for water (*1*) and glycerol (*2*) as functions of films treatment time in O_2 plasma (a) и Ar plasma (б) at *p*=30 Pa, *i*=20 mA

Таблица 5

Поверхностная энергия модифицированных пленок

***Table 5*. Surface energy of modified films**

Условия обработки			γ^d, мДж/м^2	γ^p, мДж/м^2	γ, мДж/м^2
P, Па	*i*, мА	*t*, мин			
Необработанный			6,2	33,0	39,2
Плазма кислорода					
30	20	5	14,8	57,7	72,5
30	50	5	15,5	56,1	72,6
150	20	5	6,5	66,4	72,9
Плазма аргона					
30	20	5	15,7	54,5	70,2
30	50	5	16,6	54,0	70,6
150	50	5	16,9	55,7	72,6

ЛИТЕРАТУРА

1. **Liu T. M., Zheng Y. S., Hu J.** // J. Appl. Polym. Sci. 2010. V. 118. N 5. P. 2541-2552.
2. **Zhang Y., Huang Y., Liu L., Wu L.** // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 106. N 4. P. 2251-2262.
3. **Kim E-M., Jang J.** // Fibers and Polymers. 2010. V. 11. N 5. P. 677-682.
4. **Xi M., Li Y. L., Shang S., Li D. H., Yin Y. X., Dai X. Y.** // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 202. N 24. P. 6029-6033.
5. **Jia C., Chen P., Liu W., Li B., Wang Q.** // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. N 9. P. 4165-4170.
6. **Plawky U., Londschien M., Michaeli W.** // J. Mater. Sci. 1996. V. 31. N 22. P. 6043-6053.
7. **Gu R., Yu J., Hu C., Chen L., Zhu J., Hu Z.** // Appl. Surf. Sci. 2012. V. 258. N 24. P. 10168-10174.
8. **Ji J. Y., Huang Z. X., Su Q., Chen Z.** // Applied Mechanics and Materials. 2012. V. 155-156. P. 936-939.
9. **Chen P., Wang J., Wang B., Li W., Zhang C., Li H., Sun B.** // Surf. Interface Anal. 2009. V. 41. N 1. P. 38-43.
10. **Su M., Gu A., Liang G., Yuan L.** // Appl. Surf. Sci. 2011. V. 257. N 8 . P. 3158 – 3167.
11. **Кестинг Р.Е.** Синтетические полимерные мембраны. М.: Химия. 1991. 336 с.;
    Kesting R.E. Synthetic polymer membranes. M.: Kimiya, 1991. 336 p. (in Russian)
12. **Перепелкин К. Е.** Армирующие волокна и волокнистые полимерные композиты. СПб.: Науч. основы и технологии. 2009. 380 с.;
    Perepiolkin K.E. Reinforcing fibers and fiber-polymer composites. SPb.: Nauch. osnovy i tekhnologii, 2009. 380 p. (in Russian)
13. **Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Смирнов С.А., Титов В.А., Иванов А.Н.** // Химия высоких энергий. 1999. Т. 33. № 6. С. 463-466;
    Rybkin V.V., Kuvaldina E.V., Smirnov S.A., Titov V.A., Ivanov A.N. // High Energy Chemistry. 1999. V. 33. N 6. P. 409-412.
14. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, http://srdata.nist.gov
15. **Бриггс Д., Сих М.П.** Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. М.: Мир, 1987. С. 141;
    Briggs D., Seah M.P. Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. New York: Wiley, 1996. 657 p.
16. **Stalder A.F., Melchior T., Müller M., Sage D., Blu T., Unser M.** // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2010. V. 364. N 1-3. P. 72-81.
17. **Stalder A.F., Kulik G., Sage D., Barbieri L., Hoffmann P.** // Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2006. V. 286. N 1-3. P. 92-103.
18. **Wu S.** Polymer Interfaces and Adhesion. New York: Martin Dekker, 1982. P. 152.
19. **Гриневич В.И., Максимов А.И., Рыбкин В.В., Титов В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 83 – 90;
    Grinevich V.I., Maksimov A.I., Rybkin V.V., Titov V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 83 – 90.
20. **Смирнов С.А., Рыбкин В.В., Иванов А.Н., Титов В.А.** // Теплофизика высоких температур. 2007. Т. 45. № 3. С. 333 – 339;
    Smirnov S.A., Rybkin V.V., Ivanov A.N., Titov V.A. // High Temperature. 2007. V. 45. N 3. P. 291-297.
21. **Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Иванов А.Н., Смирнов С.А., Титов В.А.** //Химия высоких энергий. 2001. Т. 35. № 1. С. 42-45;
    Rybkin V.V., Kuvaldina E.V., Ivanov A.N., Smirnov S.A., Titov V.A. High Energy Chemistry. 2001. V. 35. N 1. P. 39-42.
22. **Титов В.А., Шикова Т.Г., Кувалдина Е.В., Рыбкин В.В.** // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 5. С. 391-394;
    Titov V.A., Shikova T.G., Kuvaldina E.V., Rybkin V.V. // High Energy Chemistry. 2002. V. 36. N 5. P. 354-357.
23. **Рыбкин В.В., Кувалдина Е.В., Титов В.А.** // Химия высоких энергий. 1998. Т. 32. № 6. С. 465-469;
    Rybkin V.V., Kuvaldina E.V., Titov V.A. // High Energy Chemistry. 1998. V. 32. N 6. P. 422-426.

УДК 544.47:544.344

Т.Ю. Осадчая, А.А. Федорова, Д.А. Прозоров, О.В. Лефедова

ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 4-НИТРОТОЛУОЛА НА СКЕЛЕТНОМ НИКЕЛЕ В НЕСТАЦИОНАРНЫХ УСЛОВИЯХ

(Ивановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: physchem@isuct.ru

Из результатов кинетического исследования определены параметры реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никелевом катализаторе в водных растворах 2-пропанола при различных начальных концентрациях гидрируемого соединения. Изменение начальной концентрации 4-нитротолуола оказывало влияние на наблюдаемые кинетические закономерности, степень использования поверхности катализатора и избыточные величины адсорбции гидрируемого соединения. Показано, что скорость процесса гидрогенизации 4-нитротолуола на поверхности катализатора определяется как адсорбцией реагирующих веществ, так и сольватационными взаимодействиями в объеме жидкой фазы.

Ключевые слова: 4-нитротолуол, скелетный никелевый катализатор, 2-пропанол, сольватация, адсорбция

Процессы жидкофазной каталитической гидрогенизации органических соединений, в частности, замещенных нитробензолов, находят широкое применение при получении продуктов и полупродуктов тонкого органического синтеза, фармацевтических препаратов [1,2]. Известно, что гидрогенизация нитробензолов протекает по сложным многомаршрутным механизмам с образованием промежуточных и побочных соединений. Активность и селективность катализаторов реакций гидрогенизации можно регулировать подбором условий проведения реакции: варьированием состава растворителя, изменением температуры, давления водорода, введением различных добавок в растворители и пр. Немаловажным фактором является и выбор количества введенного в каталитическую систему гидрируемого соединения. В то же время, следует отметить, что кинетика реакций жидкофазной гидрогенизации в области низких начальных концентраций органических соединений в литературе практически отсутствует.

Цель настоящей работы – изучение особенностей кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никелевом катализаторе в бинарных растворителях 2-пропанол – вода различного состава при низких начальных концентрациях гидрируемого соединения.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали скелетный никелевый катализатор, полученный обработкой никель-алюминиевого сплава, со средним радиусом частиц 4.8 мкм, гидроксидом натрия по известной методике [3]. Активный катализатор имел удельную поверхность 90±2 $м^2/г$, пористость 0.5±0.05 $см^3/см^3$ Ni и обладал высокой активностью в реакциях жидкофазной гидрогенизации.

Процесс гидрогенизации проводили статическим методом в закрытой системе при интенсивном перемешивании жидкой фазы, исключающей влияние внешнего массопереноса на результаты эксперимента. Конструкция реактора позволяла измерять скорость реакции гидрогенизации по объему поглощенного водорода [4]. В качестве растворителей использовали водные растворы 2-пропанола различного состава, широко применяемые в лабораторной и производственной практике, в связи с возможностью легкой регенерации органических компонентов и незначительным антропогенным воздействием на окружающую среду.

Из результатов кинетического эксперимента рассчитывали наблюдаемые скорости гидрогенизации 4-нитротолуола – $r_н^0$. При обработке экспериментальных данных использовали процедуру численного дифференцирования сплайн-интерполированных зависимостей количества поглощенного водорода от времени с учетом коридора погрешностей измерений для доверительного интервала 0.95. Предварительные опыты показали, что реакция восстановления 4-нитротолуола протекала по гидрогенизационному механизму без образования промежуточных и побочных продуктов [5] и сопровождалась значительным внутридиффузионным торможением.

Методики учета диффузионного торможения при обработке результатов кинетического эксперимента и исходные данные для проведения

расчетов приведены в работах [6,7]. Сравнение и анализ полученных экспериментальных результатов проводили на основании значений скоростей – r_s^0 и констант скоростей – k_s^0 реакции на равнодоступной поверхности катализатора [6]. Проведенный статистический анализ показал, что погрешности рассчитанных кинетических параметров гидрогенизации 4-нитротолуола составляли 10÷15%.

Для оценки сольватационных взаимодействий 4-нитротолуола с бинарным растворителем 2-пропанол – вода определяли значения сольватохромных сдвигов максимумов в электронных спектрах поглощения 4-нитротолуола в водных растворах 2-пропанола различного состава. Исследования проводили на спектрофотометре "CARY 50 Scan UV-Visible Spectrophotometers" в УФ-диапазоне спектральной шкалы. Экспериментально установлено, что при увеличении содержания воды в растворителе наблюдается батохромное смещение К-полос поглощения при сохранении формы спектральной кривой и ее интенсивности.

Величины батохромных сдвигов К-полосы находили относительно чистого 2-пропанола. Погрешность в определении значений сдвигов не превышала ±1 нм. Величины батохромных сдвигов использовали при интерпретации экспериментальных данных и обсуждении причин влияния растворителя на кинетические закономерности процесса.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетические зависимости реакции гидрогенизации 4-нитротолуола при концентрациях, соответствующих $7.3\cdot10^{-4}$ и $22\cdot10^{-4}$ моль, имели характерные области нулевого и первого порядка по гидрируемому соединению. Вид полученных зависимостей однотипен кинетическим кривым жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов и молекул с двойной связью углерод-углерод, в частности – малеиновой кислоты и стирола [8].

Основные кинетические параметры, характеризующие процесс гидрогенизации 4-нитротолуола в областях нулевого порядка по гидрируемому соединению представлены в табл.1.

Данные табл. 1 свидетельствуют о том, что наблюдаемые скорости гидрогенизации 4-нитротолуола в растворителе с высоким содержанием 2-пропанола близки к скоростям на равнодоступной поверхности лишь в растворителях с высоким содержанием 2-пропанола. В целом, степени использования поверхности падают с ростом содержания воды в бинарном растворителе 2-пропанол–вода и температуры, что хорошо согласуется с известными теоретическими положениями диффузионной кинетики [4,10,11] и результатами исследований различных авторов [10-12].

Таблица 1

Параметры каталитической активности скелетного никелевого катализатора в реакции гидрогенизации 4-нитротолуола в исследуемых системах

***Table 1.* Parameters of catalytic activity of skeletal nickel catalyst in a reaction of hydrogenation of 4-nitrotoluene in systems under study**

T, K	$n^0_{4\text{-нт}}$, моль	Мол. доля 2-пропанола	$r_s^0\cdot10^2$, моль/с·кг	k_s^0, c^{-1}	f, %
1	2	3	6	7	8
303	$7.3\cdot10^{-4}$	0.073	7.5	398	51.8
	$2.2\cdot10^{-3}$		7.8	417	51
	$7.3\cdot10^{-3}$*		18.3*	1000*	38*
	$7.3\cdot10^{-4}$	0.191	6.5	248	65.8
	$2.2\cdot10^{-3}$		7.1	270	63.8
	$7.3\cdot10^{-3}$*		8.0*	310*	63*
	$7.3\cdot10^{-4}$	0.68	5.1	74	94
	$2.2\cdot10^{-3}$		5.5	81	93.6
	$7.3\cdot10^{-3}$*		5.7*	84*	89*
313	$7.3\cdot10^{-4}$	0.073	20	1051	35.5
	$2.2\cdot10^{-3}$		14.2	743	40.9
	$7.3\cdot10^{-4}$	0.191	13.2	539	52.8
	$2.2\cdot10^{-3}$		14.0	382	59.3
	$7.3\cdot10^{-4}$	0.68	10.1	180	87.1
	$2.2\cdot10^{-3}$		12.2	178	87.2

Примечание: погрешность при расчетах кинетических параметров составляет 10% [9]

Note: the error in the calculation of kinetic parameters is 10% [9]

В табл. 2 приведены величины наблюдаемых энергий активации – $E_{a_н}$ и энергии активации на равнодоступной поверхности – E_{a_s}, рассчитанные из температурных зависимостей констант скорости реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле в бинарных растворителях 2-пропанол–вода по уравнению Аррениуса**.** Энергии активации на равнодоступной поверхности рассчитаны по значениям $E_{a_н}$ с учетом степени использования поверхности скелетного никелевого катализатора.

Таблица 2

Значения энергий активации реакций гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никелевом катализаторе

***Table 2.* The values of activation energies of reactions of hydrogenation of 4-nitrotoluene on the skeletal nickel catalyst**

Мол. доля 2-пропанола в растворителе	E_{a_H}, кДж/моль	E_{a_S}, кДж/моль
0.073	34 ± 2	45 ± 2
0.191	33 ± 2	40 ± 2
0.681	35 ± 1	40 ± 1

Согласно данным, приведенным в табл. 2, средние значения энергий активации зависят от состава растворителя 2-пропанол – вода и близки к энергиям активации реакций гидрогенизации других нитросоединений [4,12,13]. Можно предположить, что данный факт связан с тем, что в каталитических превращениях 4-нитротолуола в растворителях с различным содержанием органического компонента принимают участие одни и те же индивидуальные формы водорода. Наблюдаемые энергии активации и энергии активации на равнодоступной поверхности отличаются на 15÷35 %, что также обусловлено влиянием эффектов внутреннего массопереноса, вклад которых в общую скорость реакции в области высоких концентраций гидрируемого соединения, значительно увеличивается [9].

В предварительных опытах было установлено, что, независимо от состава растворителя, стехиометрический коэффициент реакции гидрогенизации 4-нитротолуола по водороду составлял 2.95÷3.0, что отвечало стехиометрии реакции селективной гидрогенизации 4-нитротолуола до конечных аминов.

Результаты хроматографического анализа реакционных сред в ходе реакции гидрогенизации 4-нитротолуола показали, что промежуточные соединения превращения нитрогруппы, такие как 4-нитрозотолуол и 4-толуиленгидроксиламин, в объеме жидкой фазы не обнаружены. Лишь при содержании воды в растворителе более 0.93 м.д. зафиксированы следы промежуточных продуктов, общее содержание которых не превышало 2 %.

Таким образом, в выбранных каталитических системах реакция гидрогенизации 4-нитротолуола протекала по известным стехиометрическим механизмам, при этом гидрируемое соединение, промежуточные и конечные продукты не оказывали значительных дезактивирующих эффектов на скелетный никелевый катализатор.

Из материального баланса реакций гидрогенизации 4-нитротолуола по методике [14] были рассчитаны величины удельной избыточной адсорбции 4-нитротолуола Γ_R на скелетном никелевом катализаторе из бинарных растворителей 2-пропанол–вода. Расчет проводился для начального количества 4-нитротолуола $7.3\cdot10^{-4}$ моль. Результаты расчетов представлены в табл. 3.

При повышении температуры наблюдается закономерное снижение величин адсорбции гидрируемого соединения. Увеличение содержания воды в растворителе приводит к снижению скорости гидрогенизации 4-нитротолуола и к росту величин его избыточной адсорбции. Максимальных величин адсорбция достигает в растворителях с содержанием органического компонента 0.073 мол. доли. Аналогичная тенденция наблюдается и для реакций гидрогенизации ряда других, изученных ранее, нитросоединений [4,15].

Таблица 3

Величины удельной избыточной адсорбции 4-нитротолуола на скелетном никеле в водных растворах 2–пропанола P_{H2}=0.1 МПа; $m_{кат}$ = 0.5 ± 0.01 г, $r_{кат}$ = 4.8 мкм, $V_{ж.ф.}$= 102 см^3, $m_{4НТ}$ = 0.30 ± 0.01 г

***Table 3.* The value of the specific excess adsorption of 4-nitrotoluene on the skeletal nickel in aqueous solutions of 2-propanol P_{H2}=0.1 MPa; $m_{кат}$ = 0.5 ± 0.01 g, $r_{кат}$ = 4.8 mm, $V_{ж.ф.}$= 102 cm^3, $m_{4НТ}$ = 0.30 ± 0.01 g**

Т, К	Мол. доля 2-пропанола в растворителе	$r^0_{H_2}\cdot10^2$, моль/с·кг	Γ_R, ммоль/кг Ni
293	0.073	3.1 ± 0.2	30.0± 1
	0.191	3.8 ± 0.2	26.0± 1
	0.681	4.3 ± 0.2	15.8± 1
303	0.073	3.6 ± 0.2	27.4± 1
	0.191	4.1 ± 0.2	22.0± 1
	0.681	4.4 ± 0.2	4.7± 0.5

В то же время, согласно данным литературы, реакционная способность и предельные величины адсорбции водорода, связанного активными центрами поверхности катализатора в области протяженных водно-спиртовых структур (0.1÷0.9 мол. долей 2-пропанола), не претерпевают существенных изменений [15,16].

Для объяснения влияния состава растворителя на закономерности изменения величин адсорбции гидрируемого соединения из растворов на поверхности твердых тел необходимы данные по растворимости адсорбирующихся веществ. Результаты экспериментальных исследований показали, что растворимость 4-нитротолуола резко повышается с ростом концентрации 2-пропанола в растворителе. Так, если в системе с содержанием 2-пропанола 0.073 мольных долей она составляет 0.0143±0.05 моль/л, то в растворителе с содержанием 0.191 мол. долей возрастает до 0.21±0.01 моль/л.

Электронные спектры поглощения нитросоединений дают существенную информацию о характере межмолекулярного взаимодействия в растворе, и результаты их анализа могут служить основой интерпретации влияния растворителя на кинетику процесса. Интенсивность сольватационных взаимодействий в растворах может характеризоваться величинами гипсо- или батохромных сдвигов максимумов поглощения в электронных спектрах. При исследовании электронных спектров растворов 4-нитротолуола в бинарном растворителе 2-пропанол–вода установлено наличие сдвига К-полосы поглощения и сохранение ее

формы при изменении состава растворителя. Экспериментально полученная зависимость батохромного сдвига К-полосы поглощения в УФ-спектре 4-нитротолуола от состава растворителя 2-пропанол–вода при температуре 303К представлена в табл. 4.

Таблица 4

Значения смещений максимума (Δν) поглощения в УФ-спектрах для 4-нитротолуола от мольной доли 2-пропанола

***Table 4.* The values of the maximum shift (Δν) of absorption in the UV spectra for 4-nitrotoluene as a function of molar frtaction of 2-propanol**

Мол. доля 2-пропанола	0.073	0.191	0.68
$\Delta\nu \cdot 10^{-3}$, $см^{-1}$	1.54	0.85	0.27

Полученные данные свидетельствуют о том, что в области высоких концентраций спирта батохромный сдвиг незначителен. С уменьшением мольной доли спирта с 0.68 до 0.073 величина батохромного сдвига возрастает, а в области концентраций спирта менее 0.073 мол. долей сольватохромный эффект практически не зависит от концентрации спирта и равен величине Δν, отвечающей чистой воде.

Сопоставление значений батохромного сдвига и растворимости 4-нитротолуола показывает, что с ростом содержания 2-пропанола в растворителе данные величины изменяются антибатно. В то же время величины батохромного сдвига меняются симбатно величинам констант скоростей реакции на равнодоступной поверхности. Учитывая, что действие растворителя проявляется как в изменении электронного состояния молекулы 4-нитротолуола, так и в изменении растворимости органического соединения, можно заключить, что сольватационные процессы будут оказывать непосредственное влияние на адсорбционную способность растворенного вещества и снижать величины адсорбции 4-нитротолуола на поверхности катализатора с ростом содержания 2-пропанола.

Комплексный анализ полученных в работе экспериментальных данных свидетельствует о том, что кинетические закономерности реакции гидрогенизации 4-нитротолуола аналогичны закономерностям гидрогенизации других замещенных нитробензолов и непредельных соединений с двойной углерод–углеродной связью, таких как малеат натрия [8,10-12,17]. В исследованных системах процесс протекает по гидрогенизационному направлению с высокой селективностью по конечным аминам, что хорошо согласуется с представлениями о превращении нитрогруппы в замещенных нитробензолах в водных растворах спиртов с высоким содержанием органического компонента.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Гильденбранд Е.И., Фасман А.Б.** Скелетные катализаторы в органической химии. Алма–Ата: Наука. 1973. 185 с.;
   Gildenbrand E.I., Fasman A.B. Skeletal catalysts in organic chemistry. Alma-Ata: Nauka. 1973. 185 p.
2. **Боресков Г.К.** Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1986. С. 38-154;
   Boreskov G.K. Heterogeneous catalysis. M: Nauka. 1986. P. 38-154.
3. **Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П.** // ЖПХ. 1993. Т. 66. Вып. 3. С. 497-504;
   Ulitin M.V., Barbov A.V., Shalyukhin V.G., Gostikin V.P. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1993. T. 66. N 3. P. 497-504. (in Russian)
4. **Лефедова О.В., Улитин М.В., Барбов А.В.** // Журнал Российский хим. общ. им. Д.И. Менделеева – 2006. Т. L. Вып. 3. С.123-131.;
   Lefedova O.V., Ulitin M.V., Barbov A.V. // Zhurn. Ross. Khim. Obshchestva im D.I. Mendeleeva. 2006. T. L. N 3. P. 123-131 (in Russian).
5. **Alexander S., Udayakumar V., Nagaraju N., Gayathri V.** // Transition Met. Chem. 2009. V. 35. P. 247–251.
6. **Гостикин В.П., Таланова В.А., Белоногов К.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1978. Т. 21. Вып. 3. Р. 387;
   Gostikin V.P., Talanova V.A., Belonogov K.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1978. V. 21. N 2. P. 387. (in Russian).
7. **Смирнова И.В., Немцева М.П., Лефедова О.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 41-43;
   Smirnova I.V., Nemtseva M.P., Lefedova O.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 11. P. 41-43. (in Russian).
8. **Шаронов Н.Ю., Улитин М.В., Буданов М.В.** // Изв.вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 11-14;
   Sharonov N.Yu., Ulitin M.V., Budanov M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 2. P. 11-14. (in Russian).
9. **Захаров О.В., Комаров А.А., Улитин М.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 7. Р. 85-87;
   Zakharov O.V., Komarov A.A., Ulitin M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 7. P. 85-87. (in Russian).
10. **Улитин М.В., Лефедова О.В., Барбов А.В., Гостикин В.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 7. С. 62-72;
    Ulitin M.V., Lefedova O.V., Barbov A.V., Gostikin V.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 7. P. 62-72. (in Russian).
11. **Саттерфильд Ч.Н.** Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир. 1984. 520 с.;
    Setterfild Ch. Practical course of heterogeneous catalysis M: Mir. 1984. 520 p. (in Russian).
12. **Комаров С.А., Гостикин В.П., Белоногов К.Н.** // ЖФХ. 1978. Т. 52. № 8. С. 1937-1940.;
    Komarov S.A., Gostikin V.P., Belonogov K.N. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1978. T. 52. N 8. P. 1937-1940 (in Russian).
13. **Улитин М.В., Гостикин В.П., Филиппенко А.В., Комаров С.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1987. Т. 30. Вып. 12. С. 71-75;

Ulitin M.V., Gostikin V.P., Filippenko A. V., Komarov S.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1987. V. 30. N 12. P. 71-75. (in Russian).
14. **Нуреев Р.М., Лефедова, О.В., Комаров А.А., Улитин М.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 15-19;
Nureev R. M., Lefedova O.V., Komarov S.A., Ulitin M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. T. 53. N 4. P. 15-19 (in Russian)
15. **Лефедова О.В., Муравьева О.Ю.** // ЖФХ. 1998. Т. 72. № 5. С. 829-832;
Lefedova O.V., Muravieva O.Yu. // Zhurn Fizich. Khimii. 1998. T. 72. N 5. P. 829-832 (in Russian).
16. **Крестов Г.А.** Термодинамика ионных процессов в растворах. Л.: Химия. 1984. С. 272;
Krestov G.A. Thermodynamics of ionic processes in solutions L.: Khimiya. 1984. P. 272.
17. **Прозоров Д.А., Лукин М.В., Улитин М.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 125-128;
Prozorov D.A., Lukin M.V., Ulitin M.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. T. 53. N 2. P. 125-128 (in Russian).

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

УДК 541.128.13+541.128.3

А.А. Меркин, Ю.Е. Романенко, О.В. Лефедова

РОЛЬ АДСОРБИРОВАННОГО ВОДОРОДА В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ НИТРОГРУППУ ИЛИ СВЯЗЬ "УГЛЕРОД-УГЛЕРОД" НА НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

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

Экспериментально исследована кинетика реакции гидрогенизации 4-нитрофенолята натрия и малеиновокислого натрия в 0.01М водном растворе гидроксида натрия. Установлено, что при низких концентрациях скорость реакции пропорциональна величинам адсорбции гидрируемых соединений, а скорость воспроизводства водорода соответствует наблюдаемым скоростям, что исключает окисление поверхности катализатора. Напротив, при повышении концентрации гидрируемого соединения активность и степень окисления поверхности катализатора возрастают по мере уменьшения степени ее заполнения адсорбированным водородом. Установлено, что в 0.01М водном растворе гидроксида натрия наибольшей реакционной способностью по отношению к нитрогруппе обладают формы водорода, характеризующиеся средними значениями теплот адсорбции, в то время как в гидрировании двойной связи "углерод-углерод" – более активен водород с низкими энергиями связи с поверхностью.

Ключевые слова: никелевые катализаторы, гидроксид натрия, малеиновокислый натрий, *пара*-нитрофенолят натрия, адсорбированный водород, обезводороженный катализатор, теплоты адсорбции, окисление, наводороживание, дезактивация катализатора

ВВЕДЕНИЕ

Известно [1,2], что при получении активного скелетного никелевого катализатора (скелетный никель, никель Ренея), выделяющийся при выщелачивании никель-алюминиевого сплава водород адсорбируется на поверхности дефектной кристаллической решетки никеля. Имеется целый ряд работ, в которых с целью определения содержания водорода в скелетном никеле приведены результаты различных методов исследования, в том числе, флэш-десорбции, дифракции медленных электронов, контактной разности потенциалов, масс-спектрометрии, дифференциальная сканирующая спектрометрия ультрадисперсного никелевого порошка, масс-спектрометрия вторичных ионов, термодесорбция и калориметрия [3–6].

Следует подчеркнуть, что объективная оценка количества адсорбированного водорода может быть получена только при исключении вклада побочных процессов. Так, в работах [7,8] было показано, что при анодных смещениях потенциала катализатора до 50 мВ происходит окисление остаточного алюминия, а при больших – начинается окисление и никеля. При смещениях потенциала катализатора выше 100÷150 мВ образуются фазовые окислы никеля, которые уже не восстанавливаются при катодной обработке катализатора. К сожалению, при использовании данного метода провести четкое разделение процессов окисления водорода, алюминия и никеля не представляется возможным.

Таким образом, анализ результатов, полученных различными физико-химическими методами, позволяет утверждать, что предельное количество водорода, адсорбированное на поверхности скелетного никеля в различных растворителях установлено достаточно надежно и отвечает 18÷25 $см^3$ $H_2/г_{Ni}$. Если поверхность скелетного никелевого катализатора отвечает 70 $м^2/г_{Ni}$, то на 1 $см^2$ будет содержаться $(1.5÷2)\cdot10^{15}$ атомов. Учитывая, что среднее число атомов никеля на поверхности составляет $1.25\cdot10^{15}$ ат/$см^2$, то можно сделать вывод о том, что водород на поверхности находится как в атомарной, так и молекулярной формах. Согласно [2,9], данные формы адсорбированного водорода трактуются, соответственно, как "*прочносвязанный*" и "*слабосвязанный*" водород. Действительно, на основании исследования адсорбции водорода в газовой фазе на пленках никеля с применением физических методов исследований показано, что адсорбированный водород может находиться на поверхности никеля в формах: H, H_2^-, H_2^+, $H^{\delta+}$, $H^{\delta-}$, а для жидкой фазы наиболее характерно наличие трех последних [10]. Полученные данные достаточно часто переносят и на скелетный никель. В настоящее время методом обратного титрования получены экспериментальные результаты, подтверждающие наличие на поверхности скелетного никеля водорода различной энергетической природы [11]. Полученные результаты хорошо согласуются с выводами авторов работ [7,12] об энергетической неоднородности водорода, сделанными на основании термодесорбционных и электрохимических измерений. Подробный анализ системы "*никель-водород*" и обсуждение наличия адсорбционного равновесия между различными формами водорода дан в монографии Г.Д.Закумбаевой и Д.В.Сокольского [2].

Академиком Д.В. Сокольским на основании обобщения накопленного экспериментального материала о закономерностях реакций жидкофазной гидрогенизации было выделено четыре основных механизма:

1-ый – характерен для соединений с низкой теплотой адсорбции, например, гексен-2, гидрирование протекает за счет слабосвязанной положительно заряженной молекулярной формы – H_2^+;

2-ой – характерен для соединений, хорошо адсорбирующихся на поверхности катализатора, например, стирол, гидрирование идет за счет атомарных форм;

3-ий – реализуется, если гидрируемое соединение способно вытеснять растворитель с поверхности катализатора и конкурировать за активные центры поверхности с водородом. К таким соединениям можно отнести, например, нитробензолы, гидрогенизация которых осуществляется за счет взаимодействий с атомарными и молекулярными формами адсорбированного водорода;

4-ый – характерен для восстановления хинонов, протекающего через образования анион-радикалов, с участием в каталитическом превращении всех форм адсорбированного водорода.

Экспериментальные данные, полученные авторами работ [13,14], подтверждают положение о различной активности и селективности адсорбционных форм водорода в гидрогенизации ряда реакционных групп. Показано, что удаление водорода с поверхности катализатора приводит к изменению активности катализатора: сначала к некоторому ее повышению, а при большой степени обезводороживания – к ее падению [15].

Цель данной работы заключалась в определении количеств адсорбированного водорода на никелевых катализаторах и скорости его взаимодействия с соединениями, содержащими нитрогруппу и двойную связь "*углерод-углерод*", в том числе на частично обезводороженных образцах катализатора. В качестве объектов гидрогенизации были выбраны *пара*-нитрофенолят натрия (ПНФ) и малеиновокислый натрий (МКН), растворителя – 0.01 М водный раствор гидроксида натрия. Гидрогенизация ПНФ и МКН на скелетном никеле в данном растворителе при 303 К не сопровождается протеканием побочных процессов и образованием промежуточных продуктов реакции. Для выяснения роли остаточного алюминия в превращении данных соединений в работе использовали пористый никель, полученный циклической обработкой скелетного никеля пероксидом водорода по методике [16].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены данные, иллюстрирующие обратимость адсорбции водорода на поверхности пористого никеля ($g_{кат}$=0.625 г), с кото-

рого водород был предварительно снят введением фиксированного количества малеиновокислого натрия в инертной атмосфере.

Таблица 1

Обратимость адсорбции водорода на пористом никеле в 0.01 М NaOH

***Table 1.* The hydrogen adsorption reversibility on the porous nickel in 0.01 M NaOH**

Последовательность вводов	1	2	3	4
Количество водорода, снятого с 1 г катализатора, $см^3$	3.7 ± 0.3	7.4 ± 0.7	11 ± 0.5	15 ± 1.3
Количество водорода, адсорбированного 1 г катализатора, $см^3$	3.8 ± 0.3	7.3 ± 0.3	11 ± 0.5	15.2± 1.3

Согласно данным, приведенным в табл. 1, при каждом последующем наводороживании катализатора из газовой фазы поглощается такое же количество водорода, которое было предварительно снято МКН. Таким образом, можно говорить о возможности полной обратимости стадии адсорбции водорода на поверхности никелевого катализатора.

Если учесть, что поверхность катализатора составляет 70 $м^2/г$, то отношение числа адсорбированных атомов водорода к числу поверхностных атомов никеля составляет 1 : 1. Отношение $n_{атH}/n_{атNi}$ (при $\theta \to 1$) может быть обусловлено не только тем, что водород адсорбирован на атомах никеля, но и в октаэдрических пустотах, расположенных на поверхности, и на различных ее дефектах. Так как общее содержание водорода на поверхности не превышает 25 $см^3$ $H_2/г_{Ni}$, можно говорить о ее монослойном заполнении.

При взаимодействии МКН со скелетным никелем количество прореагировавшего соединения, выраженного в эквивалентных водородных единицах, возрастало до 120 $см^3$ $H_2/г_{Ni}$. Это указывает на то, что происходит растворение остаточного алюминия. При взаимодействии катализатора с еще более сильными окислителями, например, с кислородом или ПНФ, количество прореагировавшего соединения могло уже отвечать 220÷240 $см^3$ $H_2/г_{Ni}$. Очевидно, что в этом случае происходило не только снятие водорода с поверхности и растворение алюминия, но и окисление никеля.

Обработкой скелетного никеля различными количествами ПНФ можно получать частично "*обезводороженный*" катализатор. В табл. 2 приведены значения наблюдаемых скоростей реакции гидрогенизации ПНФ ($r^0_{набл}$) на "*обезводороженных*" образцах катализатора, а также значения удельной поверхности, определенной по тиофену из бензольного раствора (S_T) и низкотемпературной адсорбции азота (S_A). Величина S_T отвечает исключительно металлической поверхности катализатора, так как тиофен адсорбируется только поверхностью металла. Данные получены для скелетного никеля с размерами частиц 7 мкм, удельная поверхность отнесена к единице объема катализатора ($\rho_{кат}$=4.5 $см^3/г$), расчет констант скоростей реакции гидрогенизации ПНФ на поверхности катализатора – k^0_S проводили по значениям $r^0_{набл}$ в соответствии с методикой [17].

Таблица 2

Зависимость удельной поверхности и активности катализатора от степени его "*обезводороживания*" при гидрогенизации ПНФ на скелетном никеле

***Table 2.* The dependence of specific surface area and catalytic activity on the dehydriding degree at sodium 4-nitrophenate hydrogenation on Raney nickel**

Степень "*обезводороживания*" катализатора, %	$r^0_{набл}$, $см^3 H_2/см^3_{кат}\cdot с$	$k^0_S\cdot10^{-2}$, $см^3_{ж.ф.}/см^3_{кат}\cdot с$	$S_T\cdot10^{-6}$, $см^{-1}$ [18]	$S_A\cdot10^{-6}$, $см^{-1}$ [18]	$k^0_S/S_T\cdot10^4$, см/с	$k^0_S/S_A\cdot10^4$, см/с
0.00	4.00	3.30	3.10	3.40	1.0	1.00
15.0	4.30	3.80	2.90	3.40	1.3	1.10
30.0	3.80	3.00	2.40	3.20	1.2	0.90
39.4	2.50	1.80	2.10	2.60	0.9	0.70
44.5	1.90	1.20	1.30	2.30	0.9	0.50
63.7	1.40	0.80	0.70	2.00	1.1	0.40
68.0	1.30	0.75	1.00	1.90	1.1	0.40
76.0	0.95	0.55	0.80	1.70	0.7	0.30
88.0	0.45	0.20	0.30	1.45	0.7	0.15
96.0	0.15	0.07	0.06	1.30	1.1	0.05

Из данных табл. 2 следует, что удельная поверхность металла непрерывно уменьшалась с увеличением степени "*обезводороживания*" катализатора. Удельная поверхность, определенная по адсорбции азота, при небольших степенях "*обезводороживания*" катализатора оставалась постоянной, а затем уменьшалась до определенной величины. Характер изменения величин S_A и S_T можно объяснить следующим образом. При степенях "*обезводороживания*" до 40% происходит снятие хемосорбированного водорода и образование поверхностных окислов никеля и алюминия. Это приводит к снижению поверхности металла при сохранении общей поверхности катализатора. При более глубоком "*обезводороживании*" (θ = 50%) возможно также окисление поверхностных атомов никеля и остаточного алюминия катализатора. На отдельных участках поверхности образуется фаза окислов, что может привести к закрытию отдельных узких сквозных и тупиковых пор, уменьшению S_A и, еще более сильному, уменьшению S_T. При полном окислении поверхности катализатора поверхность металла равна нулю, хотя величина общей поверхности остается все еще значительной.

Данные, приведенные в табл. 2, также свидетельствуют о том, что с увеличением степени "*обезводороживания*" катализатора скорость и константа скорости реакции гидрогенизации уменьшаются, причем уменьшение k^0_S пропорционально уменьшению не общей поверхности, а поверхности, определенной по тиофену. Действительно, отношение k^0_S/S_T в широком интервале степеней "*обезводороживания*" катализатора остается постоянным, наблюдается лишь небольшое, в пределах 30 %, увеличение удельной константы при степени "*обезводороживания*" менее 20 %. Возможно, это связано с некоторым увеличением адсорбции нитросоединения за счет конкурирующего характера адсорбции с частичным вытеснением водорода и/или растворителя с поверхности катализатора. Однако, различия лежат в пределах ошибок опыта и можно считать, что отношение k^0_S/S_T есть величина постоянная и равная $(1\pm0.3)\cdot10^{-4}$ см/с. Таким образом, реакция гидрогенизации протекает только на активной поверхности катализатора, окислы алюминия и никеля не проявляют каталитической активности, так же как и водород не оказывает промотирующего действия на катализатор.

Таблица 3

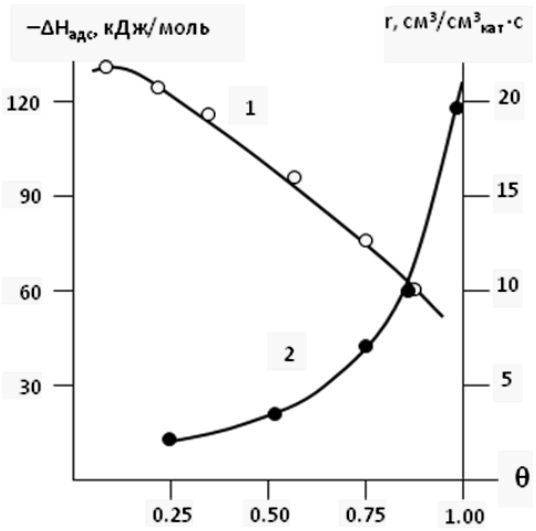
Сопоставление скоростей реакций гидрогенизации МКН и ПНФ (θ = 1 и θ = 0.75) при 303 К

***Table 3.* The comparison of sodium maleate and sodium 4-nitrophenate hydrogenation reaction rates (θ = 1 and θ = 0.75) at 303 K**

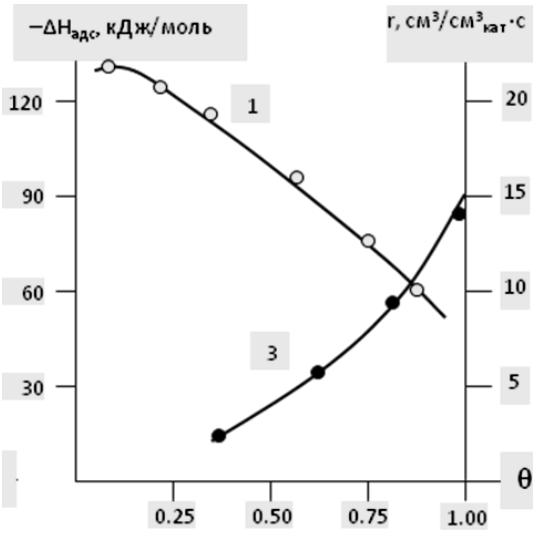
Кинетический параметр	МКН		ПНФ	
	Активный образец катализатора	Частично обезводороженный катализатор	Активный образец катализатора	Частично обезводороженный катализатор
k^0_S, c^{-1}	2000 ± 400	1200 ± 100	470 ± 40	280 ± 30
r^0_S, см^3 H_2 /см$^3_{кат}$·с	31 ± 5	19 ± 2	7.5 ± 0.5	4.5 ± 0.5
r^0_H, см^3 H_2/см$^3_{кат}$·с	28 ± 5	18 ± 1	23 ± 4	13.5 ± 0.5

Ранее в работах [19, 20] обсуждались результаты калориметрических измерений и зависимость теплот адсорбции водорода от степени заполнения поверхности путем калориметрического титрования определенной навески катализатора небольшими порциями МКН. Проведенные калориметрические исследования показали, что поверхность катализатора является энергетически неоднородной по отношению к адсорбции водорода.

Реакционная способность адсорбированного водорода при гидрогенизации МКН была рассчитана авторами работы [19] по данным калориметрических измерений. В табл. 3 и на рисунке приведены экспериментальные результаты, отражающие кинетику взаимодействия МКН и ПНФ с адсорбированным водородом. При получении кинетических характеристик образцы с различной степенью заполнения поверхности катализатора водородом (различной степени "*обезводороженности*") готовили путем обработки катализатора порциями раствора МКН известной концентрации в 0.01 М водном растворе NaOH в атмосфере аргона.



а



б

Рис. Зависимость теплоты адсорбции водорода на скелетном никеле (1) и скорости его взаимодействия с МКН (2) и ПНФ (3) от степени заполнения поверхности катализатора водородом. Максимальное количество адсорбированного водорода в катализаторе – 22 см^3/г$_{кат,}$ (по данным [21]), Т = 303 К, катализатор частично дезактивирован

Fig. The dependence of the Raney nickel hydrogen adsorption heat (1) and the interaction rate of with sodium maleate (2) and sodium 4-nitrophenate (3) on the hydrogen catalyst surface coverage degree. The maximum amount of adsorbed hydrogen on the catalyst - 22 cm^3/g$_{cat}$ (according to [21]) T = 303 K. The catalyst is partially deactivated

Для МКН скорость взаимодействия с адсорбированным водородом при θ→1 равнялась скорости каталитической реакции на том же образце катализатора. Очевидно, что в условиях катализа гидрирование двойной связи "*углерод-углерод*" в молекуле МКН осуществляется водородом с низкой энергией связи с поверхностью или молекулярной слабосвязанной формой.

Для ПНФ скорость реакции гидрогенизации примерно линейно уменьшалась с изменением степени заполнения от 1 до 0.2. При θ→1 скорость взаимодействия ПНФ с адсорбированным водородом была в три раза выше, чем скорость каталитической реакции. Равенство скоростей этих процессов наблюдалось только при θ→0.55, что указывает на то, что в гидрогенизации нитрогруппы более активны формы водорода со средней энергией связи, причем реакционная способность водорода в широком интервале энергий остается примерно одинаковой. Следует отметить, что скорости взаимодействия с водородом при θ→1 для МКН и ПНФ в атмосфере аргона близки, в то время как скорости каталитической реакции в атмосфере водорода отличаются в четыре раза. Не исключено, что при восстановлении ПНФ часть поверхности может быть блокированной молекулами нитросоединения или продуктами реакции.

Расчет величин адсорбции МКН в 0.01 М водном растворе NaOH при импульсном вводе или непрерывной дозировке гидрируемого соединения показал, что в данном растворителе с увеличением начальной концентрации МКН скорость реакции – $r^0_н$ и величина адсорбции МКН – Γ_R возрастают. Между $r^0_н$ и Γ_R сохраняется линейная связь до концентраций МКН не более 0.4 см^3 H_2 / см^3 кат. Предельная величина адсорбции на активном катализаторе для МКН составила – 700 ± 200 см^3 H_2/см^3 кат., для ПНФ – 130 ± 40 см^3 H_2 / см^3 кат. На частично дезактивированном катализаторе величина адсорбции ПНФ снижалась практически в два раза – 70 ± 25 см^3 H_2 / см^3 кат. Так как погрешность в определении кинетических и адсорбционных параметров может достигать 40 %, то можно говорить о совпадении данных величин только по порядку.

Определение величин адсорбции водорода и гидрируемого соединения, а также скорости их взаимодействия в адсорбционном слое крайне важно как при исследовании кинетики реакций гидрогенизации, так и при разработке математического описания процесса.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Сокольский Д.В.** Гидрирование в растворах. Алма-Ата: Наука. 1979. 436 с.;
   Sokol'skiy D.V. Hydrogenation in solutions. Alma-Ata: Nauka. 1979. 436 p. (in Russian).
2. **Закумбаева Г.Д.** Взаимодействие органических соединений с поверхностью металлов VIII группы. Алма-Ата: Наука. 1978. 303 с.;
   Zakumbaeva G.D. Interaction of organic compounds with the surface of the metals of group VIII. Almaty: Nauka. 1978. P. 303 (in Russian).
3. **Ertl G., Kuppers D.** // Z.Phys.Chemie (BRD). 1971. Bd.75. N 10. P. 1115-1120.
4. **Susik M.V., Arsent'eva I.P., Ristic M.M.** // J. Serb. Chem. Soc. 1989. V. 107. N 1. P. 148-164.
5. **Бабенкова Л.В., Благовещенская И.Н.** // ЖФХ. 1984. Т. 58. N 4. С. 947-950;
   Babenkova L.V., Blagoveshchenskaya I.N. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1984. V. 58. N 4. P. 947-950 (in Russian)
6. **Cini M., D'Andrea A.** // Solid State Communs. 1984. V. 49. N 6. P. 543-545;
7. **Якубенок Э.Ф., Юкельсон И.И., Подвязкин Ю.А.** // Сб.: Каталитические реакции в жидкой фазе. Алма-Ата: Наука. 1972. С. 116-120;
   Yakubenok E.F., Yukel'son I.I., Podvyazkin Yu.A. // Col. .:Catalytic reactions in a liquid phase. Alma-Ata: Nauka. 1972. p.116-120 (in Russian).
8. **Коровин Н.В., Савельева В.Н., Шишков Ю.И., Мингулина Э.И.** // Электрохимия. 1972. Т. 8. С. 552-555;
   Korovin N.V., Savel'eva V.N., Shishkov Ju.I., Mingulina E.I. //Elektrokhimiya. 1972. V. 8. P. 552-555 (in Russian)
9. **Барбов А.В., Филиппов Д.В., Улитин М.В.** // Сб.: «Проблемы термодинамики поверхностных явлений и адсорбции». Иваново. 2009. С. 138-165.
   Barbov A.V., Filippov D.V., Ulitin M.V. // Col. The problems of the thermodynamics of surface phenomena and adsorption. Ivanovo. 2009. P. 138-165 (in Russian).
10. **Барбов А.В., Шепелев М.В., Филиппов Д.В., Улитин М.В.** // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 9. С. 1757-1763;
    Barbov A.V., Shepelev M.V., Filippov D.V., Ulitin M.V. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2010. V. 84. N 9. P. 1757-1763 (in Russian).
11. **Филиппов Д.В., Кравченко А.В., Улитин М.В., Рязанов М.А.** // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 3. С. 460-464;
    Filippov D.V., Kravchenko A.V., Ulitin M.V., Rjazanov M.A. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2010. V. 84. N 3. P. 460-464 (in Russian).
12. **Заворин В.А., Фасман А.Б., Мухаммедов Р.Х.** // Кинетика и катализ. 1977. Т. 18. № 4. С. 988-993;
    Zavorin V.A., Fasman A.B., Mukhammedov R.H. // Kinetika i Katalis. 1977. V. 18. N 4. P. 988-993 (in Russian).
13. **Немцева М.П., Лефедова О.В., Зуенко М.А., Антина Л.А.** // ЖФХ. 2004. Т. 78. № 9. С. 1571-1575;
    Nemtseva M.P., Lefedova O.V., Zuenko M.A., Antina L.A. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2004. V. 78. N 9. P. 1571-1575 (in Russian).
14. **Лефедова О.В., Улитин М.В., Барбов А.В.** // Российский химический журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева).2006. Т. L. № 3. С. 123-131;
    Lefedova O.V., Ulitin M.V., Barbov A.V. // Ross. Khim Zhurnal. 2006. V. L. N 3. P. 123-131 (in Russian).
15. **Scuros Z., Dusza Z., Petro J.** // Acta Chim.Hung. 1962. V. 30. P. 461-471.
16. **Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П.** // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. №3. С. 497-505;
    Ulitin M.V., Barbov A.V., Shalyukhin V.G., Gostikin V.P. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1993. V. 66. N 3. P. 497-505 (in Russian).
17. **Гостикин В.П.** // Кинетика–3. Мат.3-ей Всес. конф. сб.: Калинин. 1980. Т. 1. С. 107-114;

Gostikin V.P. // Kinetica. Proiceedings of 3 All Russian Conf. Kalinin. 1980. V. 1. P. 107-114 (in Russian).
18. **Гостикин В.П., Белоногов К.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1967. Т. 10. № 6. С. 632-636;
Gostikin V.P., Belonogov K.N. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 1967. V. 10. N 6. P. 632-636 (in Russian).
19. **Прозоров Д.А., Лукин М.В.** // Вестник ТГУ. Серия: Химия. 2013. Т. 13. С. 168-175;
Prozorov D.A., Lukin M.V. // Vestnik TSU. Seriya: Khimiya. 2013. V. 13. P. 168-175 (in Russian).
20. **Коростелева П.О., Улитин М.В., Лукин М.В., Филиппов Д.В.** // ЖФХ. 2009. Т. 83. № 10. С. 1911-1914;
Korosteleva P.O., Ulitin M.V., Lukin M.V., Filippov D.V. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2009. V. 83. N 10. P. 1911-1914 (in Russian).
21. **Улитин М.В., Гостикин В.П.** Адсорбционно-калориметрический метод определения теплот адсорбции непредельных соединений на поверхности катализаторов жидкофазной гидрогенизации // Вопросы кинетики и катализа: межвуз. сб. науч. тр. Иваново. 1983. С. 84-88;
Ulitin M.V., Gostikin V.P. Adsorption-calorimetric method for the determination of the unsaturated compounds adsorption heats on the surface of the liquid-phase hydrogenation catalysts // Col. Problems of kinetics and catalysis. Ivanovo. 1983. P. 84-88 (in Russian).

УДК 541.8

В.А. Голубев, Д.В. Ивлев, М.Ю. Никифоров, В.К. Абросимов

МЕТОД РАСЧЕТА РАСТВОРИМОСТИ ГАЗОВ В ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И ДАВЛЕНИЯХ

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

Разработан метод прогнозируемого расчета растворимости газов в воде и водно-солевых системах при различных температурах и давлениях. Метод основан на использовании модели, представляющей комбинацию уравнения состояния Редлиха-Квонга-Соаве (РКС) и модифицированного уравнения Дебая-Хюккеля для учета электростатического вклада в коэффициент активности неэлектролита в солевом растворе. Рассчитаны величины растворимости CO_2 и CH_4 в воде и водно-солевых (NaCl, KCl) системах при T=313-393 K и парциальном давлении газа от 0.4 МПа до 2.0 МПа. Полученные результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Ключевые слова: уравнение состояния Редлиха-Квонга-Соаве, растворимость, газ, вода, электролит

Растворы газов в жидкостях являются объектами, имеющими исключительно большое теоретическое и практическое значение. Данные о газожидкостном равновесии имеют много инженерных и технологических приложений. Наиболее важными из них являются: химическая технология (очистка газов, разделение многокомпонентных газообразных и газожидкостных систем) а также экология, топливная и ядерная энергетика, биомедицинская технология.

Особое место занимают растворы газов в воде и водно-солевых системах [1,2]. Из-за специфической структуры воды в ее растворах электролитов имеют место значительные структурные изменения в гидратных сферах ионов, что вызывает изменение растворимости газов в данных системах [3,4]. Перемещение, скопление и рассеяние разнообразных газов в Мировом океане и земной коре фактически определяются их растворимостью в водно-солевых растворах при высоких давлениях. Так, интерес к растворимости CH_4 обусловлен образованием (при определенных условиях – p, T) газовых гидратов, которые рассматриваются как потенциальный источник энергии [5,6]. Надежные данные по растворимости CO_2 в водно-солевых системах необходимы для разработки и осуществления проектов хранения избытков CO_2 в глубоких геологических пластах [7].

Однако анализ литературы показывает, что объем информации в этой области крайне ограничен. В таких условиях особую актуальность приобретает разработка относительно простых, доступных для широкого круга пользователей методов прогнозируемого расчета растворимости газов в водно-солевых системах в широком диапазоне температур и давлений.

В настоящей работе приводятся результаты разработанной модели для расчета растворимости газов в воде и водно-солевых системах в широком диапазоне параметров состояния (температура, парциальное давление газа, концентрация электролита). В основу развитой модели положено совместное применение уравнения состояния Редлиха-Квонга-Соаве (РКС) [8] и модифицированного уравнения Дебая-Хюккеля, учитывающего электростатический вклад в коэффициент активности неэлектролита (газа) в растворе электролита [9]. С целью верификации модели выполнен расчет растворимости CO_2 и CH_4 в воде и водно–солевых системах H_2O–$NaCl(CO_2)$ и H_2O–$KCl(CH_4)$.

1. Система вода – растворенный газ*

Расчет растворимости газов x_2^L в системах растворенный газ (2) – вода (1) производится путем решения системы двух уравнений (для бинарной смеси), включающей условия фазового равновесия

$$\varphi_i^L x_i = \varphi_i^V y_i, \qquad (1)$$

где φ_i^L, φ_i^V, x_i и v_i – коэффициенты фугитивности и молярные доли компонентов в жидкой и газовой фазах соответственно. Для вычисления коэффициентов фугитивности в настоящей работе использовано уравнение состояния РКС, являющееся кубическим уравнением ван-дер-ваальсового типа:

$$V^3 - \frac{RT}{p}V^2 + \left(\frac{a(T)}{p} - \frac{RTb}{p} - b^2\right)V - \frac{a(T)b}{p} = 0 \qquad (2)$$

Коэффициенты фугитивности φ_i^L, φ_i^V компонентов в бинарной смеси по уравнению состояния РКС имеют вид:

$$RT\ln\phi_i = -RT\ln\frac{V-b}{V} + \left(\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{b\,(V+b)} + \frac{a}{b^2}\ln\frac{V+b}{V}\right)b_{ii} - \frac{2\,(1-x_i)\,(a_{12}+x_i a_{ii})}{b}\ln\frac{V+b}{V} - RT\ln\frac{PV}{RT}, \qquad (3)$$

где V – молярный объем, P – давление, T – температура, a и b – параметры, учитывающие притяжение и отталкивание частиц в системе и даются выражениями:

$$a = \sum_i\sum_j x_i x_j a_{ij}, \qquad (4)$$

$$b = \sum_i\sum_j x_i x_j b_{ij}, \qquad (5)$$

$$a_{ij} = (a_{ii}a_{jj})^{0.5}(1-k_{ij}), \qquad (6)$$

$$b_{ij} = \frac{b_{ii}+b_{jj}}{2}, \qquad (7)$$

где k_{ij} – бинарный параметр взаимодействия, a_{ii} и b_{ii} – параметры индивидуальных компонентов смеси:

$$a_{ii}(T) = a_{ii}(T_r)\,g_{ii}(T_c), \qquad (8)$$

$$a_{ii}(T_r) = (1 + (0.48 + 0.574\omega - 0.17\omega^2)(1 - T_r^{0.5}))^2, \qquad (9)$$

$$a_{ii}(T_c) = 0.42748\frac{R^2T_c^2}{P_c}, \qquad (10)$$

$$b_{ii} = 0.08664\frac{RT_c}{P_c}, \qquad (11)$$

где ω – фактор ацентричности, T_c – критическая температура, P_c – критическое давление, $T_r=T/T_c$ – приведенная температура.

Таким образом, для проведения расчетов по уравнению состояния РКС необходимо иметь данные по критическим температурам T_c, давлениям P_c и факторам ацентричности ω компонентов смеси и параметр бинарного взаимодействия k_{ij}. Величины T_c, P_c и ω для широкого круга веществ, включая исследуемые в данной работе, имеются в справочной литературе [12].

Величину k_{ij} определяли следующим образом. При заданных значениях давления P и параметра k_{ij} решали уравнение (2) (относительно объема). Следует отметить, что уравнение РКС применимо, если выполняется условие $P < \frac{a}{b^2} - \frac{RT}{b}$. В пределах применимости уравнение РКС имеет три вещественных корня. Наименьший корень соответствует объему жидкой фазы, наибольший – газовой. Подстановкой найденных корней уравнения (2) в соотношение (3) рассчитываются величины φ_i^L и φ_i^V. Подстановка найденных значений φ_i^L и φ_i^V в (1) и решение указанной системы уравнений позволяет определить расчетные значения растворимости газов в воде x_2^L. Минимизация функции

$$\frac{1}{n}\sum_n\left(\frac{x_{2\,\exp}^L - x_{2\,calc}^L}{x_{2\,\exp}^L}\right)^2, \qquad (12)$$

где $x_{2\,\exp}^L$ – экспериментальные и $x_{2\,calc}^L$ – расчетные данные по растворимости газов в воде, n – число экспериментальных точек, дает искомое значение параметра k_{ij} для рассматриваемой системы вода – растворенный газ.

Экспериментальные данные по растворимости газов в воде и водно–солевых системах были взяты из [13,14]. Обнаружено, что для всех изученных газов зависимость k_{ij} от давления не-

* Здесь и далее по тексту используется рекомендованная ИЮПАК [10,11] система буквенных и символьных обозначений рассматриваемых величин. Подстрочные индексы 1, 2 и 3 означают, что данный параметр, соответственно, относится к растворителю, газу и электролиту. Надстрочные индексы V и L означают паровую (газовую) и жидкую фазы. Все используемые величины имеют размерность системы СИ

значительна и находится в пределах погрешности экспериментальных данных по растворимости 0,0001 молярной доли [13,14]. Зависимости k_{ij} от температуры приведены в табл. 1.

Таблица 1

Зависимость параметра бинарного взаимодействия k_{ij} от температуры

***Table 1.* The dependence of the binary interaction parameter on the temperature**

CO_2 – вода	T, K	313,20	353,11	373,26	393,17
	k_{ij}	-0,135	-0,095	-0,073	-0,045
CH_4 – вода	T, K	313,35	353,18	373,29	–
	k_{ij}	-0,329	-0,217	-0,155	–

Полученные данные параметров бинарного взаимодействия газ – вода k_{ij} в дальнейшем использовали как фиксированные значения (т.е. без варьирования) при расчетах растворимости газов в водно-солевых системах.

2. Система вода – растворенный газ – электролит

Модель для описания растворимости газов в водно-солевых системах основана на предположении об отсутствии электролита в газовой фазе. Такой подход позволяет в дальнейшем при расчете растворимости газов в системах вода – электролит ограничиться только выражением для коэффициента фугитивности неэлектролитов. Для расчета коэффициента фугитивности неэлектролита применяли уравнение [9]:

$$\ln\varphi_i = \ln\varphi_i^{EOS} + \ln\gamma_i^{EL}, \qquad (13)$$

где φ_i^{EOS} – коэффициент фугитивности, определяемый на основе уравнения состояния при помощи соотношения (3), γ_i^{EL} – коэффициент активности неэлектролита в растворе, обусловленный электростатическим вкладом.

Для расчета логарифма коэффициента активности $\ln\gamma_i^{EL}$ в соотношении (13) использовали модифицированное уравнение Дебая – Хюккеля [9]:

$$\ln\gamma_i^{EL} = \frac{2AM_i d_m}{d_i B^3} f(BI^{0.5}), \qquad (14)$$

$$f(BI^{0.5}) = 1 + BI^{0.5} - 1/(1 + BI^{0.5}) - 2\ln(1 + BI^{0.5}), \qquad (15)$$

$$A = 1.327757 \times 10^5 d_m^{1/2} / (\varepsilon_m T)^{3/2}, \qquad (16)$$

$$B = 6.359696 \times d_m^{1/2} / (\varepsilon_m T^{1/2}), \qquad (17)$$

где ε_m – диэлектрическая константа бессолевого раствора, M_i – молярная масса чистого компонента, а d_i и d_m – плотности, соответственно, чистого компонента и бессолевого раствора.

Диэлектрическая константа бессолевого раствора, согласно [9], дается выражением:

$$\varepsilon_m = x_{H_2O}\varepsilon_{H_2O}, \qquad (18)$$

где x_{H_2O} – молярная доля воды в бессолевом растворе, ε_{H_2O} – диэлектрическая постоянная воды.

Отношение плотностей чистого компонента и бессолевого раствора представляется в виде

$$d_m / d_i = h_{is} M_m / M_i, \qquad (19)$$

где M_m – молярная масса бессолевого раствора, определенная как $\sum_i x_i M_i$, h_{is} – может быть интерпретирована как параметр бинарного взаимодействия между растворенной солью и неэлектролитом. На основе соотношения (19) уравнение (14) записывается как:

$$\ln\gamma_i^{EL} = \frac{2Ah_{is}M_m}{B^3} f(BI^{0.5}). \qquad (20)$$

Поскольку плотность и молярная масса воды приближенно равны плотности и молярной массе бессолевого раствора, в настоящей работе параметр бинарного взаимодействия между растворенной солью и водой h_{is} для всех систем принят равным единице. Параметр бинарного взаимодействия между растворенной солью и газом был определен тем же способом, что и параметр бинарного взаимодействия k_{ij} и составляет 60 для системы вода–CO_2–NaCl и 18,6 для системы вода–CH_4–LiCl. Отклонения расчетных значений растворимости от экспериментальных данных, согласно формуле (12), представлены в табл. 2.

Таблица 2

Отклонения расчетных значений растворимости от экспериментальных данных согласно формуле (12)

***Table 2.* Deviation of calculated solubility from the experimental data according to formula (12)**

T, K	CO_2 – вода	CH_4 – вода	CO_2 – вода – NaCl	CH_4 – вода – KCl
313	$0.7\cdot10^{-3}$	$0.1\cdot10^{-3}$	$3.1\cdot10^{-3}$	$2.3\cdot10^{-3}$
353	$2.6\cdot10^{-3}$	$1.6\cdot10^{-3}$		
373	$3.5\cdot10^{-3}$	$1.6\cdot10^{-3}$		
393	$1.6\cdot10^{-3}$	–		

Таким образом, с использованием разработанного метода рассчитаны численные значения растворимости диоксида углерода и метана в воде и водно–электролитных системах H_2O–NaCl и H_2O–KCl. Определены зависимости величины k_{ij} от температуры для систем CO_2–вода и CH_4–вода. Установлено, что параметр h_{is} не зависит от температуры, давления и концентрации электролита в исследованном интервале параметров состояния. Результаты расчетов и литературные данные приведены на рис. 1-5. Как видно из рисунков, в пределах применимости уравнения состояния Редлиха-Квонга-Соаве, предложенный метод расчета дает хорошее согласие с экспериментальными данными и может быть рекомендован для прогнозируемого расчета растворимости газов в воде и

водно–солевых системах в широком диапазоне параметров состояния.

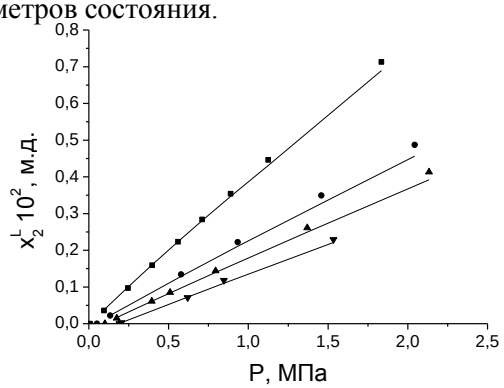


Рис. 1. Растворимость x_2^L CO_2 в чистой воде при различных давлениях и температурах: экспериментальные данные ■– 313.2 К, ●– 353.11 К, ▲–373.26 К, ▼–393.17 К [13], сплошная линия – расчет

Fig. 1. The solubility x_2^L of CO_2 in pure water at various pressures and temperatures: experimental data ■- 313.2 K, ●- 353.11 K, ▲-373.26 K, ▼ -393.17 K [13], solid line – calculation

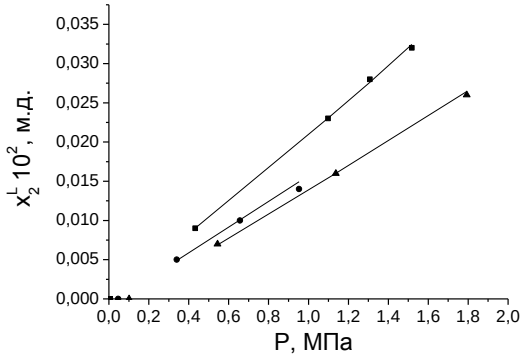


Рис. 2. Растворимость x_2^L CH_4 в чистой воде при различных давлениях и температурах: экспериментальные данные ■– 313.35 К, ●– 353.18 К, ▲–373.29 К, [14], сплошная линия – расчет

Fig. 2. The solubility x_2^L of CH_4 in pure water at various pressures and temperatures: experimental data ■- 313.35 K, ●- 353.18 K, ▲-373.29 K [14], solid line – calculation

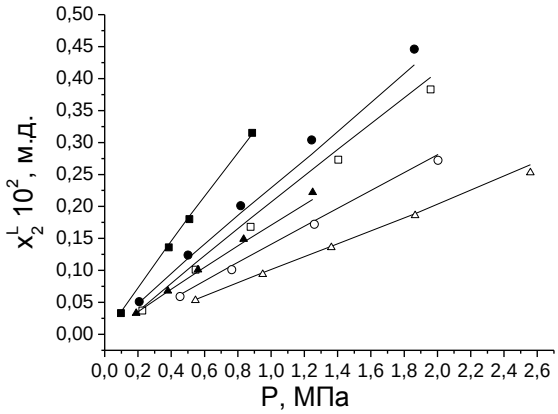


Рис. 3. Растворимость x_2^L CO_2 в водном растворе NaCl при различных давлениях, температурах и концентрации NaCl: экспериментальные данные ■– 313.38 К, 0.52 m ●– 313.31 К, 2.50 m, ▲–313.38 К, 4.00 m □–353.08 К, 0.52 m, ○–353.07, 2.5 m, △–352.77, 4.34 m [13], сплошная линия – расчет.

Fig. 3. The solubility x_2^L of CO_2 in aqueous NaCl solution at different pressures, temperatures and concentrations of NaCl: experimental data ■– 313.38 K, 0.52 m ●– 313.31 K, 2.50 m, ▲–313.38 K, 4.00 m □–353.08 K, 0.52 m, ○–353.07, 2.5 m, △–352.77, 4.34 m [13], solid line – calculation

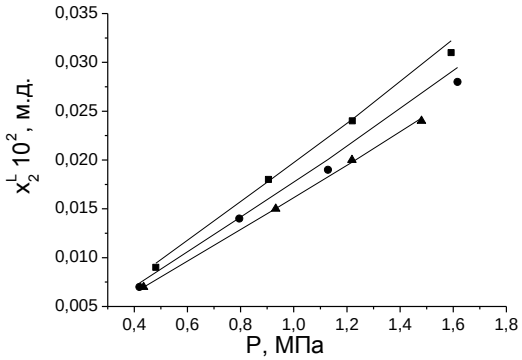


Рис. 4. Растворимость x_2^L CH_4 в водном растворе LiCl при различных давлениях, температурах и концентрации LiCl: экспериментальные данные ■– 313.51 К, 0.99 m ●– 313.17 К, 2.49 m, ▲–313.15 К, 3.99 m [14], сплошная линия – расчет

Fig. 4. The solubility x_2^L of CH_4 in aqueous LiCl solution at different pressures, temperatures and concentrations of LiCl: experimental data ■– 313.51 K, 0.99 m ●– 313.17 K, 2.49 m, ▲–313.15 K, 3.99 m [14], solid line - calculation

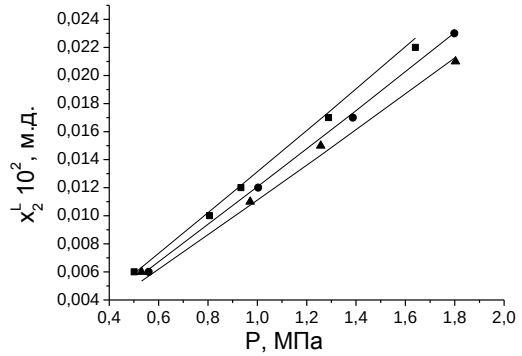


Рис. 5. Растворимость x_2^L CH_4 в водном растворе LiCl при различных давлениях, температурах и концентрации LiCl: экспериментальные данные ■– 373.17 К, 1.01 m ●– 373.21 К, 2.49 m, ▲–373.19 К, 3.99 m [14], сплошная линия – расчет

Fig. 5. The solubility x_2^L of CH_4 in aqueous LiCl at different pressures, temperatures and concentrations of LiCl: experimental data ■– 373.17 K, 1.01 m ●– 373.21 K, 2.49 m, ▲–373.19 K, 3.99 m [14], solid line - calculation

ЛИТЕРАТУРА

1. **Хан С.Н., Абросимов В.К.** // Газовая промышленность. 2010. № 8. С. 56-60.;
   Khan C.N., Abrosimov V.K. // Gazovaya Promyshlennost' 2010. N 8. P. 56-60 (in Russian).
2. **Абросимов В.К., Лебедева Е.Ю.** // Журн. структ. химии. 2012. Т. 53. № 3. С. 493-500;
   Abrosimov V.K., Lebedeva E.Yu. // Zhurn. Struck. Khimii. T. 53. N 3. P. 493-500 (in Russian).
3. **Афанасьев В.Н., Голубев В.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 11. С. 43-46.;
   Afanasiev V.N., Golubev V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 11. P. 43-46 (in Russian).
4. **Афанасьев В. Н., Устинов А. Н., Голубев В. А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 3. С. 73-77;

Afanasiev V. N., Ustinov A. N., Golubev V. A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 3. P. 73-77 (in Russian).
5. **Chapoy A., Coquelet C., Richon D.** // Fluid Phase Equilibria. 2003. V. 214. P. 101-117.
6. **Haghighi H., Chapoy A., Tohidi B.** // Oil & Gas Science and Technology-Rev. IFP. 2009. V. 64. N 2. P. 141-154.
7. **Portier S., Rochelle C.** // Chemical Geology. 2005. V. 217. P. 187-199.
8. **Soave G.** // Chemical Engineering Science. 1972. V. 27. P. 1197-1203.
9. **Aasberg-Retersen K., Stenby E., Fredenslund. A.** // Ind. Eng. Chem. Res. 1991. V. 30. N 9. P. 2180 –2185.
10. Quantities, Units and Symbols in Physical Chemistry (Green Book of IUPAC phys. chem. div.) 2nd ed. – Oxford: Blackwell Science Ltd. 1993. 165 p.
11. Glossary of terms related to solubility (IUPAC Recommendation 2008) // Pure Appl. Chem. 2008. V. 80. N 2. P. 233-276.
12. http://webbook.nist.gov
13. **Kiepe J., Horstmann S., Fischer K. Gmehling J.** // Ind. Eng. Chem. Res. 2002. V. 41. N 17. P. 4393-4398.
14. **Kiepe J., Horstmann S., Fischer K., Gmehling J.** // Ind. Eng. Chem. Res. 2003. V. 42. N 17. P. 5392-5398.

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 57 (6) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014

УДК 541.138.2+621.9.047.7

С.А. Силкин*,, А.В. Готеляк*, В.В. Данильчук*, А.И. Дикусар*,****

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ Co-W ПОКРЫТИЙ ИЗ ГЛЮКОНАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА В ЯЧЕЙКЕ ХУЛЛА С ВРАЩАЮЩИМСЯ ЦИЛИНДРИЧЕСКИМ ЭЛЕКТРОДОМ

(*Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
**Институт прикладной физики АН Республики Молдова)
e-mail: dikusar@phys.asm.md

При использовании ячейки Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом (ВЦЭ) исследованы зависимости выхода по току и соотношения элементов в покрытии при электроосаждении Co-W сплавов из глюконатного электролита (pH 6,5) в зависимости от плотности тока первичного распределения, гидродинамических условий и степени эксплуатации электролита Q (А·час/л). Формирование состава покрытий определяется электроосаждением из соответствующих глюконатных кобальтового и кобальт-вольфрамового (с соотношением Co:W 1:1) комплексов. При длительной эксплуатации электролита наблюдается увеличение содержания W в сплаве и снижение выхода по току.

Ключевые слова: электроосаждение сплавов, индуцированное соосаждение, электролитические Co-W покрытия, глюконатный электролит, ячейка Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом

Исследование и разработка методов получения и управления свойствами (механическими, магнитными, каталитическими) электроосажденных сплавов на основе металлов группы железа с тугоплавкими металлами и, в частности, Co-W сплавов, является одной из приоритетных задач современного электрохимического материаловедения [1], поскольку такие покрытия: а) являясь, как правило, нанокристаллическими, могут проявлять необычные свойства [1-6]; б) представляют собой пример, т.н. “аномального” электроосаждения, механизм которого до конца не ясен, а, следовательно, далеко не всегда имеется возможность управлять составом и свойствами получаемых покрытий [1,3,4,7-10]. Отличие “аномального” электроосаждения сплавов от нормального заключается в том, что при “нормальном” электроосаждении возможно предсказать состав покрытий на основе электрохимических характеристик отдельных компонентов сплава [11].

“Аномальное” электроосаждение Co-W покрытий из различных электролитов представляет собой пример, т.н. индуцированного соосаждения [1,7], в соответствии с которым электроосаждение W в покрытие возможно только при наличии в растворе ионов металла группы железа (например, кобальта).

Для получения нанокристаллических Co-W покрытий используются различные электролиты [4]. Одним из наиболее применяемых и распространенных является глюконатный [2,3,12]. При его использовании возможно получение износостойких и коррозионностойких покрытий, а сама технология может быть эффективной альтернативой получения хромовых покрытий из шестивалентного хрома [2,12].

В [13] с использованием гель-хроматографического исследования состава этого электролита, а также циклической вольтамперометрии с целью изучения электрохимической активности соответствующих комплексов, было показано, что формирование состава покрытия из такого раствора осуществляется вследствие электроосаждения из соответствующих глюконатных комплексов (кобальтового и кобальт-вольфрамового, в котором соотношение кобальта и вольфрама в комплексе 1:1). Точный состав этих комплексов не был определен, однако, было показано, что они представляют собой ассоциаты с молекулярной массой около 1000 г/ моль. Соотношение скоростей процессов восстановления вышеуказанных комплексов, а также реакции выделения водорода определяет и скорость осаждения, и состав покрытия. В [13] было также показано, что как на скорость осаждения, так и на состав покрытий (в том числе фазовый) влияют pH раствора и гидро-

динамические условия электроосаждения.

Однако электрохимический метод исследования, использованный в [13], не позволял исследовать непосредственно состав электроосадков в зависимости от условий электроосаждения, а относительно скорости процесса можно было судить по косвенным показателям.

Настоящая работа, которую можно рассматривать, в том числе, и как продолжение [13] и как ее развитие, посвящена исследованию электроосаждения из глюконатного электролита в ячейке Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом (ХВЦЭ) [9,14,15].

Ее использование позволяет контролировать в процессе электроосаждения не только первичное распределение тока, но и гидродинамические условия, моделировать в одном эксперименте использование различных плотностей тока, а также определять рассеивающую способность электролита [16-18].

Особенностью исследуемого электролита являются относительно низкие концентрации компонентов, расходуемых в процессе электроосаждения, а, следовательно, и состав электролита и технологические показатели его, а также свойства покрытия, могут сильно изменяться в процессе его эксплуатации. С целью исследования работоспособности электролита и скорость осаждения (выход по току), и состав покрытий определяли в зависимости от степени его эксплуатации Q, которую оценивали величиной пропущенного заряда, отнесенного к объему раствора (А·час/л). Поскольку при увеличении Q изменяется концентрация соответствующих комплексов (и кобальтовых и кобальт-вольфрамового), а также их соотношение, получение информации об изменении и скорости осаждения и состава покрытия в зависимости от Q может послужить основой разработки новых составов глюконатного раствора с целью получения покрытий заданного состава и свойств.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Для проведения электроосаждения применяли ячейку Хулла с ВЦЭ в варианте, использованном в [17,18] (рис. 1). Использование этой схемы позволяло получить распределение плотностей тока (скоростей электрохимических процессов) вдоль поверхности ВЦЭ. Первичное распределение тока (то есть распределение, не осложненное дополнительными поверхностными процессами) применительно к использованной геометрии определялось следующим соотношением [14]:

$$\frac{i_{(x/h)}}{i_{ср}} = \frac{0,535 - 0,458(x/h)}{\{0,0233 + (x/h)^2\}^{1/2}} + 8,52 \cdot 10^{-5} \exp\{7,17(x/h)\}, \quad (1)$$

где h - высота ВЦЭ, x - текущее расстояние по поверхности ВЦЭ, $i_{ср}$ - средняя плотность тока на ВЦЭ.

При использованной геометрии (рис. 1, h=30 мм, r= 5мм, h/c=3, h/b= 10, b/c= 0,3, h/r = 6) ВЦЭ располагался в ячейке, соосно с изолирующей втулкой И таким образом, что нижний край его (фторопластовой изолирующей втулки) находился на расстоянии 5 мм выше нижнего края изолирующей втулки, а последний на расстоянии 20 мм от дна ячейки).

Возможно различное расположение анода относительно ВЦЭ (А1 и А2 на рис. 1). Согласно [14], при использованных геометрических параметрах ячейки расположение анода не влияет на первичное распределение тока.

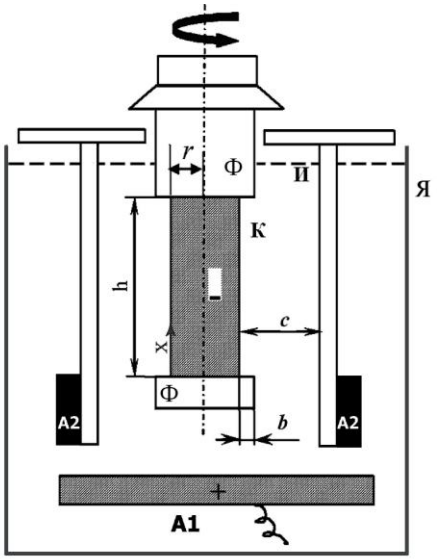


Рис. 1. Схема ячейки Хулла с ВЦЭ. (К –вращающийся цилиндрический электрод (катод); А - графитовый анод (индексы 1 и 2 показывают различное расположение анода); И-изолирующая цилиндрическая втулка; Я - ячейка с электролитом; Ф - фторопластовые втулки)

Fig. 1. Hull cell scheme. (K-rotating cylindrical electrode (cathode), A - graphite anode (indices 1 and 2 show a different arrangement of the anode);И - insulating cylindrical sleeve, Я - the cell with the electrolyte, Ф - teflon sleeves)

Однако, применительно к изучаемому процессу реальное распределение тока (и скоростей осаждения) зависело от расположения анода вследствие влияния газообразного кислорода, образующегося на аноде. Результаты, описанные в настоящей работе, получены для расположения анода А1 (рис. 1). Площадь графитовых анодов в обоих случаях была больше 50 см^2. Объем электролита в ячейке был равен 0,5 л.

Скорость вращения при использовании ячейки Хулла с ВЦЭ изменяли от 0 до 570 об/мин, что соответствовало изменению чисел Рейнольдса в интервале 0-2000. Известно [14,15], что при Re ≥ 200 на электроде подобного типа достигается тур-

булентный режим течения, а в условиях диффузионного контроля скорости реакции распределение толщин диффузионного и гидродинамического пограничных слоев равномерно по всей поверхности ВЦЭ (наблюдается равнодоступность поверхности).

Электрохимические измерения в ячейке Хулла с ВЦЭ проводили в гальваностатических условиях, задавая средние значения плотности тока 2 А/дм^2. Для использованного ВЦЭ с описанной выше геометрией распределение первичных плотностей тока было таким, как это следует из результатов, приведенных в таблице.

Таблица

Значения плотностей тока первичного распределения (А/дм^2) в использованной ячейке Хулла с ВЦЭ
Table. **The values of current density of the primary current distribution(A/dm^2) in rotating cylinder Hull cell**

№ точки	x/h	Локальная плотность тока, А/дм^2
1	0,1	6
2	0,24	4
3	0,37	2
4	0,51	1,5
5	0,64	1
6	0,77	0,66
7	0,91	0,5

Из приведенных результатов видно, что использование подобной геометрии для точек поверхности, расположенных на ВЦЭ в интервале значений *x/h* 0,1-0,91, плотность тока первичного распределения изменяется в 12 раз. После электроосаждения при выбранной средней плотности тока и скорости вращения ВЦЭ в 7 выбранных точках поверхности определяли (локально) состав покрытий (содержание W и Co методом EDS), а также фиксировали морфологию поверхности с использованием сканирующей электронной микроскопии (Hitachi Tabletop Microscope TM3000 с интегрированной системой EDS). Стандартное отклонение значений концентрации при измерении не превышало 0,3 ат. %.

После осаждения измеряли также шероховатость поверхности (по Ra). При этом предварительно измеряли в различных точках шероховатость исходной поверхности (до электроосаждения). Эти данные ниже не приводятся по той причине, что практически во всех случаях шероховатость поверхности после электроосаждения задавалась исходной. Электроосаждение проводили при фиксированном количестве электричества, равном ~ 600 Кл (1 час при средней плотности тока 2 А/дм^2) и температуре 60 ^{o}C. Также в гальваностатических условиях определяли средние значения выхода по току при различных скоростях вращения (числах Re). Выход по току рассчитывали, исходя из теоретического электрохимического эквивалента сплава, равного 0,311 мг/Кл, который с точностью ~1% не зависит от состава сплава (в исследуемом диапазоне концентраций W). Следует подчеркнуть, что если состав покрытий определяли локально в определенных точках ВЦЭ, то выход по току, измеренный по увеличению в весе, представлял собой интегральную величину по всей высоте образца.

Во всех экспериментах использовался один и тот же электролит, и конкретное значение Q соответствовало конечному времени обработки. Например, величина Q=1 А·час/л достигалась после пропускания тока 0,17 А в течение трех часов при объеме ячейки 0,5 л. При пропускании такого же тока через ячейку еще три часа достигалась величина проработки электролита 2 А·час/л и.т.д.

Латунные цилиндрические электроды непосредственно перед электроосаждением были покрыты подслоем никеля (меньше 1 мкм) из солянокислого электролита. Электролит никелирования включал раствор хлорида никеля (шестиводного) концентрацией 240 г/л и соляную кислоту концентрацией 80 г/л. Электроосаждение проводили в течение 1 мин при плотности тока 30 мА/см^2. В работе использовался глюконатный электролит следующего состава, моль/л: $CoSO_4$ – 0,053; Na_2WO_4 – 0,05; $C_6H_{11}NaO_7$ (глюконат натрия) – 0,55; H_3BO_3 – 0,65; NaCl – 0,51, pH=6,5.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из представленных на рис. 2 результатов измерения выходов по току видно, что интегральные значения скоростей осаждения: а) увеличиваются с увеличением скоростей вращения ВЦЭ; б) практически по линейному закону уменьшаются с ростом Q. Специальные измерения pH электролитов при увеличении Q показали, что изменения pH в процессе его длительной эксплуатации не происходит. Очевидно, что единственной причиной уменьшения выхода по току является изменение концентрации кобальтового и кобальт-вольфрамового комплекса и перераспределения скоростей процессов в пользу реакции выделения водорода.

Что же касается роста выхода по току с увеличением скорости перемешивания, то это может быть следствием нескольких причин. Во-первых, по причине того, что либо восстановление кобальтового комплекса, либо и кобальт-вольфрамового и кобальтового является диффузионно контролируемым процессом. Во-вторых, гидродинамика может влиять на pH приэлектродного слоя, и тем самым, менять состав и структуру

электровосстанавливаемых частиц [19]. В рамках гипотезы, представленной в [13] (основой которой являются результаты работы [1] применительно к электроосаждению никель-вольфрамовых покрытий из цитратного электролита), рост выхода по току при увеличении скорости перемешивания является следствием увеличения скорости осаждения кобальта из кобальтового глюконатного комплекса. В [13], а также в [20] на примере электроосаждения Co из цитратного раствора было показано, что этот процесс действительно диффузионно контролируемый.

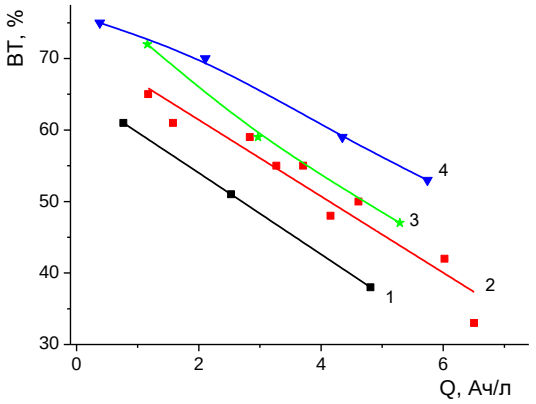


Рис. 2. Зависимость выхода по току от степени эксплуатации электролита Q при скоростях вращения ВЦЭ 0 (1), 270 (2), 410 (3), 570 (4)

Fig. 2. The dependence of the current efficiency on the degree of long-term operation of the electrolyte for rotating cylinder electrode rates, rpm: 0 (1) 270 (2) 410 (3) 570 (4)

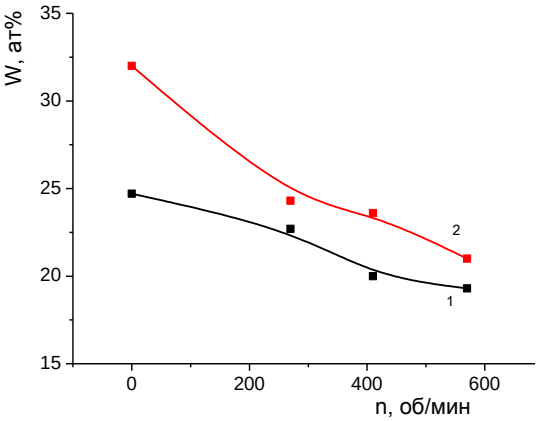


Рис. 3. Зависимость концентрации вольфрама в сплаве от скорости вращения ВЦЭ при Q = 0,8±0,3 (1), 2,6±0,3 (2) Ачас/л и плотности тока 2 А/дм^2

Fig. 3. The dependence of the tungsten content in alloy on rotating cylinder electrode rate for electrolyte long-term operation, Ah / l Q = 0.8 ± 0.3 (1), 2,6 ± 0.3 (2) and current density 2 A/dm^2

Если гидродинамические условия электроосаждения в существенно большей степени влияют на скорость осаждения кобальта из кобальтового комплекса, чем из кобальт-вольфрамового, тогда при увеличении числа Re соотношение скоростей восстановления из этих двух комплексов будет меняться в сторону увеличения скорости восстановления кобальтового комплекса и, как следствие, содержание кобальта в покрытии должно расти, а следовательно, уменьшаться содержание вольфрама. Это подтверждается результатами, приведенными на рис. 3.

Важно отметить, что и в описываемых результатах эксперимента, и в полученных ранее при использовании этого электролита [3], концентрация кобальта в покрытии превышает концентрацию вольфрама, в то время как в объеме электролита их концентрации равны. В рамках обсуждаемой гипотезы [13] это обусловлено тем, что кобальт осаждается как из кобальт-вольфрамового комплекса с соотношением кобальта и вольфрама в нем, равном 1:1, так и из кобальтового глюконатного комплекса.

Однако, именно вследствие этого, общая концентрация кобальта в электролите должна меняться в процессе его эксплуатации в существенно большей степени, чем концентрация вольфрама. Следовательно, при росте Q должна увеличиваться концентрация W в покрытии, что и наблюдается в эксперименте (рис. 4).

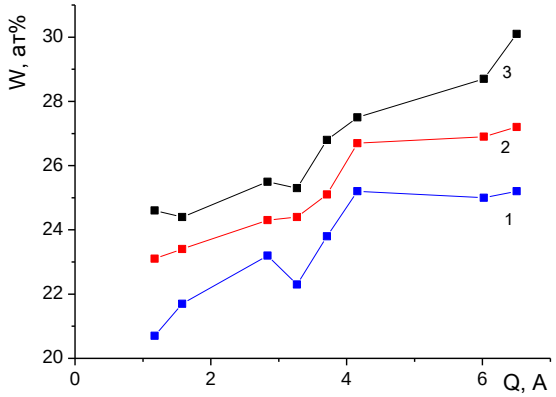


Рис. 4. Влияние степени эксплуатации электролита Q на концентрацию вольфрама в сплаве при скорости вращения ВЦЭ 270 об/мин для плотностей первичного распределения тока, А/дм^2: 1(1),2 (2), 4 (3)

Fig. 4. The influence of the degree of electrolyte long-term operation on tungsten content in alloy with rotating cylinder electrode rates of 270 rpm for the primary distribution of current densities, A/dm^2: 1(1),2 (2), 4 (3)

Из результатов, представленных на рис. 4, видно также, что концентрация W в покрытии увеличивается с ростом плотности тока. Если сравнить эти результаты с представленными в [3], то очевидно, наблюдаемая зависимость (возрастающая) должна иметь место в определенном интервале плотностей тока.

Вместе с тем, необходимо отметить, что возрастание концентрации вольфрама в покрытии с ростом Q отнюдь не является монотонным (рис. 4). При определенных значениях Q возможны отклонения, когда концентрация W остается постоянной и даже уменьшается с ростом проработки

электролита. Это означает, что, не смотря на существенно большее падение общей концентрации кобальта в растворе в процессе длительной эксплуатации электролита, при достижении определенных Q концентрация кобальта в покрытии может не уменьшаться, а возрастать. Фиксируемые отклонения: а) выходят за пределы ошибки измерений; б) наблюдаются при различных плотностях тока (рис. 4).

Было отмечено, что при достижении таких условий и скорость осаждения, и рассеивающая способность электролита будут скачкообразно изменяться (подробнее эти результаты будут представлены в отдельном сообщении). Отмечено также, что достижение таких критических значений Q зависит от гидродинамических условий (критическое значение Q увеличивается с увеличением скорости перемешивания). Очевидно, в процессе длительной эксплуатации глюконатного электролита возможны не только уменьшение концентрации соответствующих комплексов, состав и скорость осаждения которых определяют состав покрытия, но может происходить перестройка самих комплексов. Для увеличения работоспособности процесса необходимо использование растворимых анодов, как это предложено в [21] для электроосаждения Ni-W покрытий из цитратно-аммиачного электролита.

ВЫВОДЫ

Показано, что выход по току процесса электроосаждения Co-W покрытий из глюконатного электролита увеличивается с ростом скорости перемешивания (критерия Re для вращающегося цилиндрического электрода) и уменьшается с увеличением степени эксплуатации электролита (при достижении степени эксплуатации 5 А·ч/л ~ в 2 раза для чисел Re~1000).

Увеличение скорости перемешивания (числа Re) снижает концентрацию W в покрытии, которая увеличивается с увеличением плотности тока электроосаждения и степени эксплуатации электролита.

Комплекс наблюдаемых особенностей является следствием того, что электроосаждение происходит из двух различных глюконатных комплексов (Co-W с соотношением Co:W 1:1 и глюконатного). Восстановление глюконатного комплекса происходит при диффузионном контроле скорости электродного процесса.

Уменьшение концентрации комплексов в процессе длительной эксплуатации электролита приводит к существенному снижению выхода по току. Для повышения работоспособности электролита необходимо использование растворимых анодов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Eliaz N., Gileadi E.** Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium will Transition Metals In: Modern Aspects of Electrochemistry. New York: Springer. 2008. V. 42. P. 191-301;
2. **Weston D.P., Shipway P.H., Harris S.J., Cheng M.R.** // Wear. 2009. V. 267. P. 934-943;
3. **Weston D.P., Harris S.J., Shipway N.J.**, **Yap G.N.** // Electrochim. Acta. 2010. .V. 55. N 20. P. 5695-5708;
4. **Tsyntsaru N., Cesiulis H., Donten M., Sort j., Pelliccer E., Podlaha-Murphy E.J.** // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2012. V. 48. N 6. P. 491-520;
5. **Tsyntsaru N., Cesiulis H., Pellicer E., Celis J.-P, Sort J. //** Electrochim Acta. 2013. V. 104. P. 94-103;
6. **Bobanova Zh.I., Dikusar A.I., Cesiulis H., Celis J.-P., Tsyntsaru N., Prosycevas I.** // Russ. J. Electrochem. 2009. V. 45. N 8. P. 895-901;
7. **Brenner A.** Electrodeposition of Alloys. New York. Academic Press Inc. 1963.
8. **Васько А.Т.** Электрохимия молибдена и вольфрама. Киев: Техника. 1977;
   Vas'ko A.T. Electrochemistry of molybdenum and tungsten. Kiev: Technika. 1977 (in Russian).
9. **Podlaha E.J., Landolt D.** // J. Electrochem. Soc. 1996. V. 143. P. 885-892;
10. **Gamburg Yu.D., Zaharov E.N., Goryunov G.E.** // Russ. J. Electrochem. 2001. V. 37. P. 670-673;
11. **Балмасов А.В., Шеханов Р.Ф., Донцов М.Г., Сонин А.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2005. Т. 48. Вып. 6. С. 15-17;
    Balmasov A.V., Shekhanov R.F., Dontsov M.G., Sonin A. V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2005. V. 48. N 6. P. 15-17 (in Russian);
12. **Weston D.P., Harris S.J., Capel H., Ahmed N., Shipway P.H., Yellup J.M.** // Trans. Inst. Metal Finish. 2010. V. 88. P. 47-56;
13. **Shulman A.I., Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikusar A.I.** // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2014. V. 50. N 1. P. 9-17.
14. **Madore C., West A.C., Matlosz M., Landolt D.** // Electrochim. Acta. 1992. V. 37. N 1. P. 69;
15. **Eisenberg M., Tobias C.W., Wilke C.R.** // J. Electrochem. Soc. 1954. V. 101. P. 306;
16. **Madore C., Landolt D., Haßenpflug C., Hermann J.A.** // Plating and Surface Finishing. 1995. V. 82.(August). P. 36–41;
17. **Бобанова Ж.И., Ющенко С.П., Яковец И.В., Яхова Е.А., Дикусар А.И.** // Электронная обработка материалов. 2000. № 6. С. 4-15;
    Bobanova Zh.I., Yushchenko S.P., Yakovets I.V., Yakhova E.A., Dikusar A.I. // Electronnaya obrabotka materialov.2000. N 6. P. 4-15 (in Russian);
18. **Silkin S.A., Belevskii S.S., Gradinar A.S., Petrenko V.I., Yakovets I.V., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I.** // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2010. V. 46. N 3. P. 206-214;
19. **Belevskii S.S., Cesiulis H., Tsyntsaru N.I., Dikusar A.I.** // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2010. V. 46. N 6. P. 570-578;
20. **Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikusar A.I.** // Surf. Eng. Appl. Electrochem. 2009. V.45 №6. P.446-454.
21. **Кабанда А., Соболь О.Е., Кукушкина К., Ярлыков М.М., Кудрявцев В.Н.** // Гальванотехника и обработка поверхностей. 1998. № 3. С.24-28;
    **Kabanda A., Sobol` O.E., Kukushkina K., Yarlykov M.M., Kudryiavtsev V.N.** // Gal`vanotekhnika i obrabotka poverkhnostei`. 1998. N 3. P.24-28 (in Russian).

УДК 677.21.027.26.074

А.В. Чешкова, С.Ю. Шибашова, В.А. Козлов

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ УЛЬТРАЗВУКОВОЙ И ГИДРОФЕРМЕНТАТИВНОЙ ОБРАБОТКИ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ЗЕРНОВОГО СУСЛА

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

Целью настоящей работы являлось исследование перспектив совмещения технологий переработки крахмалсодержащего сырья на основе применения высокоэкологичных способов целенаправленного изменения исходных свойств зерна: ультразвука и биокатализа. На основе данных физико-химического анализа выявлена композиция ферментов, обеспечивающая глубокую конверсию структурообразующих полисахаридов (пектинов и гемицеллюлоз), разрушение крахмальных зерен при насыщении зернового сусла сахарами и оценена глубина изменения технологических свойств полупродуктов спиртового производства в зависимости от режимов обработки.

Ключевые слова: фермент, ультразвук, биополимер, процесс

Настоящее исследование посвящено изучению процесса получения сусла при подготовке зернового сырья к спиртовому брожению. Объектом исследования являлось пшеничное зерно среднего помола урожая 2011 г., поступившее на спиртовые заводы РФ. В контрольных опытах применяли многостадийную технологию с применением на стадии осахаривания препарата Амилаза N. В качестве интенсификаторов процесса деструкции полисахаридной структуры зерна использовали промышленно выпускаемые ферменты : Амилаза N – фермент эндотипа, гидролизующий α-1,4-глюкозидные связи крахмала; Fibrezyme LBL - нейтральная целлюлаза и гемицеллюлаза (карбогидраза); Mannaway 4.0 L - препарат эндотипа, представляющий собой гемицеллюлазу-маннаназу гидролизующую β–1,4 связи в галактоманнане; Scourzyme L (ф. Novozymes) - пектиназа, обладающая полигалактуроназной, пектинэстеразной активностью. Ранее доказана перспективность использования данной композиции с целью более глубокой конверсии зерна [1].

Особый интерес, с точки зрения создания энергоэкономных режимов, вызывает понижение температуры как стадии клейстеризации, так и в процессе осахаривания. Поставленная цель определила выбор технологии, где первой стадией является УЗ обработка в течение 1-20 мин при жидкостном модуле 1:3, второй - гидроферментативная обработка композицией гидролаз, совмещающая стадии разваривания и осахаривания при модуле 1:5. Концентрация ферментов составляла 5% от массы субстрата, температура процесса 58-60ºС при варьировании длительности от 10 до 90 мин. Инактивация ферментов осуществлялась при 98ºС в течение 10 мин.

Ультразвуковая обработка осуществлялась на установке УЗВ-28/200 МП с объемом рабочей камеры 30 литров, оснащенной пьезокерамическими преобразователями и встроенным генератором мощностью 3,5 кВт, автоматическим устройством для подогрева раствора и таймером. Помещение нативного молотого зерна в озвучаемый раствор приводит к образованию микропузырьковых зародышей на границе раздела фаз субстрат– жидкость. При переходе в область повышенного давления пузырьки, достигнувшие максимального размера, резко схлопываются и в кавитационной области возникают мощные гидродинамические возмущения в виде микроударных волн и микропотоков. Тонкие сольватные слои по мере их утолщения оказывают возрастающее расклинивающее давление, деградируя поверхностные структуры зерна, существенно повышая реакционную поверхность для действия ферментов и сорбционную способность субстрата в результате эмульгирования гидрофобных соединений [2].

Из представленных диаграмм можно видеть, что в результате комбинирования воздействий обеспечивается деэкранирование гранул крахмала от полисахаридов некрахмальной природы и, как следствие, более полное экстрагирование веществ в раствор, при этом процентное содержание сахаров в гидролизате низкой вязкости возрастает более чем в 1,5 раза (рис. 1 а,б,в). Оценка влияния длительности комбинированного воздействия на модельных субстратах (клейстеризованный крахмал, агар-агара) показала, что кинематическая вязкость системы снижается в разы уже на первой минуте обработки. (рис. 2).

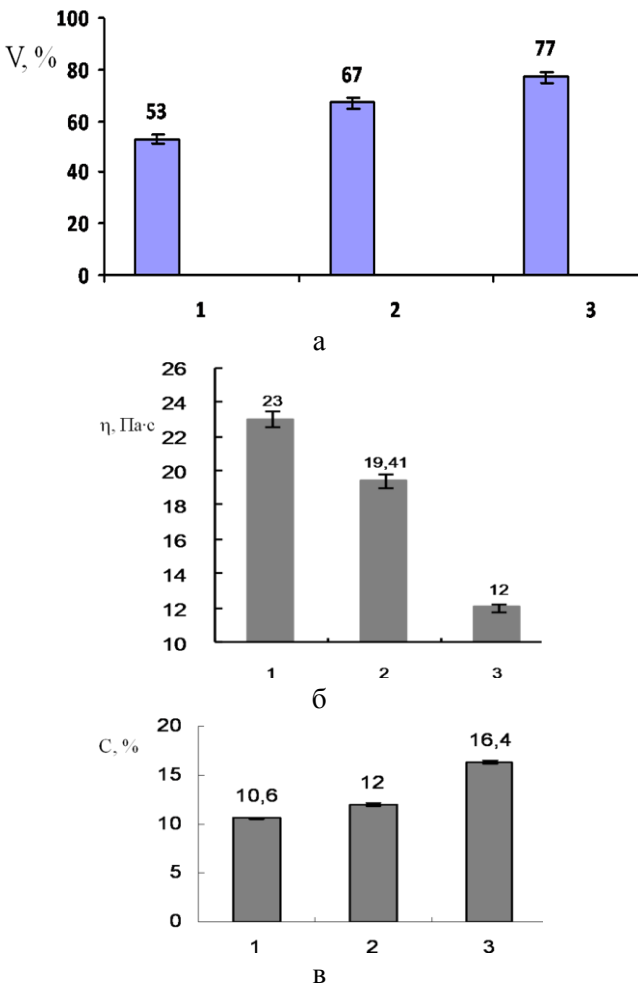


Рис. 1. Диаграммы изменения объема гидролизата (а), вязкости (б) и процентного содержания сахаров (в) в процессе гидроферментативной и комбинированной обработки: 1- высокотемпературная обработка в присутствии Амилазы N; 2 – низкотемпературный совмещенный процесс в присутствии Амилазы N, Fibrezyme LBL, Mannaway 4.0 L, Scourzyme L; 3 – комбинированная ультразвуковая обработка и низкотемпературная гидроферментативная обработка полиферментным составом

Fig. 1. Diagrams of hydrolysate volume changes (а), viscosity (б) and percentage of sugars (в) in process of hydrofermentative and the combined processing: 1 – high-temperature gelatinization and saccharification in the presence of Amilazy N; 2 – the low-temperature combined process in the presence of Amylase N, Fibrezyme LBL, Mannaway 4.0 L, Scourzyme L; 3– the combined ultrasonic processing and low-temperature hydrofermental processing by polyfermental composition

Таким образом, активация зерна ультразвуковым воздействием обеспечивает деградацию плотных поверхностных структур некрахмальной природы, более высокую сорбцию ферментов на поверхности модифицированного субстрата и, как следствие, способствует их диффундированию во внутренние структуры. Разрушение высококристаллических структур биополимера под воздействием ультразвука позволяет интенсифицировать процессы набухания зерна за счет повышения его сорбционной восприимчивости, а также способствует более глубокой его деструкции. На рис. 3 показано, что вязкость гидролизата, полученного комбинированным воздействием полиферментной композиции резко снижается уже в течение 10 мин.

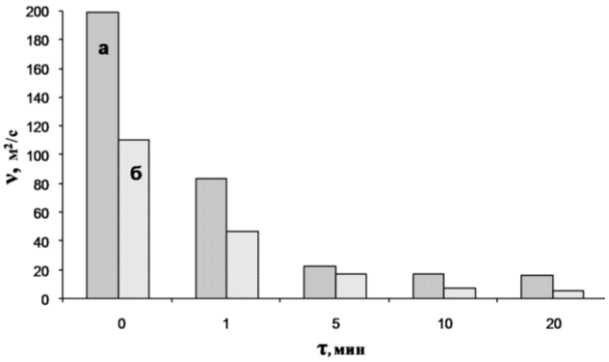


Рис. 2. Влияние ультразвуковой обработки на степень разрушения клейстеризованного крахмала и агар-агара: а – без ферментов, б – в присутствии ферментной композиции

Fig. 2. The influence of ultrasonic processing on destruction degree of gelatinizationed starch and pectins: а – no enzymes, б – in the presence of fermental composition

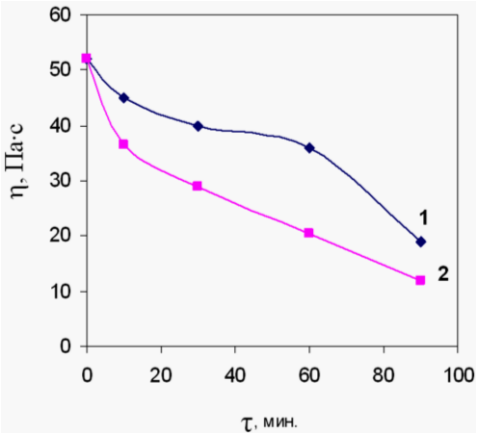


Рис. 3. Зависимость вязкости раствора гидролизата от длительности гидроферментативной обработки композицией ферментов: Amilazy N, Fibrezyme LBL, Mannaway 4.0 L, Scourzyme L (1) и комбинированного ферментативно-ультразвукового воздействия (2).

Fig. 3. The dependence of hydrolysate solution viscosity on duration of hydrofermentative processing by enzymes composition: Amylase N, Fibrezyme LBL, Mannaway 4.0 L, Scourzyme L (1) and the combined fermentative-ultrasonic influence (2)

Наглядной иллюстрацией процессов деградации структуры биополимера являются фотографии гидролизата при увеличении изображения 1:600. В результате воздействия ультразвука на стадии предобработки сырья и комплекса ферментов достигается высокая степень дисперсности модифицированного зерна (рис. 4). Наблюдаемое диспергирование системы сравнимо по качеству с эффектом, получаемым с использованием традиционного постадийного высокотемпературного режима с использованием амилаз.

Значительное повышение разрушения крахмальных гранул при воздействии на нее ульт-

развука можно объяснить тем, что в области повышенного давления возникают мощные гидродинамические возмущения. Кроме того, схлопывание пузырьков сопровождается локальным разогревом вещества [3]. Такое воздействие приводит к разрушению и более глубокому диспергированию твердых тел, деструкции разветвленных полимерных молекул некрахмальных и крахмальных полисахаридов. Совокупность явлений благоприятствует переводу сахаров в раствор. Таким образом, совокупность физико-химических и биохимических взаимодействий приводит к более эффективному извлечению зерен крахмала из полисахаридной матрицы и получению мелкодисперсного экстракта.

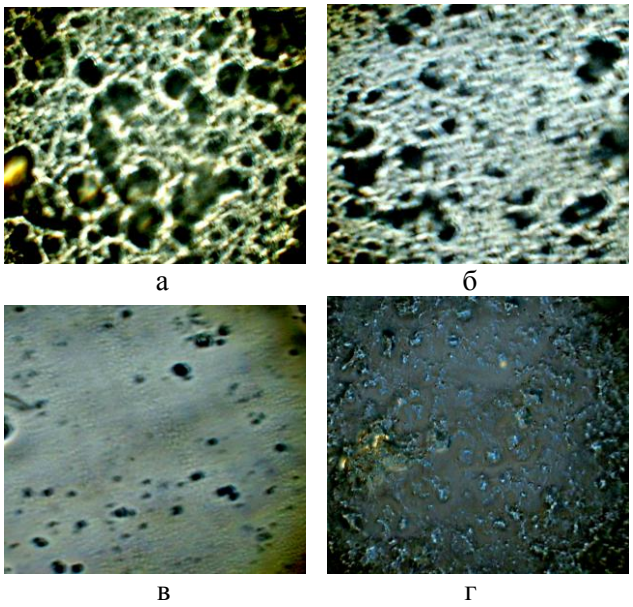


Рис. 4. Фотографии нативного и модифицированного полуфабриката спиртового производства: (а) – низкотемпературная модификация без ферментов, (б) – низкотемпературная обработка в присутствии Амилазы N, Fibrezyme LBL, Mannaway 4.0 L, Scourzyme L, (в) – комбинированная низкотемпературная гидроферментативная и ультразвуковая обработка; (г) – высокотемпературное осахаривание с Амилазой N

Fig. 4. Pictures of native and modified semiproduct of alcohol production: (a) – low-temperature modification without enzymes; (б) – low-temperature processing in the presence of Amylase N, Fibrezyme LBL, Mannaway 4.0 L, Scourzyme L; (в) – combined low-temperature processing by hydroferments and ultrasonic; (г) – high-temperature sacharification with Amylase N

Для исследования влияния ультразвуковой обработки на сырье в работе рассмотрены различные варианты получения сусла.

Представленные в таблице образцы, обрабатывались следующими способами: 1 – традиционный высокотемпературный режим с Амилазой N; 2 –совмещенная низкотемпературная технология с внесением Амилазы N и Scourzyme L; 3 – УЗ-обработанное зерно, способ без внесения гемицеллюлаз, 4 – тоже с внесением Scourzyme L; 5 – тоже с Mannaway 4.0 L. Установлено, что, независимо от варианта получения сусла, все образцы, где в качестве сырья применяли обработанную ультразвуком пшеницу, характеризовались повышенным содержанием в ней растворимых сухих веществ в сравнении с образцами, полученными из исходного зерна.

Показано, что ввод в зерновой замес композиции гемицеллюлаз повышает уровень перехода веществ зерна пшеницы в сусло. Совмещение ультразвуковой обработки с ферментативной позволяет увеличить количество сбраживаемых углеводов, в том числе свободных редуцирующих сахаров, а также содержание аминного азота.

Таким образом, доказана перспективность введения в технологию получения этанола стадии УЗ и ферментативной обработки зерна и перевода процесса на способ «холодного» затирания. (t=58-60 °C).

↓

УЗ обработка
Нагрев до 55-60 °C,
pH 5,5-6

↓

Введение ферментов ,
гидроферментативная
обработка

↓

Дезактивация
субстрата и ферментов

Таблица

Сравнительная характеристика показателей качества сусла

***Table.* The comparative characteristic of mash quality indicators**

Показатель	Способы обработки				
	1	2	3	4	5
	без ультразвука		с ультразвуком		
Массовая доля, %:					
- сухие вещества	16,0	14,1	15,1	15,4	15,9
- сбраживаемые углеводы	11,7	10,2	11,6	11,9	12,0
- редуцирующие сахара	3,0	4,07	4,7	4,9	5,0
- аминный азот	0,06	0,06	0,03	0,18	0,08

ВЫВОДЫ

1. На основе данных физико-химического анализа нативного и модифицированного растительного сырья выявлены преимущества использования комбинированной ультразвуковой и гид-

роферментативной обработки.

2. Доказана перспективность введения в технологию получения этанола стадии ультразвуковой и ферментативной обработки зерна и перевода процесса на способ «холодного» затирания. Полученные результаты открывают широкие перспективы для разработки низкотемпературных режимов клейстеризации и осахаривания крахмалсодержащего сырья для спиртовых производств.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Востриков С.В., Саутина Н.В.** // Производства спирта и ликероводочных изделий. 2005. № 4. С. 37-38;
Vostrikov S.V., Sautina N.V. // Proizvodstvo spirta i likero-vodochnykh izdeliy. 2005. N 4. P. 37-38 (in Russian).
2. **Маргулис М.А.** // ЖФХ. 2007. № 1. С. 136-147;
Margulis M.A. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2007. N 1. P. 136-147 (in Russian).
3. **Шибашов А.В., Шибашова С.Ю.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 50. Вып. 1. С. 80-82;
Shibashov A.V., Shibashova S.Yu. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 50. N 1. P. 80-82 (in Russian).

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

УДК 66.08

Ю.М. Артемкина, В.И. Ермаков, Л.В. Коваленко, Е.Н. Короткова, А.Г. Поливанова, В.В. Щербаков

ОСОБЕННОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНОЙ ЭНЕРГИИ ВОДНЫМИ РАСТВОРАМИ НА ЧАСТОТЕ 2455 МГц. I. РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева)
e-mail: yulyart@muctr.ru, shcherb@muctr.ru

Проведен анализ высокочастотной электропроводности растворов электролитов. Показано, что предельная высокочастотная электропроводность и высокочастотная электропроводность на частоте 2455 МГц уменьшаются при повышении концентрации растворов и различным образом изменяются с ростом температуры: предельная высокочастотная электропроводность увеличивается, а высокочастотная электропроводность на частоте 2455 МГц уменьшается. Определена скорость высокочастотного нагревания концентрированных растворов электролитов на частоте 2455 МГц.

Ключевые слова: высокочастотная электропроводность, растворы электролитов, высокочастотный нагрев

Высокочастотные (ВЧ) технологии в настоящее время широко применяются в химической технологии и биотехнологии. В результате воздействия электромагнитного ВЧ излучения на твердые, жидкие и газообразные среды представляется возможным существенным образом повысить эффективность различных химических процессов [1,2]. Достоинством применения ВЧ облучения в химической технологии является то, что энергия этого излучения поглощается равномерно по всему объему реакционной смеси. Кроме того, варьируя параметры ВЧ облучения, можно избирательно воздействовать на различные компоненты реакционной смеси.

Эффективное использование ВЧ излучения в химии и в химической технологии тормозится недостаточным освещением теоретических представлений, описывающих поглощение электромагнитного поля высокой частоты веществом. Это, в первую очередь, касается жидких полярных растворителей, а также растворов электролитов и неэлектролитов в этих растворителях, поскольку именно в них реализуется значительное количество химико-технологических процессов. В настоя-

щей работе, на основе фундаментальных теоретических представлений, рассматривается взаимодействие ВЧ электромагнитного поля с водными растворами электролитов и неэлектролитов, а также проводится анализ результатов экспериментальных исследований ВЧ облучения этих растворов на частоте 2455 МГц.

ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Поглощаемая веществом высокочастотная (ВЧ) энергия прямо пропорциональна величине его ВЧ удельной электропроводности (ЭП) κ'. При этом, поглощаемая электрическая мощность P связана с напряженностью электрического поля E соотношением [3]:

$$P = \kappa' E^2. \quad (1)$$

Таким образом, чем больше ВЧ ЭП вещества κ', тем интенсивнее это вещество должно поглощать энергию ВЧ поля. Рассмотрим зависимость ВЧ проводимости полярных растворителей и растворов электролитов в этих растворителях от частоты электромагнитного поля, концентрации и температуры.

В ВЧ электромагнитных полях зависимость активной κ' составляющей комплексной ЭП от частоты описывается выражением [4]:

$$\kappa' = \frac{\kappa_\infty}{1+\ \omega\tau^{\ 2}} \cdot\ \omega\tau^{\ 2}, \quad (2)$$

в котором ω – круговая частота, κ_∞ – предельная ВЧ ЭП. Величина κ_∞ определяется отношением статической диэлектрической проницаемости (ДП) ε_s к времени дипольной диэлектрической релаксации τ [5]:

$$\kappa_\infty = \frac{\varepsilon_s \varepsilon_0}{\tau} \quad (3)$$

В выражении (3) ε_0 – абсолютная ДП вакуума. При повышении частоты электромагнитного поля происходит увеличение активной составляющей ВЧ ЭП κ', которая при условии $\omega\tau$>>1 достигает своего предельного максимального значения, равного κ_∞.

В работе [6] проанализирована зависимость ВЧ ЭП воды и некоторых полярных растворителей от частоты электромагнитного поля и температуры. В этой работе показано, что в интервале частот 1 – 2450 МГц ВЧ ЭП полярных растворителей увеличивается с ростом частоты и снижается при повышении температуры. В результате был сделан вывод о том, что наиболее эффективное воздействие ВЧ электромагнитного поля на частоте 2450 МГц будет наблюдаться в воде при низких температурах. В метаноле, этаноле и пропаноле наиболее интенсивно воздействие ВЧ поля будет наблюдаться при повышенных температурах [6].

Анализ ВЧ ЭП растворов электролитов можно провести с использованием уравнений (2) и (3). Для установления характера температурной и концентрационной зависимости ВЧ ЭП можно воспользоваться значениями ε_s и τ растворов электролитов, приведенными в справочнике Я.Ю. Ахадова [7]. Повышение концентрации электролита и температуры приводит к уменьшению статической ДП ε_s раствора и снижению его времени диэлектрической релаксации τ. В концентрированных водных растворах некоторых электролитов может наблюдаться минимум на зависимости времени дипольной релаксации от содержания электролита, причем при высоких концентрациях τ раствора иногда даже превышает время релаксации самой воды [7].

Рассмотрим, как влияет концентрация раствора и температура на величины предельной ВЧ ЭП и ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц. В таблице представлены время дипольной диэлектрической релаксации τ, предельная ВЧ ЭП κ_∞ и ВЧ ЭП κ' на частоте 2455 МГц для водного раствора NaCl при 25 ºС в интервале концентраций 0 – 5 М, а для 2М раствора – в интервале температур 10 – 50 ºС. Поскольку приведенные в справочнике [7] численные величины ε_s и τ концентрированных растворов, полученные различными авторами существенно отличаются, расчет величин κ' и ВЧ ЭП κ_∞ проводился с использованием уравнений (2, 3) на основе наиболее надежных экспериментальных данных, полученных в работе [8].

Таблица

Диэлектрические характеристики, предельная высокочастотная электропроводность (κ_∞) и высокочастотная электропроводность на частоте 2455 МГц (κ') водного раствора NaCl

Table. **Dielectric characteristics, limiting high-frequency conductivity (κ_∞) and high-frequency conductivity at a frequency of 2455 MHz (κ') of aqueous NaCl solution**

С, моль/л	t, ºС	ε_s [8]	$\tau\cdot10^{12}$, с [8]	κ_∞, См/м	κ', См/м
0	25	78.3	8.3	83.5	1.35
0.5	25	73.4	8.1	80.2	1.23
1.0	25	64.3	7.2	79.1	0.96
2.0	10	57.9	11.3	45.3	1.33
	20	54.9	7.1	65.5	0.81
	25	52.7	6.2	75.3	0.68
	30	54.5	5.8	83.2	0.66
	40	49.9	4.6	96.0	0.48
	50	46.7	4.1	100	0.40
3.0	25	45.1	5.1	78.3	0.48
4.0	25	38.9	4.7	73.3	0.38
5.0	25	33.8	4.4	68.0	0.31

Как следует из представленных в таблице данных, увеличение концентрации раствора NaCl приводит к снижению как предельной ВЧ ЭП κ_∞, так и ВЧ ЭП κ' на частоте 2455 МГц. Это уменьшение обусловлено более существенным (в 2.3 раза) снижением статической ДП при переходе от воды к 5 М раствору NaCl, в то время как величина τ уменьшается всего лишь в 1.9 раз. Повышение температуры различным образом влияет на величины κ_∞ и κ' – предельная ВЧ ЭП растет, а ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц падает с повышением температуры (таблица). Рост предельной ВЧ ЭП при повышении температуры обусловлен тем фактом, что при нагревании от 10 до 50°С статическая ДП уменьшается всего в 1.2 раза, в то время как время релаксации – в 2.7 раза. Уменьшение ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц вызвано существенным уменьшением с ростом температуры произведения $\omega\tau$. При температуре 10°С, например, это произведение для 2 М раствора NaCl составляет 0.17, а при 50°С – 0.063. В итоге ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц κ' снижается с ростом температуры, несмотря на возрастание при повышении температуры предельной ВЧ ЭП κ'_∞ (таблица).

Аналогичная ситуация имеет место и в случае водных растворов кислот и щелочей. При переходе от воды к 2 М раствору NaOH по данным работы [9], например, статическая ДП уменьшается в 1,4 раза, а время диэлектрической релаксации остается на уровне τ воды. В результате предельная ВЧ ЭП κ_∞ уменьшается от 84 до 59 См/м, а κ' – от 1.35 до 0.95 См/см. Таким образом, поглощение ВЧ электромагнитной энергии должно уменьшаться с ростом концентрации электролита. Для проверки этого вывода в настоящей работе на частоте 2455 МГц были проведены исследования ВЧ нагревания воды и водных растворов хлоридов натрия, магния, а также гидроксида калия и серной кислоты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Поглощение ВЧ энергии водой и растворами электролитов изучалось с использованием работающей на частоте 2455 МГц микроволновой системы Discover Bench Mate, реакционный модуль которой с самонастраивающимся ВЧ-резонатором позволяет создавать гомогенное поле высокой плотности с максимальной эффективностью воздействия микроволнового излучения на облучаемую систему. Контроль температуры обеспечивается бесконтактным инфракрасным датчиком. ВЧ нагревание проводилось в специальном сосуде-пробирке с магнитной мешалкой. Объем исследуемого раствора составлял 5.0 мл, мощность ВЧ-установки равнялась 10 Вт. Показания температуры фиксировались через каждые 10 с. Время ВЧ нагревания составляло 80 с.

При обработке результатов эксперимента строился график зависимости температуры t(°С) от времени нагрева τ(с). Для определения скорости ВЧ нагревания различных по составу растворов анализировались графики функции:

$$t = t_o + \kappa\tau \qquad (4)$$

В уравнении (4) t_o – начальная температура опыта.

Для проверки воспроизводимости кривых $t=f(\tau)$ эксперимент для каждого раствора повторяли не менее трех раз. В экспериментах по ВЧ нагреванию водных растворов электролитов их скорость нагрева сравнивалась каждый раз с кривой $t= f(\tau)$ воды, ВЧ нагрев которой проводился в начале, в середине и в конце каждого эксперимента. В результате обработки кривых ВЧ нагревания воды методом наименьших квадратов получено следующее значение скорости ее нагревания: V = 0.300 ± 0.009 град/с. Таким образом, было установлено, что относительная ошибка определения скорости ВЧ нагревания не превышала 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые ВЧ нагревания воды и водных растворов хлорида натрия.

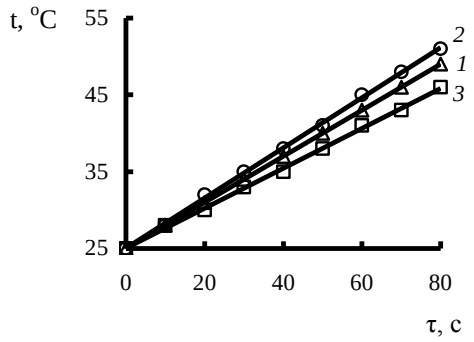


Рис. 1. Кривые высокочастотного нагревания воды (*1*) и водных растворов NaCl, концентрации: *2* – 1, *3* – 5 моль/л
Fig. 1. Curves of high-frequency heating of water (*1*) and water solutions of NaCl, concentrations: *2* – 1, *3* – 4 mol/L

Как видно из представленных кривых, температура раствора увеличивается прямо пропорционально времени ВЧ облучения. При этом кривые $t= f(\tau)$ растворов располагаются как выше (кр. 2, рис. 1), так и ниже (кр. 3, рис. 1) аналогичной зависимости для воды (кр. 1).

Зависимость скорости ВЧ нагрева исследуемых растворов от концентрации приведена на рис. 2. При повышении концентрации хлоридов натрия и магния скорость нагревания их водных растворов проходит через максимум.

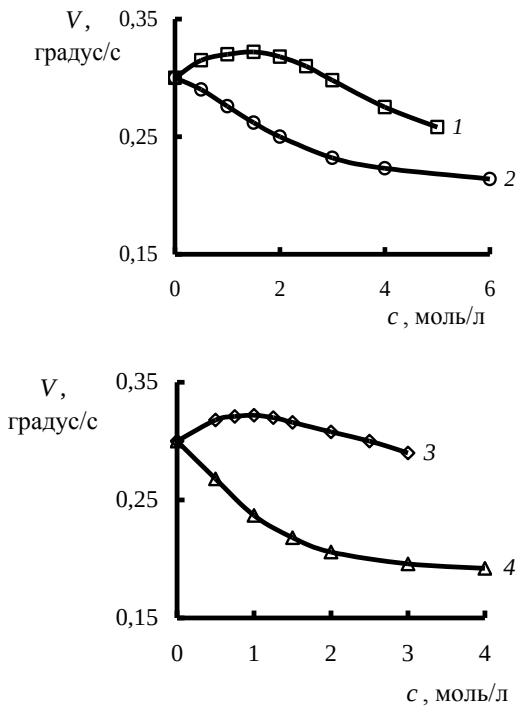


Рис. 2. Зависимость скорости высокочастотного нагревания водных растворов NaCl (*1*), KOH (*2*), $MgCl_2$ (*3*) и H_2SO_4 (*4*) от концентрации электролита

Fig. 2. The dependence of high-frequency heating of water solutions on the electrolyte concentration; *1* - NaCl, *2* - KOH, *3* - $MgCl_2$ and *4* - H_2SO_4

В водных растворах KOH и H_2SO_4 скорость ВЧ нагревания монотонно уменьшается с ростом содержания электролита (рис. 2.). Поскольку при повышении концентрации растворов их ВЧ ЭП уменьшается, скорость их ВЧ нагрева на частоте 2455 МГц должна уменьшаться с ростом содержания электролита. Эта закономерность наблюдается во всех исследованных растворах при концентрациях, превышающих 1 моль/л (рис. 2.).

Повышение скорости ВЧ нагревания в растворах NaCl и $MgCl_2$ в области концентраций 0 – 1 моль/л может быть вызвано особенностями их структуры, в частности, гидратацией ионов в растворе. Если предположить, что в растворе NaCl ионы натрия и хлора окружены двумя гидратными оболочками из молекул воды, то, полагая, что координационные числа ионов натрия и хлора, соответственно, равны 6 и 8, а число молекул воды во второй гидратной сфере в три раза больше [10], чем в первой, получаем величину концентрации раствора ≈ 1 моль/л.

В водном растворе $MgCl_2$ можно предположить образование в результате диссоциации ионов $MgCl^+$ и Cl^-. Если их координационные числа принять равными 8, то концентрация раствора, отвечающая двум гидратным оболочкам этих ионов окажется равной ≈ 0.9 моль/л.

Увеличение поглощения энергии ВЧ облучения в рассматриваемой области концентраций (0 – 1 моль/л) может быть связано с большей подвижностью молекул воды во второй гидратной сфере ионов, по сравнению с собственной подвижностью молекул воды, а также подвижностью ее молекул в первой гидратной оболочке.

Принято считать, что молекулы воды в первой гидратной оболочке ионов теряют свою ориентационную подвижность. Этот эффект получил название «диэлектрического насыщения» [11]. Эффект диэлектрического насыщения, повидимому, и вызывает уменьшение ВЧ ЭП растворов электролитов при увеличении их концентрации и скорости ВЧ нагревания исследуемых растворов при концентрации, превышающей 1 моль/л (рис. 2.).

ВЫВОДЫ

1. В результате анализа высокочастотной (ВЧ) электропроводности (ЭП) водного раствора NaCl показано, что предельная ВЧ ЭП раствора и ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц уменьшаются при повышении концентрации; при повышении температуры происходит возрастание предельной ВЧ ЭП раствора и уменьшение его ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц.

2. Показано, что скорость ВЧ нагревания на частоте 2455 МГц проходит через максимум при увеличении содержания в растворе NaCl, $MgCl_2$. Увеличение концентрации KOH и H_2SO_4 приводит к уменьшению скорости ВЧ нагревания во всем исследованном интервале концентраций.

3. Уменьшение скорости ВЧ нагревания при концентрациях, превышающих 1 моль/л обусловлено снижением ВЧ проводимости растворов на частоте 2455 МГц. Существованием максимума на зависимостях скорости ВЧ нагревания водных растворов NaCl, $MgCl_2$ может быть связано с особенностями гидратации ионов этих электролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бердоносов С.С., Бердоносова Д.Г., Знаменская И.В.** // Химическая технология. 2000. № 3. С. 2-8;
Berdonosov S.S., Berdonosova D.G., Znamenskaya I.V. // Khimicheskaya tekhnologiya. 2000. N 3. P. 2-8 (in Russian).
2. **Lindstrom P., Tierney J., Wathey B., Westman J.** // Tetrahedron. 2001. V. 57. P. 9225-9283.
3. **Нетушил А.В., Жуховицкий Б.Я., Кудин В.Н., Парини Е.П.** Высокочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников. М.-Л.: Госэнергоиздат. 1959. 480 с.;
Netushil A.V., Zhukhovitski B.Ya., Kudin V.N., Parini E.P. High-frequency heating of dielectrics and semiconductors. M.-L.: Gosenergoizdat. 1959. 480 p (in Russian).
4. **Щербаков В.В.** // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 11. С. 1367-1373;
Shcherbakov V.V. // Russ. J. Electrochem. 1994. V. 30. N 11. P. 1249-1255.

5. **Щербаков В. В., Артёмкина Ю. М.** //ЖФХ. 2013. Т. 87. № 6. С. 1058 – 1061;
Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M. // Russ. J. Phys. Chem. 2013. V. 87. N 6. P. 1048-1051.
6. **Щербаков В.В., Артемкина Ю.М.** // Химическая технология. 2013. № 5. С. 765–769;
Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M. // Khimicheskaya tekhnologiya. 2013. N 5. P. 765-769 (in Russian).
7. **Ахадов Я.Ю.** Диэлектрические свойства бинарных растворов. М.: Наука. 1977. 400 с.;
Akhadov Ya.Yu. Dielectric properties of binary solutions. M.: Nauka. 1977. 400 p (in Russian).
8. **Засецкий А.Ю., Лилеев А.С., Лященко А.К.** //Журн. неорг. химии. 1994. Т. 39. № 6. С. 1035-1040;
Zasetski A.Yu., Lileev A.S., Lyashchenko A.K. // Russ. J. Neorg. Chem. 1994. V. 39. N 6. P. 990-995.
9. **Buchner R., Hefter G., May P.M., Sipos P.** // J. Phys. Chem. 1999. V. 103. P. 11186-11190.
10. **Ермаков В.И., Колесников В.А., Щербаков В.В.** Растворы электролитов в электромагнитных полях. М.: Миттель Пресс. 2009. 438 с.;
Ermakov V.I., Kolesnikov V.A., Shcherbakov V.V. Electrolyte solutions in electromagnetic fields. M.: Mittel Press. 2009. 438 p (in Russian).
11. **Alper H.E., Levy R.M.** //J. Phys. Chem. 1990. V. 94. P. 8401-8403.

Кафедра общей и неорганической химии

УДК 541.6

А.Л. Слонов*, А.Т. Цурова*, И.В. Мусов*, С.И. Пахомов, С.Ю. Хаширова*, М.Х. Лигидов***

РЕОЛОГИЧЕСКИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ОРГАНОГЛИНЫ

(*Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, **Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»)
e-mail: azamatslonov@yandex.ru

Изучены реологические и термические свойства нанокомпозитов на основе полиэтилентерефталата (ПЭТ), органоглины и концентратов органоглины в полиамиде 6 (ПА 6). Установлено пластифицирующее действие вводимых добавок. Методом дифференциально-сканирующей калориметрии установлено, что введение в ПЭТ органоглины, а также концентратов органоглины на основе ПА 6 приводит к снижению температур стеклования и кристаллизации в результате повышения подвижности цепей и появления центров кристаллизации. Обнаружено, что эффект образования однородной кристаллической структуры ПЭТ композитов более выражен при использовании концентратов органоглины в ПА 6, однако повышение термостойкости наблюдается в случае введения чистой органоглины.

Ключевые слова: полиэтилентерефталат, слоистый силикат, органомодификация, органоглина, термические свойства, реологические свойства

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) является одним из наиболее широко используемых полимеров в упаковочной промышленности. Несмотря на ряд положительных свойств, существенным недостатком ПЭТ-тары являются относительно низкие барьерные свойства. Она пропускает ультрафиолетовые лучи и кислород, а наружу – углекислоту, что ухудшает качество и сокращает срок хранения напитков. Это связано с тем, что высокомолекулярная структура полиэтилентерефталата не является препятствием для газов, имеющих небольшие размеры молекул относительно цепочек полимера.

Перспективным направлением повышения барьерных свойств ПЭТ является его модификация наноразмерными органомодифицированными алюмосиликатами (органоглиной). Механизм повышения барьерных свойств полимеров, модифицированных органоглиной, заключается в увеличении поверхностного контакта слоистосиликатных наночастиц с матрицей полимера и формировании сложных лабиринтов, которые увеличивают

и усложняют путь прохождения жидких и газообразных веществ через полимерную пленку, соответственно, снижается ее проницаемость [1-3].

Исследования в области создания полимер/слоистосиликатных нанокомпозитов, в основном, направлены на изучение влияние органомодифицированного монтмориллонита на механические характеристики полимера, хотя наноразмерные наполнители способны вызвать появление ряда других функциональных свойств, например, реологических, термических и др.

В связи с этим, цель настоящей работы заключалась в изучении влияния органомодифицированного монтмориллонита и его концентратов на реологические и термические свойства полиэтилентерефталата и определении возможности использования данных композитов для дальнейшего получения высокобарьерной ПЭТ-тары.

В качестве объектов исследования были выбраны промышленный ПЭТ марки Ekopet 80 BB производства ЗАО «Алко-Нафта» (Калининград), монтмориллонит, модифицированный катапавом (алкилбензилдиметиламмоний хлорид), капролактамом (циклический амид (лактам) ε-аминокапроновой кислоты), а также их смесями (содержание модификаторов в органоглине во всех случаях составляло 30% от массы глины); концентраты органоглины в ПА 6 (содержание органоглины 20%), которые предварительно были получены методом смешения в расплаве.

Композиты были получены путем экструзионного смешения ПЭТ с органоглиной (1% от массы полимера) и концентратами (5% от массы полимера, что соответствует содержанию 1% органоглины) на двухшнековом экструдере с шестью зонами нагрева, с диаметром шнека 20 мм и с соотношением длины шнека и его диаметра L/D = 36. Температура переработки 230-265 ºС, скорость вращения шнеков 140-160 мин$^{-1}$.

Реологические свойства полученных композитов оценивали по показателю текучести расплава (ПТР) измеренному на капиллярном вискозиметре ИИРТ-5 по ГОСТ 11645-73 при 255°С и значениям характеристической вязкости, определенной по ГОСТ Р512695-2000 «Полиэтилентерефталат», в дихлоруксусной кислоте.

Теплофизические параметры определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на дифференциальном сканирующем калориметре DSC 4000, термические характеристики – методом термогравиметрического анализа, на приборе TGA 4000 фирмы PerkinElmer (США).

На первой стадии исследования оценивалось влияние органоглины на показатель текучести расплава ПЭТ. Несмотря на то, что измерение ПТР не является прямым методом описания вязкости ПЭТ, в связи с достаточно широким разбросом внутри одной партии (до 30%), и служит лишь дополнением к растворному методу [1], знание ПТР может дать полезную информацию о поведении материала в расплаве, предназначенного для экструзии или литья под давлением.

Измерение ПТР исходного и экструдированного ПЭТ, показало, что в результате экструзии значение ПТР исходного ПЭТ повысилось в 2,5 раза (рис. 1). Введение органоглины, а также концентратов органоглины на основе ПА 6 также сопровождается повышением ПТР относительно экструдированного ПЭТ ($ПЭТ_{экст}$) в среднем примерно в 1,5 раза.

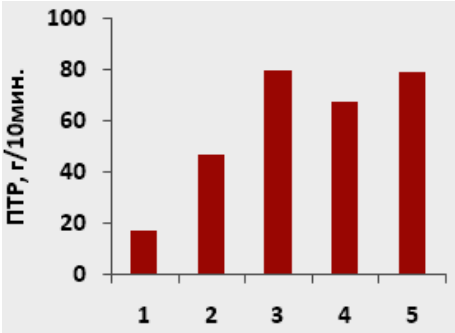


Рис. 1. Показатель текучести расплава: 1 – ПЭТ; 2 – $ПЭТ_{экст}$; 3 – ПЭТ + 1% органоглина (Катапав); 4 – ПЭТ + 5% $ПА_{20}$ (Кап+Кат); 5 – ПЭТ + 5% $ПА_{20}$ (Кат+Кап)

Fig. 1. Index of melt fluidity: 1 - PET 2 - PETex; 3 - PET + 1% of organoclay (Catapav); 4 - PET + 5 % of PA_{20} (Cap+Cat) 4 - PET + 5 % of PA_{20} (Cat+Cap)

Для установления причины такого возрастания ПТР, определена характеристическая вязкость композитов ([η]), на основе которой вычислялись значения среднечисловой (M_n) и средневесовой (M_w) молекулярной массы полимера M_n вычислялась поуравнению Марка-Хаувинка-Куна [2] с использованием констант для ПЭТ, определенных по ГОСТ Р 51695-2000. Результаты исследования характеристической вязкости и молекулярно-массовых характеристик ПЭТ и нанокомпозитов на его основе приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, характеристическая вязкость исходного ПЭТ снижается в результате экструзии. Обнаруженный эффект описывается в ряде работ [4,5] и связывается с тем, что температура переработки и начала деструкции ПЭТ находятся в одном, узком диапазоне, поэтому переработка вызывает частичную деструкцию макромолекулярных цепей и снижение молекулярной массы. Однако вязкость расплава ПЭТ при экструзии понижается гораздо значительнее, чем его характеристическая вязкость. Вероятно, образующаяся

при деструкции низкомолекулярная фракция ПЭТ оказывает пластифицирующее действие на макромолекулы полимера, повышая текучесть расплава.

Таблица 1

Характеристическая вязкость и значения молекулярной массы композитов ПЭТ/органоглина

***Table 1.* The intrinsic viscosity and molecular weights of PET / organoclay composites**

Состав	[η], дл/г	M_n	M_w	ММР (M_w/ M_n)
ПЭТ	0,82	26660	75550	2,83
$ПЭТ_{экст}$	0,77	24179	69606	2,87
ПЭТ + 1% органоглина (Катапав)	0,78	24657	70780	2,87
ПЭТ + 5% $ПА_{20}$ (Кап+Кат)	0,79	25139	71950	2,86
ПЭТ + 5% $ПА_{20}$ (Кат+Кап)	0,79	25139	71950	2,86

Дальнейшее сравнение свойств осуществлялось с $ПЭТ_{экст}$, так как полученные композиты претерпевали аналогичные термомеханические воздействия при переработке.

Введение органоглин не приводит к снижению молекулярной массы экструдированного ПЭТ, следовательно, повышение ПТР также является результатом пластифицирующего действия органоглины, которая, по-видимому, облегчает течение расплава, благодаря достижению хорошей степени дисперсии и наличию низкомолекулярных органических модификаторов. В противном случае, движение макромолекул в расплаве при наличии крупных агрегатов твердого минерала было бы затруднено. Небольшое же повышение значений [η], а следовательно, и вычисленных на его основе M_n, M_w, очевидно, не является результатом повышения молекулярной массы полимера. Возможно наличие нерастворимых частиц, незначительно влияющих на вязкость раствора полимера.

Исследование полученных композитов методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) показывает, что введение в ПЭТ органоглины, а также концентратов органоглины на основе ПА 6 приводит к снижению температур стеклования (T_c) и кристаллизации ($T_{кр}$) (табл. 2). По-видимому, это также связано с увеличением гибкости и подвижности макромолекул, а также изменением надмолекулярной структуры, т.е. более упорядоченному строению в результате появления центров кристаллизации и ограничения роста сферолитов.

Композиты, содержащие ПА 6 демонстрируют более высокую однородность и упорядоченность кристаллической структуры, что выражается в проявлении более узких тепловых эффектов кристаллизации (рис. 2, кр. 3, 4) по сравнению с пиками кристаллизации $ПЭТ_{экст}$ и композита ПЭТ/органоглина. Видимо, ПА 6, являясь несовместимым с ПЭТ, что подтверждается проявлением второго пика плавления на кривой ДСК (рис. 2), при небольшом содержании (4%) приводит к увеличению скорости кристаллизации.

Таблица 2

Исследование методом ДСК композитов на основе ПЭТ/органоглина

***Table 2.* DSC study of composites based on PET/ organoclay**

Состав	$T_{ст}$, °C	$T_{кр}$, °C	$\Delta H_{кр}$, Дж/г	$T_{пл}$, °C	$\Delta H_{пл}$, Дж/г	X,%
$ПЭТ_{экст}$	65,5	213	21	247	30	6,6
ПЭТ+1% орг-глина (Катапав)	61,5	198	20,5	248	31	7,7
ПЭТ+5% $ПА_{20}$ (Кап+Кат)	57,5	198	19	248	27	6
ПЭТ + 5% $ПА_{20}$ (Кат+Кап)	62,5	205	25	248	37	9

Примечание: Степень кристалличности ПЭТ и нанокомпозитов на его основе вычислялась по формуле: $X_{кр}=(\Delta H_п-\Delta H_к) \times 100/\Delta H_{по}$, где $\Delta H_п$– энтальпия плавления; $\Delta H_к$– энтальпия кристаллизации; $\Delta H_{по}$– энтальпия плавления ПЭТ в абсолютно кристаллическом состоянии (135 Дж/г[6])

Note: Crystallinity degree of PET and nano-composites on its base was calculated on $X_{кр}=(\Delta H_п-\Delta H_к) \times 100/\Delta H_{по}$ formulae, where $\Delta H_п$–melting enthalpy, $\Delta H_к$– crystallization enthalpy, $\Delta H_{по}$– melting enthalpy of PET in absolutely crystal state (135 J/g [6])

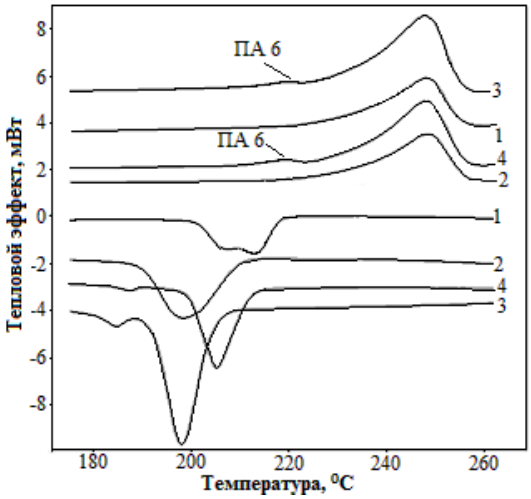


Рис. 2. ДСК кривые ПЭТ и композитов на его основе: 1 – $ПЭТ_{экст}$; 2 – ПЭТ + 1% органоглина (Катапав); 3 – ПЭТ + 5% $ПА_{20}$ (Кап+Кат); 4 – ПЭТ + 5% $ПА_{20}$ (Кат+Кап)

Fig. 2. DSC curves of PET and composites based on it: 1 – PET_{ex}; 2 - PET + 1% organoclay (Catapav); 3 - PET + 5 % PA_{20} (Cap+Cat); 4 - PET + 5 % PA_{20} (Cat+Cap)

Как видно из табл. 2, степень кристалличности ПЭТ-матрицы при введении органоглин изменяется незначительно. Это может быть результатом малого содержания наноразмерного наполнителя или его высокой дисперсии. Исходя из литературных данных, образование интеркаллированной структуры подтверждается снижением энтальпии плавления в случае полиэтилена [7], так как кристаллизация участков цепей, заключенных в слоях глины, затрудняется. Однако в работах, посвященных ПЭТ, сообщается, что агрегирование глины или появление интеркаллированной структуры приводит к более эффективному зародышеобразованию кристаллизации, увеличивая $T_{кр}$ и повышая степень кристалличности [8,9]. Вероятно, эта разница эффектов обусловлена различной скоростью кристаллизации этих полимеров. В случае ПЭТ, где кристаллизация протекает гораздо медленнее, наличие более крупных образований в матрице приводит к повышению степени кристалличности.

Косвенным подтверждением внедрения ПЭТ в слои органоглины могут служить данные термогравиметрического анализа (ТГА). На рис. 3 можно наблюдать практически идентичные кривые потери массы для $ПЭТ_{экст}$ и двух композитов, однако для состава с ПЭТ/1% органоглина, происходит смещение кривой потери массы в область более высоких температур, что, вероятно, связано с образованием интеркаллированной структуры, где пластинчатые частицы глины затрудняют диффузию кислорода к цепи макромолекулы [10,11].

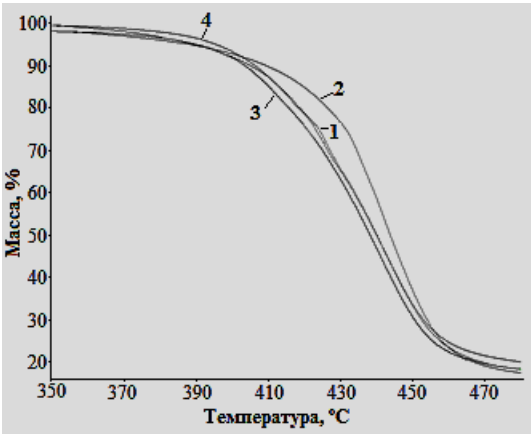


Рис. 3. Термогравиметрические кривые ПЭТ и композитов на его основе: 1 – $ПЭТ_{экст}$; 2 – ПЭТ + 1% органоглина (Катапав); 3 – ПЭТ + 5% $ПА_{20}$ (Кап+Кат); 4 – ПЭТ + 5% $ПА_{20}$ (Кат+Кап)
Fig. 3. Thermogravimetric curves of PET and composites based on it: 1 – PET_{ex}; 2 - PET + 1% of organoclay (Catapav); 3 - PET + 5 % of PA_{20} (Cap+Cat); 4 - PET + 5 % of PA_{20} (Cat+Cap)

В случае использования концентратов органоглины на основе ПА 6, несмотря на более заметное повышение степени кристалличности в композите с последовательностью введения модификаторов катапав-капролактам, повышения термостойкости не происходит. Вероятно, получение концентратов на основе ПА 6 сопровождается интеркалляцией в слои органоглины именно цепей полиамида, что впоследствии и не позволяет проникнуть макромолекулам ПЭТ. Причем, последовательность введения модификаторов в монтмориллонит также оказывает влияние на интеркалляцию ПА 6 в слоистый силикат. Видимо, в случае первичной модификации катапавом увеличивается расстояние между пластинками слоистого силиката, что облегчает дальнейшее проникновение капролактама, который приводит к еще более существенному увеличению межплоскостного расстояния глины, которого достаточно для получения сильно интеркаллированной структуры. Нельзя также исключать получение эксфолиированной структуры, в связи с высокими сдвиговыми напряжениями при получении концентратов.

Таким образом, органоглина играет важную роль в формировании комплекса реологических и термических свойств исследованных полиэтилентерефталатных композитов. Установлено, что использование органоглины улучшает перерабатываемость ПЭТ и увеличивает термостойкость. Дополнительное содержание в этих композициях полиамида 6 увеличивает скорость кристаллизации расплавов полиэтилентерефталатных композиций и способствует формированию более упорядоченной кристаллической структуры в процессе совмещения компонентов.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. **Брукс Д., Джайлз Дж.** Производство упаковки из ПЭТ. / Под ред. О.Ю. Сабсая. С-Пб.: Профессия. 2006. 400 с.; **Bruks D., Jaylz J**. Production of packing from PET. / Ed. O.Yu. Sabsaya. SPb.: Professiya. 2006. 400 p. (in Russian).
2. **Керницкий В.И., Микитаев А.К.** Краткие основы получения и переработки полиэтилентерефталата. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2012. 209 с.; **Kernitskiy V.I., Mikitaev A.K.** Short bases of obtaining and treatment of PET. M.: RKhTU. 2012. 209 p. (in Russian).
3. **Hao, J., Lu, X., Liu, S., Lau, S.K., Chua, Y.C.** // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 101. N 2. P. 1057–1064.
4. **Lambert A.A., Mauritz K.A., Schiraldi D.A.** //J. Appl. Polym.Sci. 2002. V. 84. P. 1749.
5. **Phang I.Y., Pramoda K.., Liu D.T., He C.** // Polym.Int.. 2004. V. 53. P. 1282.
6. **Mehta A., Gaur U., Wunderlich B.** // J. Polymer Science. 1978. V. 16. P. 289.

7. **Герасин В.А., Зубова Т.А., Бахов Ф.Н., Баранников А.А., Мерекалова Н.Д., Королев Ю.М., Антипов Е.М.** // Российские нанотехнологии. 2007. Т. 2. № 1-2. С. 90-105; **Gerasin V.A., Zubova T.A., Bakhov F.N., Barannikov A.A., Merekalova N.D., Korolev Yu.M., Antipov E.M.** // Rossiyskie nanotehnologii. 2007. T. 2. N 1-2. P. 90-105 (in Russian).
8. **Sontikaew S.** PET/Organoclay Nanocomposites. A Thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy. Brunel University.School of Engineering and Design (Mechanical engineering). 2008. 172 p.
9. **Labde R.** Preparation and Characterization of Polyethylene Terephthalate/Montmorillonite Nanocomposites by In-situ Polymerization Method. Submitted to the Graduate Faculty as partial fulfillment of the requirements for the Master of Science Degree in Chemical Engineering.University of Toledo. 2010. 155 p.
10. **Chang J.-H., Kim S.J., Joo Y.L.** // Polymer S.Im. 2004. V. 45. P. 919-926.
11. http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2004/129.pdf

УДК 546.62:621.793.74

С.В. Рыбин*, С.А.Фофанов*, Е.Л. Крысова*, Е.П. Гришина, *****

ВОЗМОЖНОСТИ ХЛОРИДСОДЕРЖАЩИХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ ПРИ ТРЕХСТАДИЙНОМ ТРАВЛЕНИИ РЕКРИСТАЛЛИЗОВАННОЙ АЛЮМИНИЕВОЙ ФОЛЬГИ

(*ОАО «Элеконд»,
**Ивановский государственный химико-технологический университет,
***Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)
e-mail: elecondbti@nm.ru; epg@isc-ras.ru

Методом хронопотенциометрии изучено влияние компонентов электролита и режимов поляризации на закономерности солянокислого электрохимического травления рекристаллизованной алюминиевой фольги SG-S (*TOYO ALUMINIUM*, Япония), пригодной к туннельному травлению. Показано влияние ингибирующих компонентов ($AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$), плотности тока и температуры на плотность зарождения и роста туннельных питтингов и возможность осуществления процесса травления фольги в три стадии: образование туннелей высокой плотности – на первых двух, расширение туннелей до требуемого диаметра – на третьей. Предложенный способ травления дает прирост удельной емкости анодированной фольги до 57%.

Ключевые слова: алюминиевая фольга, анодное травление, туннельное травление, солянокислое травление, хронопотенциометрия, алюминиевые конденсаторы

ВВЕДЕНИЕ

Удельные характеристики алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов (АОЭК) непосредственно зависят от площади контакта фаз на границах раздела $Al|Al_2O_3|$рабочий электролит. Так как диэлектрический оксидный слой, формируемый при анодировании алюминия, имеет толщину, пропорциональную 13 Å/В, то при создании высокоразвитой поверхности методом химического или электрохимического травления необходимо учитывать этот факт и создавать структуру травления, при которой границы раздела фаз сопоставимы по площади [1]. Для создания такой структуры применяется как одностадийное, так и многостадийное травление алюминиевой фольги. При производстве анодной фольги с удельной емкостью до 60 мкФ/дм^2 (здесь и далее удельная емкость приведена для оксида, сформированного при напряжении 400 В) достаточно только одной стадии электрохимического травления в электролите одного состава и при одном заданном режиме [2, 3]. Для получения фольги с более высокой емкостью (до 80 мкФ/дм^2) травление целесообразно проводить в две стадии путем создания туннельной структуры травления (стадия I) и последующего расширения туннелей до требуемого диаметра (стадия II) [4,5]. Введение стадии II обусловлено тем, что диаметр образованных в фольге туннелей может быть мал и еще более уменьшится при последующем формировании

диэлектрического оксидного слоя, особенно при высоких напряжениях ($\delta=13U_ф$, где δ – толщина анодной оксидной пленки, Å; $U_ф$ – напряжение формовки, В). Это достигается варьированием режимов травления, например, изменением плотности тока, либо применением электролитов различного состава на первой и второй стадиях травления [4,5].

Одним из путей увеличения удельной емкости алюминиевой фольги до значений, превышающих 90 мкФ/дм^2, является трехстадийное травление, при котором на первых двух стадиях формируют систему туннелей высокой плотности, а на третьей стадии расширяют туннели до требуемого диаметра. Подробной информации по трехстадийному методу образования туннелей нет, поэтому особый интерес представляет изучение особенностей травления алюминиевой фольги на различных стадиях обработки.

Цель данной работы – установить принципы и условия электрохимического травления рекристаллизованной конденсаторной алюминиевой фольги в три стадии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служила исходная алюминиевая фольга SG-S толщиной 110 мкм (содержание примесей: Si – 0.0025 мас. %, Fe – 0.0018 мас. %, Cu – 0.006 мас.%; TOYO ALUMINIUM, Япония). Рекристаллизационный отжиг с гарантированной долей кубической текстуры >90% проведен фирмой-изготовителем. Среднее значение толщины оксида на исходной фольге, измеренное емкостным методом [1], составило 34 Å.

При осуществлении электрохимического травления фольги на стадиях зарождения и роста туннелей (I, II) и их расширения (III) были применены электролиты составов: (1) – 1.25±0.10 N HCl; (2) – (0.75±0.10) N HCl + (5.25±0.20) N H_2SO_4; (3) – 1.75±0.30 N HCl. Во всех электролитах присутствовали ионы Al^{3+}, которые вводили путем электрохимического растворения алюминиевой фольги чистотой 99.99% в количестве 0.75 N (1), 1.40 N (2), 5.75 N (3) с точностью ±0.2 N. Концентрации компонентов электролитов выбраны на основании серии предварительных экспериментов, которые показали, что выход за пределы указанного диапазона концентраций может привести к снижению плотности туннелей или растравливанию поверхности фольги.

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной электрохимической ячейке ЯЭС-2, термостатируемой с помощью термостата LT-100 (точность поддержания температуры ±0,5°C). Рабочий электрод – Al-пластина (обрабатываемая поверхность 2 см^2), вспомогательный электрод – платиновая пластина, электрод сравнения – хлоридсеребряный, подводимый к рабочему электроду с помощью капилляра Луггина.

Кинетику травления фольги изучали с помощью импульсного потенциостата P-30I фирмы «Элинс» с выводом на ПК.

Геометрические размеры туннелей определяли с помощью оптического микроскопа «OLYMPUS BX51M» с соответствующим программным обеспечением.

Формирование оксидной пленки на напряжение 10 В проводили при температуре 90°C в 0.1% водном растворе $NH_4H_2PO_4$ [7].

Для визуального наблюдения сформированных туннелей с помощью электронной микроскопии, образец протравленной алюминиевой фольги подвергался электрохимическому оксидированию при напряжении 100 В в электролите состава: лимонная кислота – 20 ммоль/л, фосфорная кислота – 9 ммоль/л, аммиак – 35 ммоль/л (температура 75°C). После оксидирования образцы фольги крепили в специальный держатель и помещали в герметичный бюкс, где химически травили в метанольном растворе брома (10% Br) в течение 5 ч. Для получения снимков применяли электронный сканирующий микроскоп «Hitachi-3400».

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее нами были изучены особенности хроноамперограмм рекристаллизованных алюминиевых фольг различных производителей, их пригодность к солянокислому туннельному травлению, особенности формирования туннелей в этих условиях [6]. Было установлено, что на некоторых алюминиевых фольгах, имеющих два максимума тока на хроноамперограммах, с целью повышения плотности питтингов на обрабатываемой поверхности и, соответственно, ее удельной емкости, возможно проведение электрохимического формирования (зарождения и роста) туннелей в два приема. При этом стадия I создания туннельной структуры травления разделяется на две, проводимые в отличающихся по составу электролитах, а процесс травления становится трехстадийным, в котором I и II стадии соответствуют созданию туннельной структуры, а стадия III – процессу расширения туннелей до требуемого диаметра. Очевидно, что первая и вторая стадии травления (образования туннелей) должны осуществляться в электролитах различного состава. В зависимости от выбранных электролитов и режимов травления можно получить как сквозные, так и не сквозные туннели различной плотности распределения, что

имеет большое прикладное значение, так как позволяет в одном технологическом цикле получать анодную фольгу с требуемыми (максимальными и ниже) значениями удельной емкости и различными механическими характеристиками.

В предварительном эксперименте было установлено, что при потенциостатической анодной поляризации исследуемой фольги SG-S в хлоридсодержащем растворе [6] хроноамперограммы имеют два максимума тока, что показывает ее пригодность к двухстадийному росту туннелей в горячих солянокислых растворах.

В данной работе для исследования вклада введенных в HCl добавок в создание высокоразвитой поверхности, плотности распределения и геометрических размеров туннелей, образцы фольги SG-S были подвергнуты сравнительному электрохимическому травлению в электролитах (1) и (2). Замеры толщины фольги до и после электрохимической обработки показали, что при травлении в этих электролитах толщина фольги снижалась до 1 мкм на сторону (по замерам в 10 точках на каждом образце). Затем на травленой фольге формовали оксидную пленку при напряжении 10 В. Емкость формованных образцов, предварительно подвергнутых травлению в электролитах (1) и (2), составила 5.5 мкФ/см^2 и 24.4 мкФ/см^2 соответственно (приведены средние значения емкости, измеренные для 10 образцов в каждой серии).

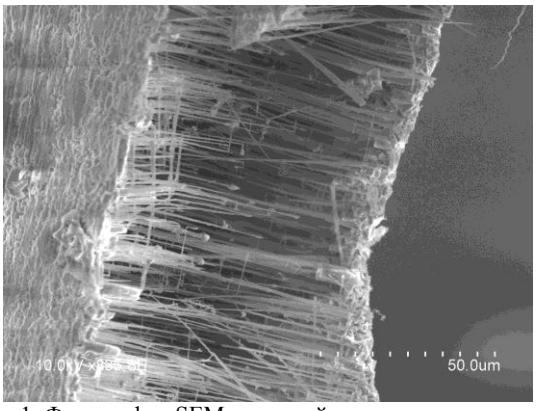


Рис. 1. Фотография SEM оксидной реплики алюминиевой фольги SG-S, травленой в электролите (1) при 83°C и плотности тока 150 мА/см^2 в течение 50 с

Fig. 1. SEM picture of oxide replica of SG-S foil etched in an electrolyte (1) at 83°C and current density of 150 mA/cm^2 during 50 s

Было установлено, что при травлении фольги в электролите (1): 1) диаметр туннелей уменьшается с 5÷10 мкм до 2÷2.2 мкм (в 2-5 раз) при повышении температуры раствора от 60 до 85°C (j=135 мА/см^2); 2) при увеличении плотности тока j от 50 до 200 мА/см^2 диаметр туннелей увеличивается с 1.43 до 3.17 мкм (t=85°C), а при j>200 мА/см^2 снижается до 1,73 мкм. Высокая скорость роста туннелей (порядка 1-3 мкм/с) существенно усложняет получение туннелей контролируемой длины, фольга получается пористой, со сквозными туннелями (рис. 1).

При травлении фольги в электролите (2) диаметр туннелей составил 0.4-1.0 мкм во всем изученном диапазоне плотностей тока (150÷250 мА/см^2) и температур (60-85°C). Фольга имеет непротравленную середину (рис. 2), рост туннелей хорошо регулируется путем изменения концентрации сульфат-ионов и температуры [8].

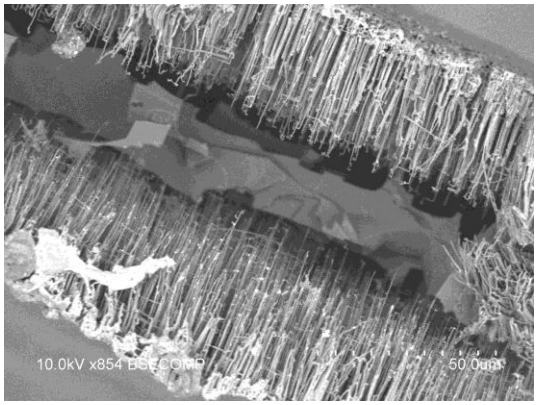


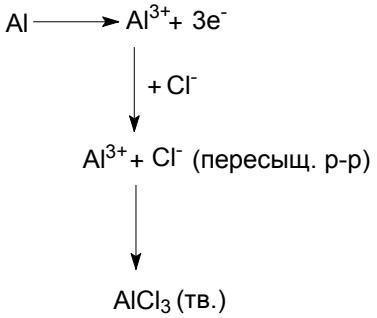
Рис. 2. Фотография SEM оксидной реплики алюминиевой фольги SG-S, травленой в электролите (2) при 83°C и плотности тока 150 мА/см^2 в течение 50 с

Fig. 2. SEM picture of oxide replica of SG-S foil etched in an electrolyte (2) at 83°C and current density of 150 mA/cm^2 during 50 s

Травление фольги только в электролите (3) приводит к образованию питтингов, плотность которых мала (почти в 100 раз меньше, чем в электролите (2)). Эти питтинги имеют небольшую глубину и растут вширь. Диаметр d туннельных питтингов имеет большой разброс – от 2.8 до 85 мкм. При увеличении температуры, в целом, наблюдается тенденция к уменьшению d от 20÷87 мкм (60 °C) до 10÷20 мкм (90°C). Повышение плотности тока от 25 мА/см^2 до 65 мА/см^2 также приводит к снижению d с 32÷37 мкм до 12÷38 мкм. Наряду с туннельной структурой травления, можно наблюдать язвенную коррозию во всем диапазоне температур. Электролит (3) не подходит для образования туннелей, но хорошо подходит для их последующего расширения до требуемого диаметра, что объясняется, вероятнее всего, высоким содержанием Al^{3+}.

На рис. 3 приведены хронопотенциограммы, полученные на алюминиевом фольговом электроде при 80°C и плотности тока j=50 мА/см^2 в электролитах (1) и (2). Согласно [9], хронопотенциограммы можно условно разделить на 4 об-

ласти (рис. 4). В интервале 0-t_b (здесь t_b – время начала инициализации питтингов травления) расположены две области – в первой рост потенциала электрода связан с заряжением двойного электрического слоя, во второй (вплоть до потенциала питтингообразования E_b) – наличием оксида и/или слоем хлорида алюминия (в электролите (1)) или сульфата алюминия (в электролите (2)), непрерывно кристаллизующегося из пресыщенного раствора по реакциям:



Можно предположить, что поступление свежего электролита в туннель происходит по его центру, а вдоль стенок туннелей из них выводятся продукты реакции, что создает условия, при которых стенки туннелей защищены слоем солевого раствора.

На участке t_b-t_S (t_S – время начала устойчивого роста туннелей) начинается пробой оксидной пленки и инициализация ямок травления. Участок E-t кривой при $t>t_S$ отражает устойчивый рост туннелей, когда потенциал практически не изменяется и соответствует стационарному значению E_S (E_S – потенциал устойчивого роста туннелей).

Значения величин t_b, t_S, E_b и E_S в зависимости от температуры и плотности тока для электролитов (1), (2) и (3) приведены в таблице. Для электролита (1) при j=25 мА/см^2 с ростом температуры потенциал питтингообразования становится менее положительным, значение стационарного потенциала от температуры не зависит. Таким образом, процесс зарождения ямок травления, например, при j=25 мА/см^2 занимает промежуток времени не более 0.01 с, а оптимальная температура составляет 80÷85°С. Увеличение плотности тока приводит к росту потенциала питтингообразования и влияет на все основные стадии формирования питтингов. Например, при 80°С полное время зарождения питтингов сокращается с 0.015 до 0.0025 с, значение стационарного потенциала становится более положительным, что способствует возрастанию роли отрицательного дифференц-эффекта в процессе анодного растворения алюминия. Для электролита (2) при повышении температуры величина E_S становится менее положительной, а потенциальный барьер питтингообразования (E_b) снижается. Временные значения (τ) переходных процессов сокращаются. При увеличении плотности анодного тока очень резко возрастают значения потенциала питтингообразования, при этом потенциал устойчивого роста туннелей (E_S) становится более положительным. Для электролита (3) характер хронопотенциограмм аналогичен зависимостям, полученным для электролита (1).

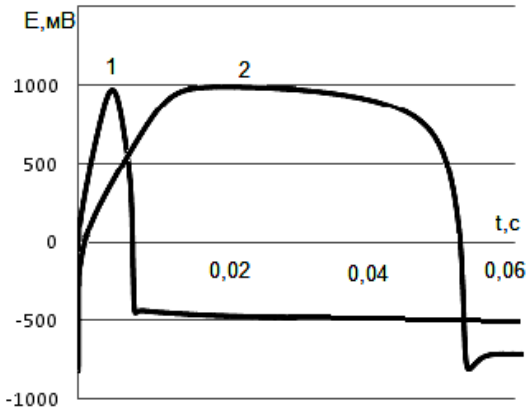


Рис. 3. Хронопотенциограммы электрода из фольги SG-S, полученные при температуре 80°С и плотности тока 50 мА/см^2 в электролитах 1–(1) и 2 – (2)

Fig. 3. Chrono potentiometric curves of electrode from SG-S foil obtained under 80°C and current density of 50 mA/cm^2 for electrolyte 1–(1) and 2–(2)

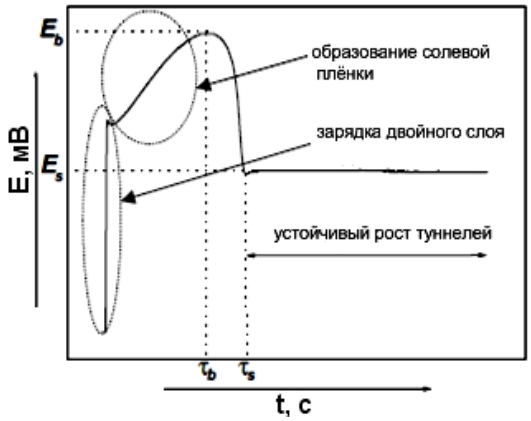


Рис. 4. Изменение потенциала алюминиевой фольги во времени при гальваностатической поляризации, характеризующее процесс зарождения туннелей травления [9]

Fig. 4. The change in an aluminum foil potential as a function of time under galvanostatic polarization characterizing the process origination of etching tunnels [9]

При последовательном травлении в электролитах (1) и (2), с последующей формовкой при 10 В, была получена удельная емкость фольги 26.96 мкФ/см^2, а при последовательном травлении в электролитах (2) и (1) – 19.24 мкФ/см^2. Последовательное травление в электролитах (1), (2) и (3) с последующей формовкой при 400 В дает значение удельной емкости 93.9 мкФ/см^2, а при очередности травления в электролитах (2), (1) и (3) – только 79.7 мкФ/см^2. Данный результат можно объяс-

нить более сильным ингибирующим эффектом сульфатных солевых пленок и возрастанием их роли на второй стадии образования туннелей. Это подтверждается данными хронопотенциометрии, согласно которым прирост потенциала после заряжения двойного электрического слоя до достижения E_b в электролите (1) составляет 148-535 мВ, а в электролите (2) – 1170-3880 мВ.

Таблица

Характер изменения потенциалов E_b и E_S, времен начала питтингообразования t_b и начала устойчивого роста питтингов t_S от температуры и плотности тока в электролитах (1), (2) и (3)

Table. **Character of changes of E_b and E_S potentials , times of pitting formation start, t_b,and start of stable growth of pittings, t_S, on temperature and current density in electrolytes (1), (2) and (3)**

	t_b, с	t_S, с	E_B, мВ	E_S, мВ
Электролит 1				
При увеличении j с 10 до 250 мА/см^2 (t=80°C)	с 0,01 до 0,0015	с 0,015 до 0,0025	с -240 до 1400	с -800 до -500
При увеличении t с 60 до 85°C (j=25 мА/см^2)	с 0,0075 до 0,008	с 0,015 до 0,02	С 580 до 250	-760 ±10
Электролит 2				
При увеличении j с 50 до 300 мА/см^2 (t=80°C)	с 0,018 до 0,090	с 0,035 до 0,06	с 1000 до 530	с -750 до -650
При увеличении t с 70 до 85°C (j=25 мА/см^2)	с 0,033 до 0,025с	с 0,09 до 0,016	с 1100 до 380	с -755 до -800
Электролит 3				
При увеличении j с 10 до 120 мА/см^2 (t=80°C)	с 0,012 до 0,0014	с 0,02 до 0,002	с -98 до 1240	с -710 до -460
При увеличении t с 70 до 85°C (j=25 мА/см^2)	с 0,0055 до 0,0085	с 0,01 до 0,013	с 780 до 380	-710 ±10

ВЫВОДЫ

Исследования показали, что проведение горячего солянокислого травления алюминия в две стадии на этапе образования туннелей позволяет существенно повысить (до 57%) получаемую удельную емкость алюминиевой фольги для анодов ОАЭК.

Выявлено влияние концентрации ионов алюминия на процесс питтингообразования: при концентрации Al^{3+}<0.75N происходит, преимущественно, образование сквозных туннелей, а при концентрации Al^{3+}=5.75N, наряду с туннелями, образуются растравленные питтинги в виде язв, при этом идет расширение питтингов, а не их рост вглубь фольги. Этот эффект был использован на третьей стадии травления алюминиевой фольги – стадии расширения туннелей до требуемого диаметра.

Сульфат-ионы в растворе травления способствуют формированию поверхностной пленки с более высоким сопротивлением, что приводит к более высокой (по сравнению с бессульфатным электролитом (1)) плотности образования туннелей и большему приросту удельной емкости при двухстадийном осуществлении этапа образования туннелей в процессе травления алюминиевой фольги.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Закгейм Л.Н.** Электролитические конденсаторы. М-Л.: Госэнергоиздат. 1963. 284 с.;
   Zakgeiym L.N. Electrolytic capacitors. M-L.: Gosenergoizdat. 1963. 284 p. (in Russian).
2. **Van Herwijnen A., Vogel P**. Method of manufacturing aluminium electrode foil for electrolyte capacitors. US 3755115 A. 1773.
3. **Arora M.R.** Single step electro chemical etch process for high volt aluminum anode foil, US 4474657 A (granted patent). 1984.
4. **Hutchins C.E., Rougeau D.E., Chalmers T.E., Bemis R.A.**, Etching of aluminium electrolytic capacitor foil. United Kingdom Patent. № 2171649-A, 1986.
5. **Arora M.R.** A process of etching aluminium anode foil for high voltage electrolytic capacitors. EP 0171835 B1(granted patent). 1989.
6. **Рыбин С.В., Крысова Е.Л., Гришина Е.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 8. С. 63-67;
   Rybin S.V., Krysova E.L., Grishina. **E.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 8. P. 63-67 (in Russian).
7. **Dunn C.G., Bolon R.B., Alwan A.S., Stirling A.W.** // J.Electrochem.Soc. 1971. V. 118. N 2. P. 381-390.
8. **Ban Chao-lei, He Ye-dong** // Trans. Nonferrous Met. Soc. China. 2009. V. 19. N 3. P. 601-605.
9. **Wiersma B.J., Hebert K.R.** // J.Electrochem.Soc. 1991. V. 138. N 1. P. 48-54.

УДК 541.135:[544.478.013+622.276]

О.И. Навотный, А.А. Стекольников, В.А. Решетов, С.Б. Ромаденкина

ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ВИДОВ ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАСТИК НА ОСНОВЕ АСФАЛЬТОСМОЛИСТЫХ ОЛИГОМЕРОВ, ПОЛУЧАЕМЫХ ИЗ НЕФТЯНЫХ АСФАЛЬТОВ

(Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского)
e-mail: romadenkina@yandex.ru

Осуществлен лабораторный синтез новых видов изоляционных мастик на основе смеси асфальта деасфальтизации гудрона пропаном с экстрактом селективной очистки нефтяных дистиллятов, проведен анализ их физико-механических характеристик, приведены способы модификации полученных мастик битумом с целью их применения в качестве изоляционных материалов при капитальном ремонте и строительстве стальных магистральных трубопроводов.

Ключевые слова: асфальт, деасфальтизации гудрона пропаном, экстракт селективной очистки нефтяных дистиллятов, битум, переизоляция, трубопровод, асфальтосмолистый олигомер

Система магистральных трубопроводов, построенная, в основном, из стальных труб, занимает важное место в экономике нашей страны. Например, протяженность магистральных газопроводов, обслуживаемых только ОАО «Газпром», составляет свыше 150 тысяч километров. Соответственно, в силу того, что климат России чрезвычайно разнообразен, обслуживание и ремонт трубопроводов, особенно их переизоляция, требуют применения различных способов для решения возникающих проблем.

Основная часть стальных магистральных трубопроводов расположена, главным образом, под землей, вследствие чего металлическая поверхность труб подвержена различным видам коррозии как с внутренней, так и с наружной стороны. Поэтому одной из важнейших задач при строительстве, в частности, газонефтепроводов является разработка изоляционных материалов, которые смогли бы увеличить срок эксплуатации магистралей на максимально возможный срок [1].

В настоящее время при капитальном ремонте труб для переизоляции используются, в основном, полимерно-битумные мастики, которые получаются введением полимерных добавок и пластификаторов в традиционные битумы, улучшающие их свойства, такие как пластичность, когезия, вязкость, морозостойкость и другие. Введение модифицирующих добавок в битумы позволяет получать битумные мастики для использования их в качестве изоляционного материала для стальных трубопроводов с характеристиками, соответствующими ГОСТ Р 51164-98, что является актуальной задачей [2].

Целью данной работы явилось получение новых видов изоляционных мастик с улучшенными эксплуатационными свойствами.

В конце прошлого столетия был разработан ряд материалов на основе асфальтосмолистых олигомеров (асмолов), являющихся эффективными протекторами коррозии стальных труб. Новый продукт имеет превосходящие, по сравнению с битумами и с традиционными полимерно-битумными мастиками, основные характеристики, и главной из них является величина адгезии к стальной трубе. Это связано с тем, что в случае битума и битумных мастик адгезия осуществляется, преимущественно, за счет сил физической природы, в то время как у асфальтосмолистых олигомеров преобладают силы химической природы, которые образуются между функциональными группами изоляционного материала и ионами металла. Функциональные группы способны образовывать химические связи и с окислами железа, растворяя в себе продукты коррозии, что облегчает подготовку поверхности при переизоляции участков магистрали в трассовых условиях. Кроме того, в отличие от битумов и битумных мастик, асфальтосмолистые олигомеры обладают высокой теплопроводностью, что позволяет формировать изоляционное покрытие на трубе достаточно быстро [3].

Наличие в асфальтосмолистых олигомерах соединений с высокомолекулярными функциональными группами обеспечивает более высокую химическую и поверхностную активность, лучшие физико-химические и механические свойства материала, в отличие от широко используемых для аналогичных целей битумов и битумных мастик.

Известен промышленный способ производства асфальтосмолистых олигомеров, заключающийся в химическом взаимодействии битума с абсорбентом, получаемым в производстве бутадиена, изопрена, изобутилена, в присутствии кон-

центрированной серной кислоты при следующем соотношении компонентов: 75-85% масс. битума или асфальта деасфальтизации гудрона пропаном; 8-22% масс. абсорбента и до 10% серной кислоты [4].

Характеристики получаемого продукта полностью соответствуют требованиям ГОСТ Р 51164-98 и приведены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-механические характеристики мастики на основе асфальтосмолистых олигомеров [5]

***Table 1.* Physical and mechanical charateristics of mastic on basis of asphaltic oligomers [5]**

Наименование показателя	Значение
1. Температура размягчения по КиШ,°С	70 – 120
2. Температура хрупкости по Фраасу, °С, не выше	-2 – -10
3. Пенетрация (глубина проникания иглы) при 25 ºС, 0,1 мм, не ниже	12
4. Растяжимость при 25 ºС, см, не менее	2,0
5. Адгезия к металлу, МПа, не менее	0,2
6. Растворимость в сольвенте, %, не менее	99,0

Как видно из табл. 1, мастики на основе асфальтосмолистых олигомеров по основным показателям (адгезия, температура размягчения, температура хрупкости, пенетрация) превосходят традиционные полимерно-битумные мастики. Однако, вместе с тем, они имеют низкую конкурентоспособность на российском рынке из-за высокой рыночной стоимости.

В данной работе показана возможность применения нефтяных асфальтов, в частности, асфальта деасфальтизации гудрона пропаном в смеси с ароматическим экстрактом селективной очистки нефтяных дистиллятов в соотношении 4:1 (15-20 % масс. экстракта) в качестве альтернативы дорогостоящему битуму при использовании его в процессе приготовления мастик на основе асфальтосмолистых олигомеров. Как известно, асфальты, получаемые на нефтеперерабатывающих заводах при перегонке мазута, являются отходами, не находящими в настоящее время широкого применения, и, соответственно, являются загрязнителями окружающей среды.

Физико-механические характеристики, используемые в испытаниях смеси асфальта с экстрактом, представлены в табл. 2.

Таблица 2

Физико-механические параметры смеси асфальта с экстрактом

***Table 2.* Physical and mechanical indicators of asphalt with extract**

Наименование показателя	Значение
1.Температура размягчения по КиШ, ºС	30-31,5
2. Вязкость при 100 ºС, сСт	12,56
3. Температура вспышки, ºС, не менее	230
4. Условная вязкость по ВУБ при 80 ºС, с	52,4

Асфальт деасфальтизации гудрона пропаном в смеси с ароматическим экстрактом селективной очистки нефтяных дистиллятов в соотношении 4:1 (15-20 % масс.) можно использовать для изготовления битумов. Так, при окислении в окислительной колонке асфальта в течение 6 часов при температуре 230-235 ºС, с расходом воздуха примерно 4 л/(мин·кг) позволяет получить битум дорожный вязкий марки БНД 130/200, соответствующий требованиям ГОСТ 22245-90 по всем показателям [6].

Таблица 3

Физико-механические показатели мастик на основе смеси асфальта с экстрактом

***Table 3.* Physical and mechanical indicators of mastics on basis of asphalt with extract**

Показатели/смеси	Мастика 1	Мастика 2	Мастика 3	Мастика 4	Мастика 5	Мастика 6
Состав, %	Асфальт 83% А-2(НК)5,5% H_2SO_4 11,5%	Асфальт 85% А-2(НК) 6% H_2SO_4 9%	Асфальт 87% А-2(НК) 4% H_2SO_4 9%	Асфальт 89% А-2(НК) 4% H_2SO_4 7%	Асфальт 88,5% А-2(НК) 3,5% H_2SO_4(97%) 8%	Асфальт 87% H_2SO_4 (97%) 9% А-2(НК) 4%
Температура размягчения по КиШ, °С	81,1	62	71	62,3	70	73
Температура хрупкости по Фраасу, °С	-12	-12	-14	-13	-15	-18
Пенетрация (глубина проникания иглы) при 25°С, 0,1 мм, не ниже	46	49	48	59	48	45,7
Растяжимость при 25°С, см, не менее	5,15	5,45	4,7	6,65	4,5	4,5
Адгезия, МПа	0,2	0,2	0,2	0,15	0,16	0,2

Применяемую в испытаниях смесь асфальта с экстрактом также можно использовать для приготовления мастик асмольного типа. Физико-механические свойства полученных мастик представлены в табл. 3 [7, 8].

Как видно из табл. 3, мастики, полученные на основе смеси асфальта с экстрактом, имеют ряд недостатков по сравнению с промышленными асмольными мастиками, таких, как относительно низкая температура размягчения, невысокое значение адгезии, повышенная пенетрация. Такие мастики не рекомендуется использовать в качестве изоляции на трубопроводах, так как они не соответствуют требованиям ГОСТ Р 51164-98. Поэтому необходимо использовать традиционный битум для модификации мастик на разных стадиях получения продукта. Авторами были разработаны несколько способов получения мастик, соответствующих требованиям ГОСТ Р 51164-98 и, соответственно, применимых к использованию в качестве изоляционной композиции на трубы.

Таблица 4

Физико-механические показатели мастики, полученные разными способами

***Table 4.* Physical and mechanical indicators of mastic received by different methods**

Наименование показателя	Значения		
	способ 1	способ 2	способ 3
Состав, %	БНД 60/90 -80% Мастика 1 - 20%	Асфальт – 44% БНД 60/90 –44% А-2(НК) - 5% H_2SO_4 - 7%	Асфальт - 85% А-2(НК) - 6% H_2SO_4 – 9% БНД 60/90 – 50%
Температура размягчения по КиШ, °С	84,4	99,4	76
Температура хрупкости по Фраасу, °С	-18	-15	-18
Пенетрация (глубина проникания иглы) при 25 °С, 0,1 мм, не ниже	35,3	25,7	25.3
Растяжимость при 25 °С, см, не менее	4,5	3,5	3.9
Адгезия, МПа	0,21	0,3	0.28

Способ 1. К разогретому до 130°С битуму марки БНД 60/90 методом компаундирования добавляется готовая мастика 1 (табл. 3), смесь перемешивается в течение 1-2 ч при температуре 130-140°С.

Способ 2. Для синтеза мастики в качестве исходного сырья берется не чистая смесь асфальта с экстрактом, а смесь асфальта с экстрактом в равном массовом соотношении с битумом БНД 60/90. Далее мастичная композиция готовится традиционным методом.

Способ 3. По этому способу мастика готовится традиционно из смеси асфальта с экстрактом (например, мастика 2) и на последней стадии стабилизации к реакционной смеси добавляется битум БНД 60/90 в количестве 50%. Полученная масса перемешивается при температуре 140°С в течение 1 ч.

По трем способам получаются мастичные композиции со следующими физико-механическими характеристиками, которые представлены в табл. 4.

Таким образом, полученные из отходов нефтехимического производства асфальтосмолистые олигомеры по своим характеристикам не уступают традиционным изоляционным композициям и могут быть применимы в качестве изоляционного материала на стальных магистральных трубопроводах подземного исполнения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Кравцов В.В., Черкасов Н.М., Гладких И.Ф., Шингаркина О.В.** Неметаллические материалы и покрытия в противокоррозионной технике. С-Пб.: Недра. 2008. 450 с.;
   Kravtsov V.V., Cherkasov N.M., Gladkikh I.F., Shingarkina O.V. Nonmetallic materials and coatings for corrosion protection. S-Pb.: Nedra. 2008. 450 c. (in Russian).
2. ГОСТ Р 51164-98. Трубопроводы стальные магистральные. Общие требования к защите от коррозии.
   Russian State Standard 51164-98. Steel main pipe lines. General requirements. (in Russian).
3. **Ржевская С.В.** Материаловедение: учебник для вузов. М.: Логос. 2004. 413 с.;
   Rzhevskaya S.V. Material science: textbook for Universities. M.: Logos. 2004. 413 p.;
4. **Черкасов Н.М., Гладких И.Ф., Гумеров К.М., Субаев И.У.** Асмол и новые изоляционные материалы для подземных трубопроводов. М.: Недра. 2005. 205 с.;
   Cherkasov N.M., Gladkikh I.F., Gumerov K.M., Subaev I.U. Asmol and new isolation materials for underground pipe lines. M.: Nedra. 205 p. (in Russian).
5. ТУ 0258-037-16802026-2009. Мастичная композиция для антикоррозионных покрытий «Асмол»;
   TU 0258-037-16802026-2009. Mastic composition for corrosion-inhibiting coatings “Asmol” .(in Russian).
6. ГОСТ 22245-90. Битумы нефтяные дорожные вязкие.
   RF State Standard 22245-90. Oil road viscous bitumens (in Russian).
7. ТУ 0258-001-37803432-2013. Мастика битумно-полимерная изоляционная «ЭММА» для изоляции стальных газопроводов;
   TU 0258-001-37803432-2013. Bitumen-polymeric isolation mastic “EMMA” for isolation of steel pipe lines. (in Russian).
8. ТУ 0258-006-37803432-2013. Мастика битумно-полимерная «МАСТКОН»;
   TU 0258-006-37803432-2013. Bitumen polymeric mastic “MASTKON”. (in Russian).

Кафедра физической химии

УДК 677.027.62:620.3(043.2)

В.А. Кузьменко, А.И. Русанова, О.И. Одинцова

ПРИМЕНЕНИЕ СИНТЕТИЧЕСКИХ ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ ДУШИСТЫХ ВЕЩЕСТВ НА ТЕКСТИЛЬНЫХ МАТЕРИАЛАХ МЕТОДОМ «LAYER-BY-LAYER»

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

Оценена эффективность иммобилизации душистых веществ на целлюлозных текстильных материалах посредством формирования самоорганизованных слоев полиэлектролитов. С помощью ИК-Фурье спектроскопии показана возможность модификации целлюлозной пленки синтетическими полиэлектролитами. Методом газовой хроматографии изучено влияние концентраций полиэлектролитов в пропиточной ванне на кинетику выделения душистого вещества с текстильного материала, обработанного по методу «Layer-by-Layer».

Ключевые слова: синтетические полиэлектролиты, душистые вещества, заключительная отделка текстильных материалов, «Layer-by-layer»

На сегодняшний день весьма популярным направлением в текстильной промышленности становится разработка косметического текстиля, способного при взаимодействии с кожей человека проявлять определенные полезные, лечебные свойства [1]. Одним из примеров подобного косметического текстиля являются ароматизированные ткани, выделяющие во время носки приятный, ненавязчивый запах, благоприятно воздействующий на здоровье человека [2,3].

Идея выпуска ароматизированных тканей не является новой. Однако лишь в последние десятилетия зарубежным ученым удалось разработать ряд эффективных технологий в этой сфере [4-6], основным недостатком которых является высокая стоимость используемых препаратов. В России данная идея в настоящее время еще не реализована на практике.

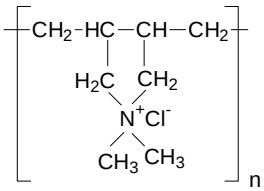
Поэтому весьма актуальной является разработка отечественной технологии придания текстильным материалам, трикотажным полотнам и изделиям из них ароматических свойств методом управляемого ионного наслаивания разноименно заряженных ионов полиэлектролитов («Layer-by-layer»).

Метод «Layer-by-layer» является одним из наиболее простых и дешевых способов создания наноразмерных пленок с дополнительными функциональными свойствами, позволяя формировать тончайшие пленки (5 – 500 нм) заданной толщины и требуемого состава из большого количества разнообразных систем, чувствительных к внешним воздействиям [7]. При этом сборка нанослоев может проводиться на любой заряженной поверхности. Несомненным достоинством метода является простота: процесс можно проводить на воздухе, при комнатной температуре и в водной среде без использования неблагоприятных для окружающей среды органических растворителей [8,9].

Синтез нанослоев на поверхности текстильного целлюлозного материала состоит из его поочередных пропиток в растворах противоположно заряженных полиэлектролитов.

В процессе исследования использовали синтетические полиэлектролиты [10] катионной (ВПК-402, производство ОАО "Каустик", г. Стерлитамак) и анионной (Акремоны различных марок, «Оргполимерсинтез» г. Санкт-Петербург) природы, в качестве душистого вещества применяли Ваниль CFB 17171 (производство ООО «РосКосметика», г. Николаев). Акремоны относятся к воднополимерным композиционным материалам на основе поликарбоновых кислот, их солей и эфиров.

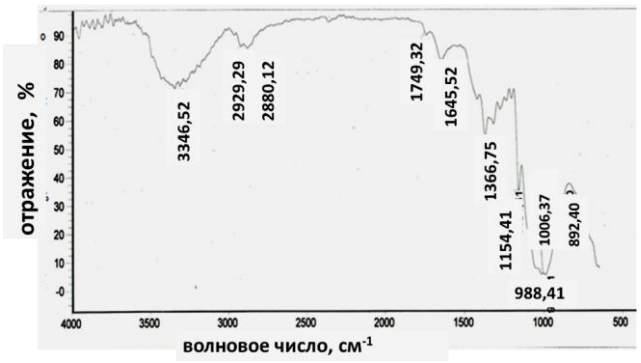
Препарат ВПК-402 является водорастворимым катионным полимером полидиметилдиаллиламмоний хлоридом (ПДАДМАХ) и имеет следующую химическую формулу:



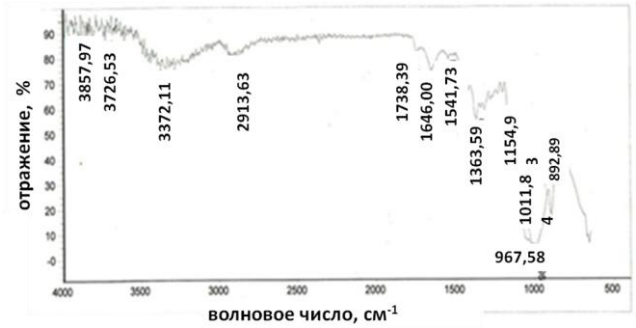
Контроль формирования самоорганизованных слоев полиэлектролитов на плоских подложках можно осуществлять с помощью ИК-Фурье спектроскопии [11], а в качестве подложки использовать целлюлозную пленку толщиной 0,021 мм, так как ее химическая структура имеет наибольшее сходство с природой хлопкового волокна. С этой целью целлюлозную пленку обрабатывали различными составами и проводили ряд исследований.

На рис. 1. представлены спектры чистой целлюлозной пленки (рис. 1 а) и пленки со слоем Ванили (рис. 1 б).

\



а



б

Рис. 1. ИК-Фурье спектр целлюлозной пленки (а) и целлюлозной пленки со слоем Ванили (б)

Fig. 1. FTIR spectrum for a cellulose film (a) and cellulose film with Vanilla layer (б)

Таблица 1

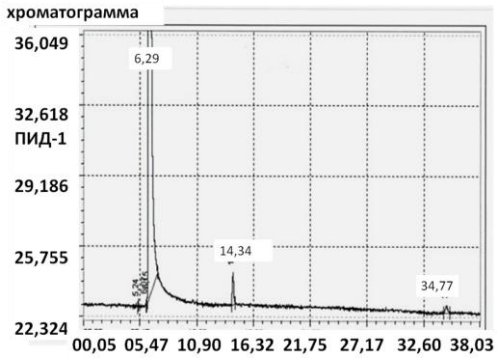
Характеристические спектры целлюлозных пленок, обработанных душистыми веществами

***Table 1.* Characteristic spectra of cellulose films treated with fragrant substances**

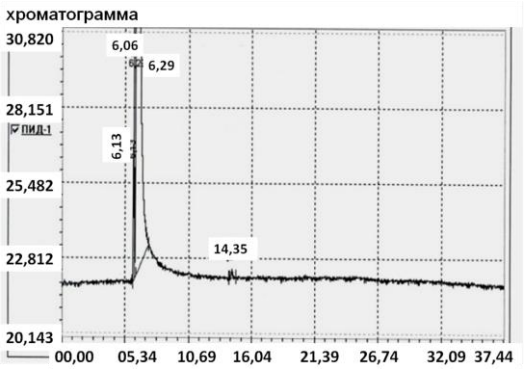
	Волновое число, $см^{-1}$	Интенсивность	Отнесение полос поглощения
ИК-Фурье спектр целлюлозной плёнки, пропитанной Ванилью	1738,39	81,50	Валентные колебания карбонильной группы для кетонов, альдегидов, карбоновых кислот, сложных эфиров (лактонов) и амидов (лактамов)
	1646,60	74,40	Валентные колебания двойных связей С=С (в ароматических соединениях)
ИК-Фурье спектр целлюлозной пленки с послойным нанесением душистого вещества, ПДАДМАХа и Акремона LK-2	1634,60	76,20	
	1738,39	-	Отсутствует

Подтверждение наличия душистых веществ во внешнем полимерном слое определяет контроль следующих пиков в спектрах: 1738,39 $см^{-1}$ (указывает на наличие валентных колебаний карбонильной группы для кетонов, альдегидов, карбоновых кислот, сложных эфиров) и 1646,60 $см^{-1}$ (характеризует валентные колебания двойных связей С=С (в ароматических соединениях), которые идентифицированы (рис. 1) и представлены в табл. 2. В соответствии с полученными данными, характеристический пик λ=1738,39 $см^{-1}$ полностью отсутствует у образца пленки, обработанного полиэлектролитами.

Методом газовой хроматографии (рис.2) изучена кинетика выделения душистого вещества с текстильного материала, обработанного по методу «Layer-by-Layer».



а



б

Рис. 2. Хроматограмма экстракта образца, пропитанного раствором Ванили (а) и образца с послойным нанесением Ванили, ВПК-402, Акремона АМК-10 (б)

Fig. 2. Gas chromatogram for specimen extract impregnated with the Vanilla solution (a) and specimen extract with the «layer-by-layer» deposition of Vanilla, PDADMAC, Akremon AMK-10 (б)

Хроматограмма смеси веществ, полученная дифференциальным методом, представляет собой ряд пиков на диаграмме время – напряжение, имеющих в большинстве случаев форму кривой Гаусса. Площадь пиков пропорциональна количеству выделившегося вещества, поэтому для количественных расчетов необходимо измерять

их площадь. В табл. 3 представлены результаты исследования, полученные методом газовой хроматографии с использованием этилового спирта в качестве экстрагирующего вещества.

Таблица 2

Влияние способа обработки текстильного материала на экстракцию душистого вещества

***Table 2.* The effect of textile material treatment method on the fragrant substance extraction**

№ образца	Последовательность обработки образца составами	Высота пика, мв		Площадь пика, мв·мин	
		1	2	1	2
1	Ваниль CFB 17171	1,551	0,322	0,182	0,070
2	1.Ваниль CFB 17171 2.ПДАДМАХ	0,172	-	0,022	-
3	1.Ваниль CFB 2.ПДАДМАХ 3.Акремон АМК – 10	0,258	-	0,017	-
4	Спиртовой раствор Ванили	7,935	8,306	0,958	1,816

Из табл. 3 видно, что для всех образцов текстильных материалов, пропитанных раствором Ванили (5 г/л) и обработанных в присутствии синтетических полиэлектролитов, характерно полное исчезновение второго пика на хроматограмме и очень маленький по площади и высоте первый пик. Это свидетельствует об иммобилизации душистого вещества на текстильном материале и очень низкой степени экстракции его этиловым спиртом. Площадь первого пика образца №3 несколько меньше по сравнению с образцом № 2, что обусловлено высокой степенью закрепления душистого вещества на текстильном материале, благодаря слою анионного полиэлектролита, Акремона АМК-10, препятствующего экстракции Ванили в раствор этилового спирта.

ВЫВОДЫ

Оценена возможность нанесения душистых веществ на целлюлозные текстильные материалы методом «Layer-by-layer». С помощью ИК-Фурье спектроскопии показана возможность модификации пленки на основе целлюлозы синтетическими полиэлектролитами, закрывающими функциональное вещество.

Методом газовой хроматографии установлено влияние способа обработки полиэлектролитами на кинетику выделения душистого вещества с текстильного материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Marinković Š.S., Bezbradica D., Škundrić P.** Microencapsulation in the textile industry // CI&CEQ. 2006. №12 (1). P. 58-62.
2. **Кириллова А.В., Панова С.А., Майданская О.Д.** // Ученые записки Таврич. нац. ун-та им. В.И. Вернадского. Серия Биология, химия. 2012. Т. 25 (64). № 3. С. 256-266;
   Kirillova A.V., Panova S.A., Maiydanskaya O.D. // Uchenye zapiski Tavtrich. Nats. Un-ta im. B.I. Vernadskogo. Seriya Biologiya, khimiya. 2012. V. 25 (64). N 3. P. 256-266 (in Russian).
3. **Clarke S.** Essential chemistry for aromatherapy. Elsever Limited. 2008. 302 p.
4. **Wang C.X., Chen Sh.L.** // Fibres and textiles in easten Europe. 2005. V. 13. N 6 (54). P. 41-44.
5. **Specos M.M., Escobar G., Marino P., Puggia C., Tesoriero M.V.D., Hermida L.** // Journal of industrial textiles 2010. V. 40. N 1. 32 p.
6. **Vasanth K.D., Boopathi N., Karthick N., Ramesh P.** // International Journal of Textile Science 2012. V. 1(3). P. 5-9.
7. **Толстой Г. П.**. // Успехи химии. 2006. № 75 (2). С. 183-197;
   Tolstoiy G.P. // Uspekhi Khimii. 2006. N 75 (2). P. 183-197 (in Russian).
8. **Hyde K., Rusa M. Hinestroza J.** Layer-by-layer deposition of polyelectrolyte nanolayers on natural fibres: cotton. Institute of Physics Publishing Nanotechnology. N 16. P. 422-428.
9. Hinestroza J. Nanolayer Self-assemblies: Novel. Adaptable Fiber Surfaces. National Textile Center. Annual Report: November 2007. 10 p.
10. **Одинцова О.И.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 8. С. 3-9;
    Odintsova O.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 8. P. 3-9 (in Russian).
11. **Hyde G. K.** // Thesis submitted to the Graduate Faculty of North Carolina State University for the degree of master of science in polymer and color chemistry. 2005. 94 p.

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

УДК 66.021.3

Д.В. Кириченко, В.А. Толкачев, Д.В. Майников

ВЛИЯНИЕ ПРОДОЛЬНОГО ПЕРЕМЕШИВАНИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ПРОМЫВКИ НЕРАСТВОРИМОГО ОСАДКА, ПОЛУЧЕННОГО ПОСЛЕ ПРОЦЕССА ВЫЩЕЛАЧИВАНИЯ СЕРПЕНТИНИТА, В КОЛОННОМ АППАРАТЕ С ПУЛЬСАЦИОННЫМ ПЕРЕМЕШИВАНИЕМ

(Ведущий научно-исследовательский институт химической технологии)
e-mail: deman_kir@mail.ru, didima06@mail.ru

Проведены исследования процесса промывки нерастворимого осадка, полученного после выщелачивания серпентинита, в колонном аппарате с пульсационным перемешиванием Ø 50 мм и высотой 1,6 м. Установлено, что высота, эквивалентная одной теоретической ступени разделения, возрастает от ¼ до ½ за счет отрицательного эффекта продольного перемешивания в обеих фазах. Наилучшие показатели промывки осадка от хлор-иона с крупностью твердого материала -0,3 +0,1 мм достигнуты при интенсивности пульсации около 700 мм/мин.

Ключевые слова: пульсационный колонный аппарат, серпентинит, продольное перемешивание, сплошная фаза, дисперсная фаза, амплитуда колебаний, интенсивность пульсации, массопередача

ВВЕДЕНИЕ

В технологии получения магния из серпентинита процессы выщелачивания и промывки нерастворимого осадка от соляной кислоты относят к числу наиважнейших. Эти процессы могут осуществляться в колонных аппаратах с пульсационным перешиванием [1]. Предварительно перед созданием промышленных аппаратов проводят исследования в лабораторных моделях.

Известно, что при переходе от лабораторных и укрупнённых колонных аппаратов к промышленным образцам, а речь идёт об увеличении площади сечения аппаратов в десятки и сотни раз, технологические показатели снижаются вследствие отрицательного явления продольного перемешивания жидкой и твёрдой фаз. Снижение эффективности процесса выражается в увеличении высоты, эквивалентной одной теоретической ступени разделения $h'_{экв}$. Эта величина складывается из составляющих, обусловленных массопередачей при работе аппарата в режиме вытеснения и продольным перемешиванием обеих фаз. По предложению Розена А.М. [2] величина $h'_{экв}$ колонных аппаратов определяется по уравнению

$$h'_{ЭКВ} = h_{КМ} + h_{Д} = \frac{w}{K \times S} + \left(\frac{E_c}{w_c} + \frac{E_d}{w_d}\right), \qquad (1)$$

где $h_{КМ}$ – составляющая $h'_{экв}$, обусловленная массопередачей, м; $h_{Д}$ – составляющая $h'_{экв}$, обусловленная продольным перемешиванием обеих фаз, м; w – скорость движения фаз; K – коэффициент массопередачи; S – удельная поверхность контакта фаз; E_c – коэффициент продольного перемешивания в сплошной фазе, см^2/с; E_d – коэффициент продольного перемешивания в дисперсной фазе, см^2/с; w_c – скорость сплошной фазы, см/с; w_d – скорость дисперсной фазы, см/с.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для оценки величины $h'_{экв}$ и её составляющих в колонном аппарате с пульсационным перемешиванием Ø 50 мм и высотой 1,6 м (рис. 1) проведены исследования процесса промывки нерастворимого осадка, образующегося после выщелачивания серпентинита. Аппарат секционирован разделительными тарелками с площадью проходного сечения 35%. Исследования проводились при различных интенсивностях пульсации I = 500, 700, 900 и 1150 мм/мин. Эффективность процесса промывки контролировали по содержанию хлор-иона в жидкой фазе. Высоту, эквивалентную одной теоретической ступени разделения, определяли графоаналитическим способом. Для этого, в установившемся режиме в полностью заполненном осадком аппарате при постоянном расходе промывной воды 150 мл/мин и загрузке твердого 50 г/мин с крупностью -0,3 +0,1 мм отбирались пробы из 4 пробоотборников. Разгрузка промытого осадка осуществлялась в гидротранспортную емкость.

На основании полученных результатов строили линии рабочих и равновесных концентраций в логарифмической системе координат (рис. 2) и определяли число теоретических ступеней изменения концентраций $n_{т.п.}$. Величину $h'_{экв}$ рассчитывали по уравнению

$$H_p = h'_{ЭКВ} \times n_{т.п.}, \qquad (2)$$

где H_p – высота колонного аппарата, м.

На рис. 2 видно, что для процесса промывки при интенсивности 500 мм/мин число ступеней равно 3,3. Из (2) $h'_{экв}$ составляет

$$h'_{ЭКВ} = \frac{1,6}{3,3} = 0,48 м$$

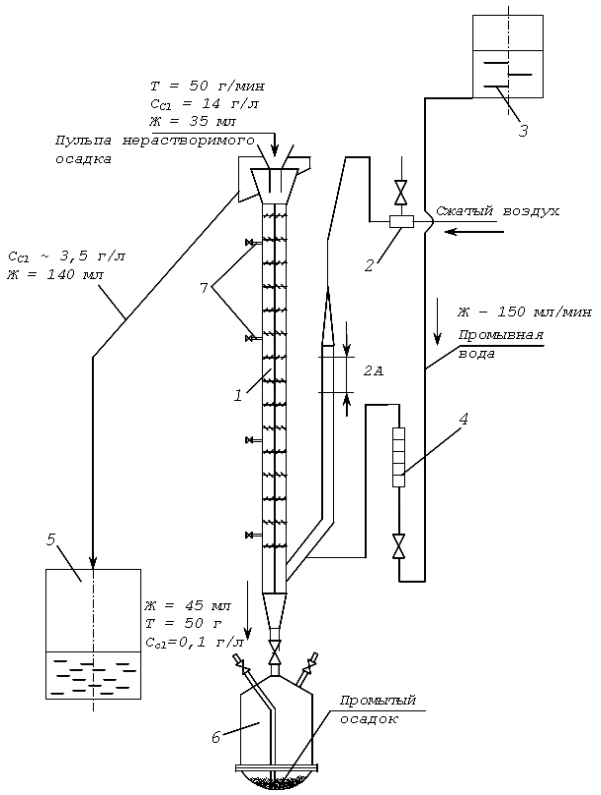


Рис. 1. Лабораторный аппарат с пульсационным перемешиванием для промывки нерастворимого осадка: *1* – колонный аппарат; *2* – пульсатор; *3* – напорный бак; *4* – ротаметр; *5* – бак для приема промывного раствора; *6* – гидротранспортная емкость; *7* – патрубки для отбора проб

Fig. 1. Laboratory set up with the pulsation mixing for washing of insoluble sediment: *1* – column apparatus; *2* – pulsator; *3* – pressure tank; *4* – rotameter; *5* – tank for the reception of the washing solution; *6* – hydrotransport capacity; *7* – tubes for sampling

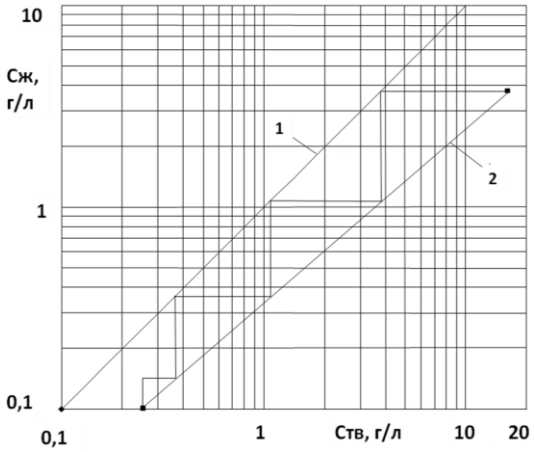


Рис. 2. Определение числа теоретических ступеней изменения концентраций $n_{т.п.}$ при интенсивности пульсации $I = 500$ мм/мин: *1* – линия равновесных концентраций; *2* – линия рабочих концентраций; $C_{ж}$ – концентрация хлора в жидкой фазе, г/л; $C_{т}$ – концентрация хлора во влаге твердого продукта, г/л

Fig. 2. Determination of the number of theoretical steps of change in a concentration $n_{t.s}$ at the intensity of pulsations I = 500 millimeter/minute: *1* – line of equilibrium concentrations; *2* – line of working concentration; C_{liq} – concentration of chlorine in a liquid phase, g/l; C_{sol} – concentration of chlorine in moisture of solid phase, g/l

Величину $h_Д$ рассчитывали по уравнению

$$h_Д = \frac{E_c}{w_c} + \frac{E_d}{w_d}. \qquad (3)$$

Коэффициенты продольного перемешивания в сплошной E_c и дисперсной E_d фазах определяли экспериментально на этой же лабораторной установке методом импульсного ввода трассера при различной интенсивности колебаний. Для сплошной фазы в качестве трассера использовали раствор хлористого натрия, который вводили в нижнюю часть колонного аппарата. Пробу отбирали из пробоотборника, расположенного на высоте 0,77 м от места ввода, и по кривым отклика определяли коэффициент продольного перемешивания на основе диффузионной модели. Параметр диффузионной модели – критерий Пекле (Pe) находили из уравнения [3]

$$\sigma^2 = \frac{2}{Pe} - \frac{2}{Pe^2} + \frac{2}{Pe^2} \times e^{-Pe}. \qquad (4)$$

Дисперсию σ^2 и среднее время пребывания в аппарате $\bar{\tau}$ рассчитывали по формулам

$$\sigma^2 = \frac{\int_0^\infty (\tau - \bar{\tau})^2 c d\tau}{\bar{\tau}^2 \int_0^\infty c d\tau}, \qquad (5)$$

$$\bar{\tau} = \frac{\int_0^\infty \tau c d\tau}{\int_0^\infty c d\tau} \qquad (6)$$

Коэффициент продольного перемешивания определяли по формуле

$$E_c = \frac{l^2}{Pe \times \bar{\tau}}, \qquad (7)$$

где l – расстояние от места ввода трассера до теста отбора проб, см.

Для нахождения E_d дисперсной фазы в качестве трассера использовали частицы диоксида циркония, стабилизированного кальцием, у которого скорость свободного осаждения была близка скорости свободного осаждения исходного материала. Навеску трассера вводили вместе с исходным материалом сверху в колонный аппарат, отбор проб осуществляли в нижней части аппарата на расстоянии 0,75 м от места ввода трассера. В отобранных пробах содержание диоксида циркония определяли рентгенорадиометрическим методом. Полученные данные обрабатывали по вышеописанной методике.

Зависимость продольного перемешивания в сплошной (E_c) и дисперсной (E_d) фазах от эффективной скорости сплошной фазы (w_c+I) представлена на рис. 3.

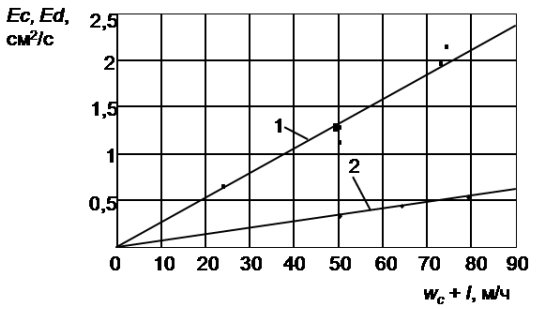


Рис. 3. Зависимость продольного перемешивания в сплошной (*1*) и дисперсной (*2*) фазах от эффективной скорости сплошной фазы

Fig. 3. The dependence of the longitudinal mixing of solid (*1*) and dispersed (*2*) phases on the effective rate of the solid phase

Рассчитав по уравнению (3) величину $h_Д$, по разнице $h'_{экв}$ и $h_Д$ вычисляли составляющую величину $h_{КМ}$, обусловленную массопередачей. Из рис. 3 видно, что при интенсивности колебаний 500 мм/мин и скоростях w_c = 0,12 см/с и w_d = 0,04 см/с коэффициенты продольного перемешивания E_c = 0,8 см^2/с, E_d = 0,21 см^2/с. Подставляем численные значения в уравнение (3) и рассчитываем величины $h_Д$ и $h_{КМ}$

$$h_Д = \frac{0,8}{0,12} + \frac{0,21}{0,04} = 0,119 \text{ м},$$

$$h_{КМ} = 0,48 - 0,119 = 0,361 \quad \text{м}.$$

Аналогичный расчёт был выполнен при интенсивности пульсаций 700, 900 и 1150 мм/мин, для которых число теоретических ступеней составило, соответственно, 3,9, 2,6 и 2,7. Результаты расчётов представлены в виде зависимости $h'_{экв}$ и составляющих её величин $h_Д$ и $h_{КМ}$ от интенсивности пульсации *I* на рис. 4.

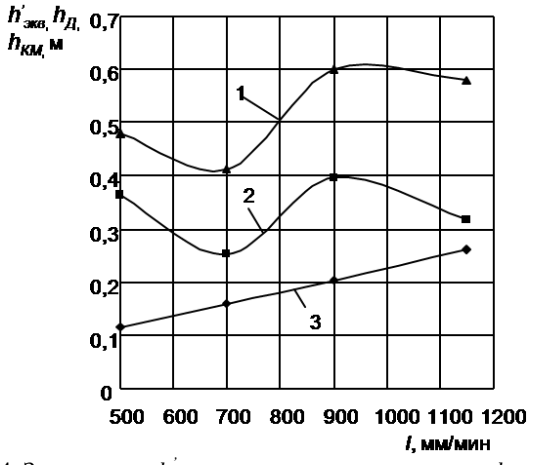


Рис. 4. Зависимость $h'_{экв}$ и составляющих ее величин $h_Д$ и $h_{КМ}$ от интенсивности пульсации *I*: 1 - $h'_{экв}$; 2 - $h_{КМ}$; 3 - $h_Д$

Fig. 4. The dependence $h'_{экв}$; and components value $h_Д$ and $h_{КМ}$ on the intensity of pulsations I: 1 - $h'_{экв}$; 2 - $h_{КМ}$, 3 – $h_Д$

Из данных рис. 4 следует, что величина $h_Д$ составляет значительную часть от суммарной высоты эквивалентной теоретической ступени, и такое увеличение следует учитывать при расчёте высоты колонного аппарата. С повышением интенсивности пульсации возрастает составляющая величина, обусловленная продольным перемешиванием. Минимальные значения $h_Д$ и $h_{КМ}$ получены при интенсивности пульсации 700 мм/мин, которую следует рекомендовать для процесса промывки нерастворимого осадка.

Графическая зависимость эффективности промывки от интенсивности пульсации изображена на рис. 5.

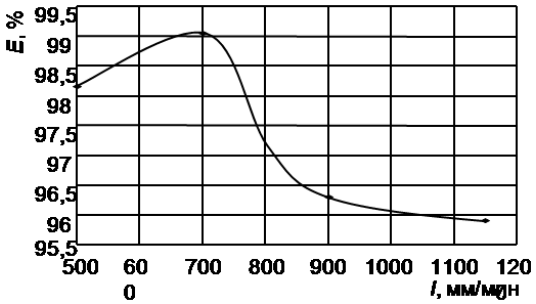


Рис. 5. Зависимость эффективности промывки (*E*) от интенсивности пульсации (*I*)

Fig. 5. The dependence of washing efficiency (*E*) on the intensity of pulsations (*I*)

ВЫВОДЫ

На основании проведённой работы можно сделать вывод, что величина $h_Д$, обусловленная продольным перемешиванием, составляет значительную часть высоты эквивалентной теоретической ступени $h'_{экв}$ (от ¼ до ½), в связи с чем отрицательный эффект продольного перемешивания в сплошной и дисперсной фазах необходимо учитывать при расчёте высоты промышленных аппаратов.

Экспериментально определено, что наилучшие показатели процесса промывки нерастворимого осадка от хлор-иона достигнуты при интенсивности пульсации около 700 мм/мин, которую следует принять в качестве оптимального режима для твёрдого материала с крупностью -0,3 + 0,1 мм.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Щелконогов А.А., Бокман Г.Ю., Киселев В.А., Толкачев В.А.**.Пат. 2318888 (РФ). 2008;
   Shchelkonogov A.A., Bokman G.Yu., Kiselev V.A., Tolkachev V.A. RF Patent N 2318888. 2008 (in Russian).
2. **Розен А.М.** Теория разделения изотопов в колоннах. М.: Атомиздат. 1960. 439 с.;
   Rozen A.M. The theory of isotopes separation in columns. M.: Atomizdat. 1960. 439 p. (in Russian).
3. **Левеншпиль О.** Инженерное оформление химических процессов. М.: Химия. 1969. 622 с.;
   Levenspiel O. Chemical reaction engineering. M.: Khimiya. 1969. 622 p. (in Russian).

УДК 66.065.52

В.Н. Исаев, Е.С. Сливченко, В.Н. Блиничев

ИССЛЕДОВАНИЕ И МОДЕЛИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ПОТОКА В РУБАШКАХ РЕАКТОРОВ

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

Приведены результаты экспериментального исследования движения теплоносителя в рубашке реактора гладкого типа. Дано математическое описание структуры потока, получено решение и осуществлена параметрическая идентификация модели.

Ключевые слова: исследование, моделирование, структура потока, рубашка, реактор

Для контроля и управления скоростью химических реакций в реакторах с механическими мешалками периодического действия используются модели теплосъема системой охлаждения. Для расчета коэффициентов теплоотдачи, входящих в эти модели по критериальным уравнениям для перемешиваемой среды и вынужденной конвекции теплоносителя в рубашке аппарата, необходимо иметь сведения о динамике изменения температуры теплоносителя и температуры стенки реактора по высоте рубашки. Математическое описание таких процессов формулируется на основе модели структуры потока теплоносителя в рубашке аппарата и уравнения теплопроводности стенки, решаемых совместно. В данной статье авторы рассматривают структуру потока в рубашке как основу, на которой будет построены модели теплопереноса процессов охлаждения или нагревания среды в реакторах периодического действия.

В качестве основных элементов систем охлаждения реакторов могут использоваться конструкции стандартных рубашек трех типов: гладкие, рубашки из полутруб, рубашки с вмятинами [1]. Особенностью гладких рубашек аппаратов является невысокая скорость движения теплоносителя: 0,01-0,03 м/с. Такими рубашками оснащены типовые кристаллизаторы, в которых резкое переохлаждение кристаллизующихся систем приводит к выделению высокодисперсного осадка и снижению его качества на последующих технологических операциях вследствие загрязнения продукта маточным раствором. Рубашки из полутруб и с вмятинами имеют большую скорость движения теплоносителя и ими оснащаются химические реакторы со значительными тепловыми эффектами. Структура потоков теплоносителя в рубашках до сих пор не изучена, однако, конструктивные особенности рубашек реакторов (отношение высоты рубашки к ширине площади поперечного сечения потока), позволяют выбрать в качестве предполагаемых моделей потока для рубашек из полутруб и с вмятинами модель идеального вытеснения, а диффузионную модель – для гладких рубашек. Более универсальной из них является диффузионная модель, которая позволяет описывать структуру потока жидкости в широких пределах от идеального перемешивания до идеального вытеснения [2].

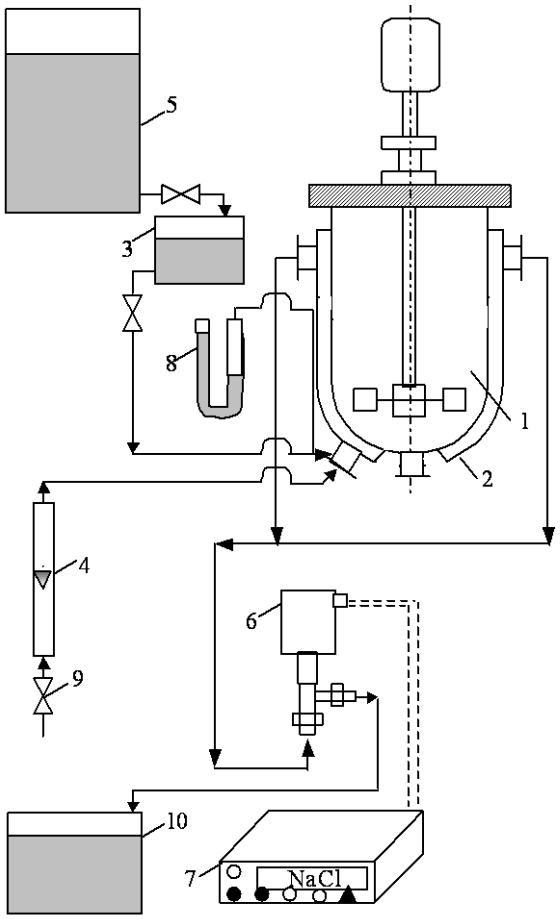


Рис. 1. Схема установки для изучения структуры потока: 1-реактор с мешалкой; 2- рубашка реактора; 3, 5- емкости с трассером; 4-ротаметр; 6-первичный преобразователь с датчиком проточного типа; 7-измерительный прибор; 8- дифференциальный манометр; 9- вентиль; 10-емкость с раствором
Fig. 1. Scheme of set up for study of flow structure: 1- reactor with a stirrer; 2- cooling jacket of the reactor; 3,5 – tracer tank; 4-rotameter; 6- flowing type detector; 7- measuring device; 8-differential manometer; 9- valve; 10- volume with solution

На рис.1 представлена схема экспериментальной установки для исследования структуры потоков в рубашке гладкого типа.

Установка позволяет поддерживать постоянный режим работы, осуществлять ввод трассера в рубашку аппарата в виде раствора NaCl, регистрировать функцию отклика системы на возмущение с помощью кондуктометрического анализатора жидкости АЖК 3103.

Основные геометрические размеры установки: объем реактора V = 0, 01 м^3; внутренний диаметр рубашки $D_р$ = 190 мм; наружный диаметр корпуса $D_{ап}$=172 мм; высота цилиндрической части рубашки реактора $H_р$ = 220 мм.

На рис. 2 представлены опытные кривые отклика системы на ступенчатое возмущение.

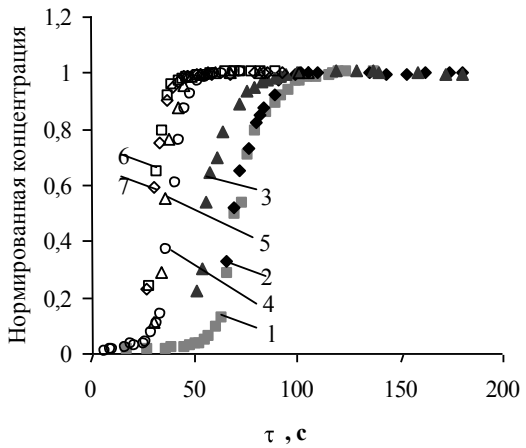


Рис. 2. Экспериментальные функции отклика при различных значениях критерия Рейнольдса: 1- Re=54,5; 2 - Re=56,3; 3 – Re=69,6; 4 - Re=102, 5 - Re=109; 6 - Re=126,6; 7 - Re=130,1.
Fig. 2. Experimental functions of response under different values of Reynolds criterion: 1 - Re=54.5; 2 - Re=56.3; 3 - Re=69.6; 4 - Re=102; 5 - Re=109; 6 - Re=125.6; 7 - Re=130.1

Для оценки воспроизводимости экспериментов опыты с близкими значениями критерия Рейнольдса: 1-2, 4-5 и 6-7 рассматривались как попарно параллельные. На основании полученных экспериментальных данных, для описания структуры потока в аппаратах с гладкими рубашками нами была принята однопараметрическая диффузионная модель:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} + W\frac{\partial C}{\partial x} = D_т\frac{\partial^2 C}{\partial x^2}, \qquad (1)$$

где W – скорость движения потока, определяемая по уравнению расхода в расчете на площадь поперечного сечения рубашки, м/с; C – концентрация трассера, кг/м^3; $D_т$ – коэффициент турбулентной диффузии, м^2/с; x – координата, м; τ – время, с.

Согласно литературным сведениям [2], диффузионная модель удовлетворительно описывает поток, не очень сильно отличающийся от потока идеального вытеснения. Оценка близости полученных кривых отклика диффузионной модели и модели идеального вытеснения проводилась в работе [5]. Результат оценки на соответствие этим математическим моделям по критерию Фишера приведен в табл. 1.

Таблица 1

Статистическая оценка целесообразности использования моделей для описания структуры потока в рубашке реактора

***Table 1.* Statistical estimation of suitability of application the models for description of flow structure in cooling jacket of the reactor**

Табличное значение критерия Фишера для уровня значимости p=0,05	Расчетное значение критерия Фишера	
	Модель идеального вытеснения	Диффузионная модель
4,85	2,74	50,75

Полученные результаты свидетельствуют о целесообразности использования диффузионной модели.

Параметром диффузионной модели является коэффициент турбулентной диффузии, параметрическую идентификацию которого проводили путем сопоставления опытных и расчетных функций отклика при их минимальном рассеивании:

$$\sum_i (C_i^э - C_i^р)^2 = \min, \qquad (2)$$

где $C_i^э$ и $C_i^р$ – соответственно, экспериментальное и рассчитанное по уравнению модели значение концентрации трассера.

Для получения аналитического решения диффузионной модели (1) необходимы граничные

$$\begin{cases} C(0,\tau) = C_{вх} \\ \dfrac{\partial C(+\infty,\tau)}{\partial x} = 0 \end{cases} \qquad (3)$$

и начальное условие

$$C(x,0) = 0, \qquad (4)$$

где $C_{вх}$ =const – концентрация трассера на входе в рубашку, кг/м^3. Первое граничное условие в выражении (3) предполагает постоянство концентрации трассера на входе в рубашку в любой момент времени, второе указывает, что рубашка аппарата рассматривается как полуограниченное тело.

Применением интегрального преобразования Лапласа к краевой задаче (1), (3)-(4) нами было получено решение модели:

$$C(x,\tau) = \frac{C_{вх}}{2}\left\{erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D_m\tau}} - \frac{w\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D_m}}\right) + \exp\left(\frac{wx}{D_m}\right)\times erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{D_m\tau}} + \frac{w\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D_m}}\right)\right\} \qquad (5)$$

Анализ полученного решения:

при τ→0 и 0<x≤h функции ошибок Гаусса

$$\mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_т\tau}}-\frac{W\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D_т}}\right),\quad \mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_т\tau}}+\frac{W\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D_т}}\right)$$

стремятся к нулю [3]. Тогда C(x,0) =0, что соответствует начальному условию (4).

При τ>0 и x=0 решение (5) принимает вид:

$$C(0,\tau)=\frac{C_{вх}}{2}\left\{\mathrm{erfc}\left(-\frac{w\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D_т}}\right)+\mathrm{erfc}\left(+\frac{w\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D_т}}\right)\right\}=$$

$$=\frac{C_{вх}}{2}\left\{1-\mathrm{erf}\left(-\frac{w\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D_т}}\right)+1-\mathrm{erf}\left(+\frac{w\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D_т}}\right)\right\} \quad (6)$$

и ввиду свойства (7)

$$\mathrm{erf}\left(-\frac{W\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D_т}}\right)=-\mathrm{erf}\left(\frac{W\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D_т}}\right) \quad (7)$$

выражение в фигурных скобках становится равным двум

$$\left\{1+\mathrm{erf}\left(\frac{w\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D_т}}\right)+1-\mathrm{erf}\left(+\frac{w\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D_т}}\right)\right\}=2, \quad (8)$$

а $C(0,\tau)=C_{вх}$, что соответствует граничному условию (3).

При τ→∞ и 0<x≤h выражение (5) приобретает вид:

$$C(x,\infty)=\frac{C_{вх}}{2}\left\{\mathrm{erfc}\left(-\frac{w\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D_т}}\right)+\exp\left(\frac{wx}{D_т}\right)^{\frac{wx}{D_т}}\mathrm{erfc}\left(+\frac{w\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D_т}}\right)\right\} \quad (9)$$

При этом функция $\mathrm{erfc}\left(+\frac{W\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D_т}}\right)$ стремится к нулю, а $\mathrm{erfc}\left(-\frac{W\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D_т}}\right)$ - к двум. Тогда $C(x,\infty)\to C_{вх}$, что соответствует физической сущности нанесения возмущения ступенчатым методом. Таким образом, для параметрической идентификации коэффициента турбулентной диффузии в гладких рубашках может быть использовано решение (5). Для рубашек из полутруб и с вмятинами с более интенсивным движением теплоносителя и со структурой потока, описываемой моделью идеального вытеснения, используется частное решение (5) при $D_т\to 0$. В этом случае функция $\mathrm{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_т\tau}}+\frac{w\sqrt{\tau}}{2\sqrt{D_т}}\right)$ становится равной нулю и выражение (5) примет вид:

$$C(x,\tau)=\frac{C_{вх}}{2}\left[\mathrm{erfc}\left(\frac{x-w\tau}{2\sqrt{D_т\tau}}\right)\right] \quad (10)$$

При анализе этого выражения видно, что при x=h функция имеет точку разрыва 1 рода τ=h/w.

При τ, стремящемся к τ=h/w слева выражение $\mathrm{erfc}\left(\frac{h-w\tau}{2\sqrt{D_т\tau}}\right)=0$, $C(h,\tau)=0$. При τ, стремящемся к τ=h/w справа выражение $\mathrm{erfc}\left(\frac{h-w\tau}{2\sqrt{D_т\tau}}\right)=2$, $C(h,\tau)=C_{вх}$, что отвечает физической сущности модели идеального вытеснения, представляющей собой звено транспортного запаздывания при ступенчатом (импульсном) возмущении, накладываемом на систему.

На рис. 3 представлен пример параметрической идентификации диффузионной модели по результатам параллельных опытов, а в табл. 2 – значения коэффициента турбулентной диффузии во всем диапазоне изменения критерия Рейнольдса.

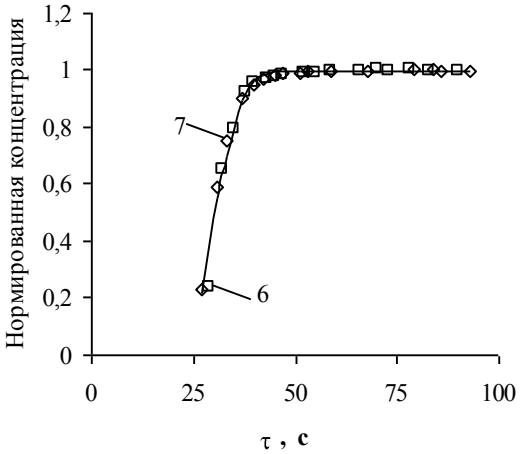


Рис.3. Сравнение расчетных и опытных концентраций трассера в параллельных опытах 6 и 7

Fig. 3. Comparison of calculated and experimental concentrations of the tracer in 6 and 7 parallel experiences

Таблица 2

Результаты параметрической идентификации математической модели

***Table 2.* Results to parametric identification of mathematical model**

N опыта	$D_т\cdot 10^6$, м²/с	$SS_{ост}$	$F_р$	$F_т$
1	7,5			
2	5,5	81,8	0,131	4,44
4	14,5			
5	8,8	207	0,646	8,61
6	19			
7	19	120	0,368	8,62

В качестве условия идентификации коэффициента турбулентной диффузии использовали минимум суммы квадратов остатков остаточной дисперсии

$$SS_{ост}=\sum_j^{n2}\sum_i^{n1}(C_i^{э}-C_i^{р})^2, \quad (11)$$

где n1, n2 – количество экспериментальных точек в параллельных опытах. Для оценки адекватности модели использовали критерий Фишера [4]. Расчетные ($F_р$) и табличные ($F_т$) значения критерия Фишера для уровня значимости 0,05 приведены в

таблице и свидетельствуют ($F_р<F_т$) об удовлетворительном описании структуры потока теплоносителя в гладкой рубашке реактора диффузионной моделью.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Тимонин А.С.** Основы конструирования и расчета химико-технологического и природоохранного оборудования. Справочник, т. I. Калуга.: Изд.-во Н.Бочкаревой. 2002. 846 с.;
   Timonin A.S. The bases of design and calculation of chemical-technological and nature conservation equipment: Reference book. V. I. Kaluga.: N .Bochkarevoiy. 2002. 846 p. (in Russian).
2. **Левеншпиль О.** Инженерное оформление химических процессов: пер. с англ. / Под ред. М.Г. Слинько. М.: Химия. 1969. 620 с.;
   Levenshpil O. Engineering design of the chemical processes. / Ed. M.G.Slinko. M.: Khimiya. 1969. 620 p. (in Russian).
3. **Карслоу Г.** Теплопроводность твердых тел. Пер. с англ. / Под ред. А.А. Померанцева. М.: Наука. 1964. 488 с.4
   Karslou G. Heat conductivity of solids. / Ed.. A.A. Pomerantsev. M.: Nauka. 1964. 488 p. (in Russian).
4. **Ахназарова С.Л.** Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии: учеб. пособие для химико-технологических вузов. М.: Высшая школа. 1985. 326 с.;
   Akhnazarova S.L. Optimization of the experiment in chemistry and chemical technology: Text book for chemical-technological Univerdities. M.: Vysshaya Shkola. 1985. 326 p. (in Russian).
5. **Чайка А.** Исследование гидродинамики емкостного реактора. Дипломная научная работа. Иваново: ИГХТУ. 2007. 129 с.;
   Chaiyka A. The study of hydrodynamics of the capacitive reactor. Diploma thesis. Ivanovo: ISUCT. 2007. 129 p. (in Russian).

Кафедра процессов и аппаратов химической технологии

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 57 (6) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014

УДК 661.8´09´038:542.61

Ю.В. Матвейчук

ЭКСТРАКЦИЯ РОДАНИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЦИНКА(II) И КОБАЛЬТА(II) ДИБУТИЛ-, ДИДЕЦИЛФТАЛАТОМ, 1-БРОМНАФТАЛИНОМ И О-НИТРОФЕНИЛДЕЦИЛОВЫМ ЭФИРОМ

(Могилевский государственный университет продовольствия)
e-mail: Yu_Matveychuk@mail.ru

Установлено уменьшение коэффициентов распределения (D) роданидов цинка(II) и кобальта(II) в ряду: дибутилфталат (ДБФ)>дидецилфталат (ДДФ)> о-нитрофенилдециловый эфир (о-НФДЭ)>1-бромнафталин (1-БН). Показано, что в фазу 1-БН и о-НФДЭ переходят комплексы $[Zn(NCS)_2]^0$ и $[Co(NCS)_2]^0$, в фазу ДБФ и ДДФ − $[Zn(NCS)_2]^0$, $[Co(NCS)_2]^0$, три- и тетрароданиды цинка(II) и кобальта(II).

Ключевые слова: экстракция, роданиды цинка(II) и кобальта(II)

Интерес к изучению систем роданид цинка(II) (кобальта(II)) – ДБФ, ДДФ, о-НФДЭ, 1-БН обусловлен активным их использованием в качестве пластификаторов при изготовлении мембран ионоселективных электродов (ИСЭ) [1]. При выборе пластификатора мембран ИСЭ, обратимых к металлокомплексным анионам, не всегда учитывается побочный процесс – молекулярная экстракция комплексов, приводящая к завышению предела обнаружения электродов. Цель данной работы − изучение экстракции в системах роданид цинка(II) (кобальта(II)) − ДБФ, ДДФ, о-НФДЭ, 1-БН.

Экстракцию изучали при постоянной концентрации Zn^{2+} или Co^{2+} в растворе (0,01 моль/л) и переменной концентрации SCN^- (от 0,05 до 13,5 моль/л). Относительная ошибка определения D, которая оценивалась методом математической статистики с использованием критерия Стьюдента, не превышает 4−5%. Максимальные значения D достигаются при $C(SCN^-)$=0,2 моль/л для системы роданид цинка(II) − ДБФ, ДДФ, о-НФДЭ, 1-БН, при $C(SCN^-)$=1,0 моль/л − для системы роданид кобальта(II) − ДБФ, ДДФ, о-НФДЭ, 1-БН. В таблице представлены выборочные результаты экстракции.

Таблица

Значения D и мольных соотношений $n(SCN^-)_{орг.}:n(Me^{2+})_{общ.орг.}$

***Table.* The D values and the molar ratios of $n(SCN^-)_{org}:n(Me^{2+})_{gen.org}$**

Раствор	ДБФ	ДДФ	о-НФДЭ	1-БН
Роданида цинка ($C(SCN^-)$=0,2 моль/л, $C(Zn^{2+})$=0,01 моль/л)	3,20	1,39	0,68	0,37
$n(SCN^-)_{орг.}:n(Zn^{2+})_{общ.орг.}$	(1,97±0,02):1			
Роданида кобальта ($C(SCN^-)$=1,0 моль/л, $C(Co^{2+})$=0,01 моль/л)	1,67	1,03	0,48	0,33
$n(SCN^-)_{орг.}:n(Co^{2+})_{общ.орг.}$	(2,00±0,04):1			

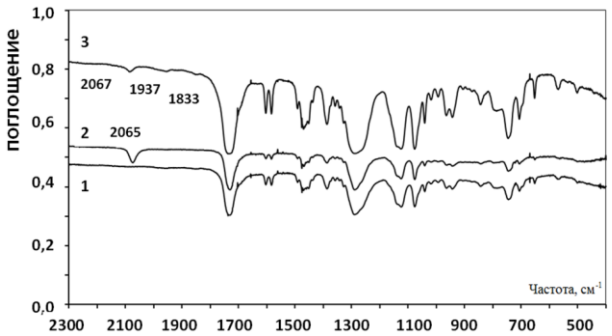


Рис. 1. ИК спектры: 1-ДБФ, 2-роданида кобальта(II) в ДБФ, 3-роданида цинка(II) в ДБФ

Fig. 1. IR spectra: 1-DBP, 2-cobalt(II) thiocyanate in DBP, 3-zinc(II) thiocyanate in DBP

Уменьшение D роданидов цинка(II) и кобальта(II) между водной фазой и 1-БН объясняется его слабой сольватирующей способностью; увеличение длины алифатического радикала в сложном эфире также приводит к ослаблению экстракции. В фазу 1-БН и о-НФДЭ переходят только $[Zn(NCS)_2]^0$ и $[Co(NCS)_2]^0$. В фазу ДДФ и ДБФ переходят не только $[Zn(NCS)_2]^0$, $[Co(NCS)_2]^0$, но и три- или тетрароданиды цинка(II) и кобальта(II) (при $C(SCN^-)$ более 0,5 моль/л для роданида цин-

ка(II) и при C(SCN^-) более 2,5 моль/л для роданида кобальта(II)), что подтверждается спектрометрией в ИК- и видимой областях. На рис. 1 представлены ИК спектры растворов роданида кобальта(II) и цинка(II) в ДБФ (записаны на Фурье-спектрометре ИнфраЛЮМ ФТ-02), на рис. 2 − спектры растворов роданида кобальта(II) в ДБФ в видимой области (записаны на спектрофлуориметре Solar CM 2203).

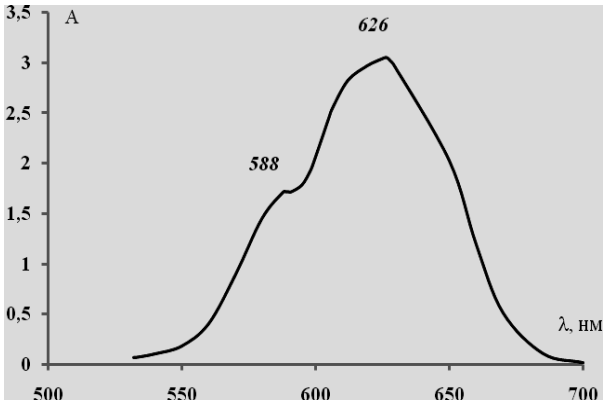


Рис. 2. Спектр поглощения раствора роданида кобальта(II) в ДБФ (голубой раствор)
Fig. 2. The absorption spectrum of thiocyanate cobalt(II) solurion in DBP (blue solution)

ИК спектр ДБФ, согласно [2], идентифицирован как спектр ароматического сложного эфира с заместителями в *о*-положении. Отнесение полос роданидов цинка(II) и кобальта(II), перешедших в фазу ДБФ, проводили согласно [3,4]: полосы 2065 $см^{-1}$ и 2067 $см^{-1}$ относятся к валентным колебаниям ν(CN) NCS-группы, причем связь Co^{2+} и Zn^{2+} с NCS-группой осуществляется через азот, полоса 1937 $см^{-1}$ − к ν(CN) кислоты HNCS; полоса 1833 $см^{-1}$ − к бидентатному комплексу −COO−Zn−OOC−.

В спектре роданида кобальта(II) в ДБФ (рис.2) полоса 588 нм соответствует комплексу [Co(NCS)2]0, полоса 626 нм − комплексам [Co(NCS)3]− и [Co(NCS)4]2− [5].

ЛИТЕРАТУРА

1. **Рахманько Е.М., Матвейчук Ю.В., Ясинецкий В.В., Станишевский Л.С.** // Журн. аналит. химии. 2013. Т. 68. № 4. С. 355–362;
Rakhman'ko E.M., Matveiychuk Yu.V., Yasinetskiy V.V., Stanishevskiy L.S. // J. Anal. Chem. 2013. V. 68. N 4. P. 328−335.
2. **Беллами Л.** Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит-ры. 1963. 591 с.;
Bellamy L.J. The infra-red spectra of complex molecules. London: Methuen&Co.Ltd. New York: John Wiley&Sons, Inc. 1960. 591 p.
3. **Накамото К.** ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир. 1991. 536 с.;
Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. New York: John Wiley&Sons. 1986. 536 p.
4. **Miezis A.** // Acta Chem. Scand. A. 1974. V. 28. P. 415−422.
5. **Бабко А.К.** Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах (оптический метод). Киев: АН УССР. 1955. 328 с.;
Babko A.K. Physico-chemical analysis of complex compounds in solutions (optical method). Kiev: AN. USSR. 1955. 328 p. (in Russian).

Кафедра химии

Рецензия на книгу:

Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург

«ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭЛЕКТРОХИМИИ»

Издание второе. Издательский дом Интеллект, г. Долгопрудный, 2013

Первое издание данной книги, опубликованное в 2008 году, было рассмотрено Ученым Советом Института физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН и рекомендовано им в качестве учебника для университетов химико-технологического профиля. Во втором издании авторами сделаны небольшие добавления и исправлены опечатки. Эта книга может служить весьма ценным источником информации и для студентов электрохимических специальностей, и для аспирантов или будущих магистров, поскольку в настоящее время нет аналога по широте охвата материала. Как отмечают авторы, учебник предназначен именно для будущих технологов, что повлияло, прежде всего, на характер изложения и отбор примеров. В нем отражен многолетний опыт преподавания в Московском и Ивановском химико-технологических университетах. Очевидно, по формальным причинам во втором издании книга обозначена издательством как «учебное пособие».

Материал дается в форме курса лекций. Это обстоятельство, а также выделение части материала в дополнительную главу заслуживает положительной оценки. Следует, безусловно, приветствовать и включение в курс в качестве самостоятельных разделов: электрохимии металлов (глава 10), ряда прикладных вопросов (глава 11), методов исследования (глава 12), а также целиком главы 13, многие материалы которой трудно найти в учебниках.

Правда, разделы 13.2 и 13.3, по нашему мнению, следовало бы перенести в основной материал, так как рассматриваемые в них вопросы (внутренний, внешний и поверхностный потенциалы, реорганизация растворителя) желательно включить в основной массив глав 5 и 9. Кроме того, имеется несколько замечаний по тексту. Так, не указаны причины неточности медного и газовых кулонометров; недостаточно разъяснен принцип устранения диффузионного потенциала и связанные с этим ограничения; не сформулированы условия, когда следует применять цепи с переносом для определения коэффициентов активности и чисел переноса. Наконец, механизм образования двойного слоя на обратимых электродах рассматривается без достаточной связи с возникновением гальвани-потенциала и подробного анализа его составляющих.

Ряд вопросов авторы предлагают читателю для самостоятельного вывода, если для этого требуются лишь алгебраические преобразования, интегрирование или дифференцирование ранее приведенных в книге соотношений. Это вполне допустимый, хотя и спорный методический прием.

Вместе с тем, в книге имеется ряд разделов, не имеющих аналогов в учебной литературе. Если отмеченные выше пробелы студент может легко восполнить с помощью других учебников, то многие вопросы, нашедшие в данной книге отражение и подробно здесь проанализированные, ранее требовали непосредственного знакомства с первоисточниками или достаточно сложными обзорными работами. Это относится, например, к анализу изменений концентрации при наложении переменного тока на постоянный, распределению электрического поля в электролизерах, обратимому и необратимому выделению тепла при электролизе, вопросам эволюции микропрофиля поверхности при электроосаждении, включения водорода и других примесей в осадки, термодинамики и кинетики нуклеации. Ни в одном отечественном учебнике электрохимии нельзя найти изложения метода корреляционных функций и даже упоминания уравнения Орнштейна – Цернике или уравнений ББГКИ при изложении теории растворов. Отметим также очень ясное и методически точное изложение теории Дебая – Хюккеля, четкость и однозначность при введении понятий поляризации и перенапряжения, понятия электрода, термина подвижности ионов. Более ясно и подробно, чем это обычно делается, изложены вопросы, касающиеся морфологии и внутренней структуры гальванических покрытий, принципиального различия электродов сравнения и индикаторных электродов. Данный список можно продолжить.

Поэтому книгу Ю.Я. Лукомского и Ю.Д. Гамбурга «Физико-химические основы электрохимии» можно рекомендовать в качестве ценного учебного пособия для всех, изучающих электрохимию.

проф. В. А. Колесников,
проф. С.С. Кругликов,
д. х. н. В. В. Кузнецов

ОСКАР ИОСИФОВИЧ КОЙФМАН

21 июня 2014 года исполняется 70 лет Президенту Ивановского государственного химико-технологического университета, главному редактору журнала «Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология» Оскару Иосифовичу Койфману.

О.И. Койфман – доктор химических наук, член-корреспондент РАН, заслуженный деятель науки РФ, лауреат премий Правительства РФ в области науки и техники и Президента РФ в области образования. Он является одним из ведущих ученых в области химии тетрапиррольных макрогетероциклических соединений: порфиринов и их структурных аналогов, полимеров на их основе, а также технологии получения и модификации синтетических и природных макрогетероциклов и их практического использования.

О.И. Койфман окончил в 1967 году Ивановский химико-технологический институт. Вся его жизнь тесно связана с этим вузом. О.И. Койфман в институте, а затем в университете прошел путь от аспиранта до ректора и Президента ИГХТУ, работая в разных должностях: младшего и старшего научного сотрудника, доцента, профессора, заведующего кафедрой, проректора по научной работе, ректора университета с 1998 по 2013 гг. В 2013 году он был избран Президентом университета.

Ученик профессора Бориса Дмитриевича Березина, О.И. Койфман продолжил развитие работ в области синтетической органической, физической, координационной, медицинской и прикладной химии порфиринов, фталоцианинов, порфиразинов и их металлокомплексов. Он создал новое научное направление – химия макрогетероциклических соединений и порфиринполимеров.

В большом цикле исследований кинетических и термодинамических закономерностей образования порфиринов и их аналогов было установлено влияние на эти процессы природы растворителя, катализатора, других факторов, и созданы научные основы направленного синтеза мезо- замещенных порфиринов и тетра(гетероарено)порфиразинов с заданным комплексом физико-химических и прикладных свойств.

Эти работы легли в основу новых научных направлений, таких как физическая и органическая химия макрогетероциклов, физическая химия поликонденсационных и полимеризационных порфириноцепных полимеров на основе мультимеризационно активных синтетических порфиринов, включая сетчатые структуры с непрерывным сопряжением по всей макромолекуле, физическая и синтетическая химия растворимых гибридных иммобилизатов природных порфиринов на синтетических полимерах, физическая химия мезоген-немезогенных систем.

В работах О.И. Койфмана решены такие важнейшие вопросы химии макрогетероциклических соединений, как разработка направленного синтеза инициирующих систем на базе металлопорфиринов для радикальной полимеризации виниловых мономеров и установлены основные закономерности взаимосвязи свойств полимерной матрицы и инкорпорированных в нее макрогетероциклических соединений. Экспериментально и теоретически обоснован новый механизм обмена лигандов в комплексах порфиринов. Разработана методология создания новых функциональных материалов на основе тетрапиррольных макрогетероциклических и жидкокристаллических соединений. Создана технология синтеза порфиринов с заданными свойствами для использования в химическом и электрокатализе, в процессах полимеризации, термо- и фотостабилизации порфиринов, препаратов для ФДТ, pH-сенсоров мембранного типа ЖК супрамолекулярных стационарных фаз для газовой хроматографии с высокой селективностью.

Под его руководством разработаны методы синтеза компонентов супрамолекулярных систем: мезозамещенных порфиринов, каликс[4]аренбиспорфириновых конъюгатов и гетерозамещенных тетрааренопорфиразинов, в том числе с заданной растворимостью в различных средах и активными функциональными заместителями. Заложены основы синтетической химии периферийных заместителей макрогетероцикла. Теоретически обоснованы и практически подтверждены пути существенного увеличения эффективности синтеза редких и малодоступных порфиринов.

Разработаны технологии и организовано опытно-промышленное производство ряда катализаторов на основе макрогетероциклических соединений для высокоэффективных источников тока, термо- и фотостабилизаторов полимерных

композиций, активных порфириновых субстратов лекарственных препаратов для ФДТ и дезактивации патогенных вирусов в крови, материалов для регистрации фазовых трехмерных голографических изображений с рекордными оптическими параметрами.

Коллектив ученых, руководимый О.И. Койфманом, получил признание в России и за ее пределами. Ведущая научная школа, возглавляемая им, является неоднократным победителем конкурса на право получения грантов Президента Российской Федерации по государственной поддержке ведущих научных школ в области знания « Химия, новые материалы и химические технологии».

О.И. Койфман – автор более 1200 научных и научно-педагогических трудов, в том числе 7 монографий и 19 глав монографий, 76 авторских свидетельств и патентов. Под его руководством подготовлено 27 кандидатов и 5 докторов химических наук.

В настоящее время О.И. Койфман – председатель экспертного совета по органической химии Высшей Аттестационной Комиссии Минобрнауки, с 1998 года – главный редактор нашего журнала. По инициативе Оскара Иосифовича с 2008 года создан и выпускается международный научный журнал «Макрогетероциклы», главным редактором которого он также является.

О.И. Койфман член Президиума УМО химико-технологических вузов, руководитель отделения химической технологии АИН РФ, член Президиума РХО им. Д.И. Менделеева, организатор большого количества всероссийских и международных конференций.

Оскар Иосифович награжден Орденом Почета РФ, Почетной грамотой Президента РФ, нагрудным знаком «Почетный работник высшего образования России», знаком «Почетный работник науки и техники Российской Федерации», Почетным знаком РХО им. Д.И. Менделеева, медалями им. Н.Н. Семенова и А.М. Прохорова Академии инженерных наук им. А.М. Прохорова за выдающиеся достижения в области инженерных наук. Ему присвоено звание «Почетный химик».

Оскар Иосифович является «Doctor Honoris Causa» и Почетным профессором Краковской Политехники, он избран Почетным профессором Технологического университета Таджикистана, Ивановской государственной медицинской академии, РХТУ им. Д.И. Менделеева, награжден Почетным дипломом Авиценновского чтеца.

За заслуги перед Ивановской областью О.И. Койфман награжден почетными грамотами Законодательного Собрания Ивановской области, Губернатора Ивановской области, памятной медалью «90 лет Иваново-Вознесенской губернии» и знаком «За заслуги перед Ивановской областью».

Дорогой Оскар Иосифович! В этот знаменательный день мы хотим от всего сердца поздравить Вас и пожелать, прежде всего, долголетия и крепкого здоровья! Много лет вы трудились на благо любимого вуза и журнала. На протяжении всех этих лет Вы были и остаетесь для нас примером талантливого руководителя и чуткого Человека, щедро дарящего свою душевную мудрость коллегам, подчиненным и подрастающему поколению.

Пусть глаза Ваши по-прежнему светятся задором, а оптимизм и трудолюбие, которым стоит позавидовать, - вот секрет вашей молодости и силы духа. Желаем Вам покорить те вершины, которые еще остались, ибо достойно прожитые годы по дороге жизни показали, что Вы можете преодолеть любые преграды. С юбилеем, дорогой Оскар Иосифович!

Коллектив редакции журнала
«Изв. вузов. Химия и хим. технология»
и кафедры химии и технологии
высокомолекулярных соединений

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

Т 57 (6) ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2014

С О Д Е Р Ж А Н И Е

О Б З О Р Н Ы Е С Т А Т Ь И

Трохименко О.М.
Пробоподготовка в среде водорастворимых третичных аминов 3

Х И М И Я
(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Вердиев Н.Н., Магомедбеков У.Г., Вердиева З.Н., Арбуханова П.А., Исаева П.М.
Фазовые равновесия в системе $NaF – KF – BaF_2 – KCaF_3 – K_3FMoO_4$ 12
Матвеева О.В., Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Сульман Э.М.
Преимущества использования магнитных наночастиц для иммобилизации пероксидазы в синтезе полупродукта витамина Е 15
Гусев А.Н., Шульгин В.Ф., Доброхотова Ж.В., Ефимов Н.Н., Александров Г.Г., Еременко И.Л.
Оптические и магнитные свойства комплекса диспрозия с бис(пиридин-2-ил-1,2,4-триазол-3-ил)метаном 19
Муковнин А.А., Таланов В.М.
Моделирование фазовых равновесий в фазах Лавеса 23
Радзиховская М.А., Гаркушин И.К., Данилушкина Е.Г.
Исследование секущих треугольников $LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4$, $LiF-LiKMoO_4-LiKWO_4$ четырехкомпонентной взаимной системы $Li,K||F,MoO_4,WO_4$ 26
Постнов В.А., Корсаков М.К., Дорогов М.В., Соловьев М.Ю.
Синтез сульфонамидных производных 5-арил-оксазол-2-карбоксамидов 30
Стрельцова Е.А., Гросул А.А.
Адсорбция твинов (-20, -40) из бинарных водных растворов с додецилсульфатом натрия на поверхности парафина 34
Шилова С.В., Безруков А.Н., Третьякова А.Я., Барабанов В.П.
Ассоциация додецилсульфата натрия с катионным полиэлектролитом в водно-этанольных средах 38
Кузнецова А.С., Данилова Е.А., Исляйкин М.К.
Особенности строения 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазола по данным метода DFT 43
Шутов Д.А., Бобкова Е.С., Рыбкин В.В.
Сравнительные характеристики плазмохимической деструкции анионных поверхностно-активных веществ сульфонола и лаурилсульфата натрия под действием контактного тлеющего разряда в воздухе 49
Петров О.А., Осипова Г.В., Майзлиш В.Е., Родионов А.В.
Устойчивость нитрозамещенных тетра(*трет*-бутил)фталоцианина в системе азотсодержащее основание – диметилсульфоксид 54
Джбааи К.А., Шикова Т.Г., Титов В.А., Ларина Ю.Н.
Процессы модификации и деструкции арамидной пленки в неравновесной плазме кислорода и аргона 58
Осадчая Т.Ю., Федорова А.А., Прозоров Д.А., Лефедова О.В.
Особенности кинетики реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном никеле в нестационарных условиях 64
Меркин А.А., Романенко Ю.Е., Лефедова О.В.
Роль адсорбированного водорода в реакциях жидкофазной гидрогенизации соединений, содержащих нитрогруппу или связь "углерод-углерод" на никелевых катализаторах 68
Голубев В.А., Ивлев Д.В., Никифоров М.Ю., Абросимов В.К.
Метод расчета растворимости газов в водно-солевых системах при различных температурах и давлениях 73

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ
(неорганических и органических веществ,
теоретические основы)

Силкин С.А., Готеляк А.В., Данильчук В.В., Дикусар А.И.
Электроосаждение Co-W покрытий из глюконатного электролита в ячейке Хулла с вращающимся цилиндрическим электродом 78
Чешкова А.В., Шибашова С.Ю., Козлов В.А.
Использование ультразвуковой и гидроферментативной обработки для получения зернового сусла 83
Артемкина Ю.М., Ермаков В.И., Коваленко Л.В., Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Щербаков В.В.
Особенности поглощения электромагнитной энергии водными растворами на частоте 2455 МГц. I. Растворы электролитов 86
Слонов А.Л., Цурова А.Т., Мусов И.В., Пахомов С.И., Хаширова С.Ю., Лигидов М.Х.
Реологические и термические свойства нанокомпозитов на основе полиэтилентерефталата и органоглины 90
Рыбин С.В., Фофанов С.А., Крысова Е.Л., Гришина Е.П.
Возможности хлоридсодержащих электролитов при трехстадийном травлении рекристаллизованной алюминиевой фольги 94
Навотный О.И., Стекольников А.А., Решетов В.А., Ромаденкина С.Б.
Получение новых видов изоляционных мастик на основе асфальтосмолистых олигомеров, получаемых из нефтяных асфальтов 99
Кузьменко В.А., Русанова А.И., Одинцова О.И.
Применение синтетических полиэлектролитов для иммобилизации душистых веществ на текстильных материалах методом «Layer-by-Layer» 102
Кириченко Д.В., Толкачев В.А., Майников Д.В.
Влияние продольного перемешивания на эффективность промывки нерастворимого осадка, полученного после процесса выщелачивания серпентинита, в колонном аппарате с пульсационным перемешиванием 105
Исаев В.Н., Сливченко Е.С., Блиничев В.Н.
Исследование и моделирование структуры потока в рубашках реакторов 108

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

Матвейчук Ю.В.
Экстракция роданидных комплексов цинка(II) и кобальта(II) дибутил-, дидецилфталатом, 1-бромнафталином и о-нитрофенилдециловым эфиром 112

Рецензия на книгу: Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. «Физико-химические основы электрохимии» 114

Оскар Иосифович Койфман 115

C O N T E N T S

R E V I E W S

Trokhimenko O.M.
Sample preparation in environment of water-soluble tertiary amines 3

C H E M I S T R Y
(inorganic, organic, analytical, physical, colloid
and high-molecular compounds)

Verdiev N.N., Magomedbekov U.G., Verdieva Z.N., Arbukhanova P.A., Isaeva P.M.
Phase equilibria in NaF – KF – BaF_2 – $KCaF_3$ – K_3FMoO_4 system 12
Matveeva O.V., Lakina N.V., Doluda V.Yu., Sulman E.M.
Advantages of magnetic nanoparticles application for peroxidase immobilization for vitamin E precursor synthesis 15
Gusev A.N., Shul'gin V.F., Dobrokhotova Zh.V., Efimov N.N., Alexandrov G.G., Eremenko I.L.
Optical and magnetic properties of dysprosium complex with bis(pyridine-2-ile-1,2,4-triazole-3-ile) methane 19
Mukovnin A.A., Talanov V.M.
Modeling phase equilibria in Laves phases 23
Radzikhovskaya M.A., Garkushin I.K., Danilushkina E.G.
Study of secant triangles of LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4, LiF-$LiKMoO_4$-$LiKWO_4$ four-component mutual system of Li,K||F,MoO_4,WO_4 26
Postnov V.A., Korsakov M.K., Dorogov M.V., Solovyov M.Yu.
Synthesis of sulfonamide derivatives of 5-aryl-oxazole-2-carboxamide 30
Strel'tsova E.A., Grosul A.A.
Adsorption of tweens (-20, -40) from binary water solutions with sodium dodecyl sulfate on paraffin surface 34
Shilova S.V., Bezrukov A.N., Tret`Yakova A.Ya., Barabanov V.P.
Aation ssociof sodium dodecyl sulfate with cationic polyelectrolyte in aqueous-ethanol solutions 38
Kuznetsova A.S., Danilova E.A., Islyaikin M.K.
Structure peculiarities of 3,5-diamino-1,2,4-thiadiazole by dft method 43
Shutov D.A., Bobkova E.S., Rybkin V.V.
Comparative parameters of plasmachemical destruction of anionic surfactants, sulfonol and sodium lauryl sulfate, under action of contact glow discharge in air 49
Petrov O.A., Osipova G.V., Maiyzlish V.E., Rodionov A.V.
Stability of nitro-substituted tetrakis(tert-butyl)phthalocyanine in system of nitrogen-containing base-dimethylsulfoxide 54
Dzhbaai K.A., Shikova T.G., Titov V.A., Larina Yu.N.
Modification and destruction of aramid film in non-equilibrium oxygen and argon plasmas 58
Osadchaya T.Yu., Fedorova A.A., Prozorov D.A., Lefedova O.V.
Kinetics pecularities of hydrogenation reaction of 4-nitrotoluene on raney nickel in non-stationary conditions 64
Merkin A.A., Romanenko Yu.E., Lefedova O.V.
Adsorbed hydrogen role in liquid phase hydrogenation reactions of compounds containing nitro group or a "carbon-carbon" bond on nickel catalysts 68
Golubev V.A., Ivlev D.V., Nikiforov M.Yu., Abrosimov V.K.
Method of calculation of gas solubility in water-salt systems at various temperatures and pressures 73

CHEMICAL TECHNOLOGY
(inorganic and organic substances.
Theoretical fundamentals)

Silkin S.A., Gotelyak A.V., Danil'shuk V.V., Dikusar A.I.
Electro deposition of Co-W covers from gluconate electrolyte in hull'cell with rotating cylindrical electrode 78
Cheshkova A.V., Shibashova S.Yu., Kozlov V.A.
Using ultrasound and hydrofermentative processing for granular mash production 83
Artemkina Yu.M., Ermakov V.I., Kovalenko L.V., Korotkova E.N., Polivanova A.G., Shcherbakov V.V.
Peculiarities of electromagnetic energy absorption of water solutions at frequency of 2455 MHz. I. Electrolyte solutions 86
Slonov A.L., Tsurova A.T., Musov I.V., Pakhomov S.I., Khashirova S.Yu., Ligidov M.Kh.
Rheological and thermal properties of nanocomposites based on polyethylene terephthalate and organoclay 90
Rybin S.V., Fofanov S.A., Krysova E.L., Grishina E.P.
Possibilities of chloride-containing electrolytes at three-step etching of recrystalizated aluminum foil 94
Navotnyiy O.I., Stekol'nikov A.A., Reshetov V.A., Romadenkina S.B.
Obtaining new types of isolation mastics on bases of asphalt- resinous olygomers obtaining from oil asphalt 99
Kuzmenko V.A., Rusanova A.I., Odintsova O.I.
Synthetic polyelectrolytes application for aromatic sunstancies immobilization on textiles with «Layer-by-Layer» method 102
Kirichenko D.V., Tolkachev V.A., Maiynikov D.V.
Influence of longitudinal mixing on washing efficiency of insoluble sediment obtained after leaching of serpentinite in column apparatus with pulsation mixing 105
Isaev V.N., Slivchenko E.S., Blinichev V.N.
Study and modeling structure of flow in cooling jacket of reactors 108

SHORT COMMUNICATIONS

Matveiychuk Yu.V.
Extraction of thiocyanate complexes of zinc(II) and cobalt(II) with dibutyl-, didecylphthalate, 1-bromonaphthalene and o-nitrophenyldecyl ether 112

Review: Yu. Ya. Lukomskiy, Yu. D. Gamburg "Physical-chemical bases of electro-chemistry". II Edition 114

Oskar I. Koifman 115

A B S T R A C T S

O.M. TROKHIMENKO

SAMPLE PREPARATION IN ENVIRONMENT OF WATER-SOLUBLE TERTIARY AMINES

The application of water-soluble tertiary amines was considerd for sample preparation at the determination of inorganic constituents of samples with an organic matrix for: dilution of liquid samples, extraction of analytes without the samples mineralization, treatment of residues after wet or dry acid mineralization of samples, samples mineralization under the action of acoustic or electromagnetic fields; fixation of fluorides after acid mineralization of samples. Advantages and disadvantages of sample preparation in an environment of water-soluble tertiary amines and their effect on the results of spectral measurements are discussed.

Key words: sample preparation, water-soluble tertiary amines, samples with organic matrix

N.N. VERDIEV, U.G. MAGOMEDBEKOV, Z.N. VERDIEVA, P.A. ARBUKHANOVA, P.M. ISAEVA

PHASE EQUILIBRIA IN NaF – KF – BaF_2 – $KCaF_3$ – K_3FMoO_4 SYSTEM

The NaF – KF – BaF_2 – $KCaF_3$ – K_3FMoO_4 pentatope was studied with the differential-thermal method of physical-chemical analysis using General rules of the projective-thermographic method. It was established that in the system there is eutectic crystallizing at 600°C. The concentrations of initial components were determined in a eutectic point.

Key words: multicomponent system, physico-chemical analysis, liquidus, phase transition, eutectic, peritectic, heat accumulator

O.V. MATVEEVA, N.V. LAKINA, V.Yu. DOLUDA, E.M. SULMAN

ADVANTAGES OF MAGNETIC NANOPARTICLES APPLICATION FOR PEROXIDASE IMMOBILIZATION FOR VITAMIN E PRECURSOR SYNTHESIS

The present work is devoted to synthesis of new biocatalytic systems based on peroxidase (EC 1.11.07) immobilized on inorganic carriers, SiO_2, Al_2O_3, and magnetic nano particles of γ-Fe_3O_4. The comparision of the activity and stability of biocatalytic systems was carried out in the oxidation process of trimethylphenol to trimethylhydroquinone - the precursor of vitamin E. In this work it was shown that a biocatalyst based on peroxidase immobilized on the magnetic nanoparticles of γ-Fe_3O_4 stabilized by sodium citrate had the most activity and stability.

Key words: 2,3,6-trimethylhydroquinone, magnetic nanoparticles, immobilization, peroxidase

A.N. GUSEV, V.F. SHUL'GIN, Zh.V. DOBROKHOTOVA, N.N. EFIMOV, G.G. ALEXANDROV, I.L. EREMENKO

OPTICAL AND MAGNETIC PROPERTIES OF DYSPROSIUM COMPLEX WITH BIS(PYRIDINE-2-ILE-1,2,4-TRIAZOLE-3-ILE) METHANE

The dysprosium (III) complex of $[Dy(HL)(L)H_2O]\cdot 6H_2O$ composition where H_2L is bis (pyridine-2-yle-1,2,4-triazole-3-yle) methane was synthesized and studied. Molecular and crystal structures of compound were studied with methods of X-ray structural analysis. Spectra of photoluminescence and magnetic properties of complex were studied.

Key words: dysprosium, molecular structure, luminescence, magnetic properties

A.A. MUKOVNIN, V.M. TALANOV

MODELING PHASE EQUILIBRIA IN LAVES PHASES

Within the phenomenological theory of the second-order phase transitions, possible types of phase diagrams are analyzed for the systems described by thermodynamic potential invariant under group of transformations of a tetrahedron. Examples of Laves phases in which considered phase transformations occur are given.

Key words: phase diagram, phase transition, multi critical point, triple point

M.A. RADZIKHOVSKAYA, I.K. GARKUSHIN, E.G. DANILUSHKINA

STUDY OF SECANT TRIANGLES OF LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4, LiF-LiKMoO_4-LiKWO_4 FOUR-COMPONENT MUTUAL SYSTEM OF LI,K||F,MoO_4,WO_4

Phase equilibrium states in secant triangles of four-component mutual system of Li,K||F,MoO_4,WO_4 were studied with the methods of differential thermal analysis and X-ray phase analysis. The lack of non-variant points of equilibria was established. The continuous sets of solid solutions of $Li_2Mo_xW_{1-x}O_4$, LiK-$Mo_xW_{1-x}O_4$, $K_2Mo_xW_{1-x}O_4$ and $K_3FMo_xW_{1-x}O_4$ are stable and they do not dissociate. The melting temperatures and alloy compositions were revealed on curves of mono variant equilibria in secant triangles of LiF-K_2MoO_4-K_2WO_4 and LiF-LiKMoO_4-LiKWO_4.

Key words: secant triangle, four-component mutual system, eutectic, continuous sets of solid solutions, mono variant curves of equilibria, non-variant points of equilibria

V.A. POSTNOV, M.K. KORSAKOV, M.V. DOROGOV, M.Yu. SOLOVYOV

SYNTHESIS OF SULFONAMIDE DERIVATIVES OF 5-ARYL-OXAZOLE-2-CARBOXAMIDE

The method of multistep synthesis of previously undeclared sulfonamide derivatives of 5-aryl-oxazole-2-carboxamides was developed. The substances obtained correspond to requirements for potentially biologically active compounds for biological screening.

Key words: oxazole-2-carboxamides, sulfochlorination, oxazole sulfonamide derivatives

E.A. STREL'TSOVA, A.A. GROSUL

ADSORPTION OF TWEENS (-20, -40) FROM BINARY WATER SOLUTIONS WITH SODIUM DODECYL SULFATE ON PARAFFIN SURFACE

The adsorption of Tweens (Tween-20, Tween-40) from binary water solutions of different composition with sodium dodecyl sulfate (DDSN) on the low energy surface of paraffin was investigated. It was shown that under the adsorption of Tweens and DDSN from binary solutions by paraffin a synergistic effect is observed at the formation of mixed adsorption layer on the solid surface. According to Rosen's approach the composition of mixed adsorption layer and the parameters of the intermolecular interactions between the molecules Tweens and DDSN were calculated.

Key words: adsorption, surfactant, paraffin

S.V. SHILOVA, A.N. BEZRUKOV, A.Ya. TRET`YAKOVA, V.P. BARABANOV

ASSOCIATION OF SODIUM DODECYL SULFATE WITH CATIONIC POLYELECTROLYTE IN AQUEOUS-ETHANOL SOLUTIONS

The association process of the cationic polyelectrolyte (poly-N-benzyl-N,N,N-dimethylmetacryloiloxyethylammonium chloride) and the anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate) was studied with the methods of surfactant-selective potentiometry and spectrophotometry in aqueous ethanol media. The paper provides the analysis of the influence of a mixed "water-alcohol" solvent composition on the parameters of surfactant binding by the polyelectrolyte and the conditions for phase separation in the system.

Key words: cationic polyelectrolyte, sodium dodecyl sulfate, polymer-colloid complex, mixed solvent

A.S. KUZNETSOVA, E.A. DANILOVA, M.K. ISLYAIKIN

STRUCTURE PECULIARITIES OF 3,5-DIAMINO-1,2,4-THIADIAZOLE BY DFT METHOD

Quantum chemistry calculations of 3,5-diamino-1,2,4-thiadiazole, its stereo isomers and tautomers as well as transition states of intramolecular conversions were carried out at the level of density functional theory using B3LYP5 hybrid functional and Dunning-type correlation-consistent basis set cc-pVTZ (DFT/B3LYP5/cc-pVTZ). This compound was established to be a non- rigid one.

Key words: S,N-substituted heterocycle, diaminothiadiazole, transition state, tautomerism, activation barrier, functional density theory

D.A. SHUTOV, E.S. BOBKOVA, V.V. RYBKIN

COMPARATIVE PARAMETERS OF PLASMACHEMICAL DESTRUCTION OF ANIONIC SURFACTANTS, SULFONOL AND SODIUM LAURYL SULFATE, UNDER ACTION OF CONTACT GLOW DISCHARGE IN AIR

In this work the kinetics of the plasma-chemical destruction and product formation in the water solution of anionic surfactants, sulfonol and sodium lauryl sulfate, were studied under the action of an atmospheric pressure DC discharge in air. Surfactants destruction regularities were established in the range of treatment time

of 30-600 s, discharge current in the range of 20-100 mA and solution concentrations in the range of 0.005-10 g/L. For the solution concentration of 0.005 g/L the kinetic regularities of hydrogen peroxide, sulfate and nitrate ions, and formaldehyde formation were established.

Key words: plasma, liquid cathode, sulfonol, sodium lauryl sulfate, destruction kinetics, products formation

O.A. PETROV, G.V. OSIPOVA, V.E. MAIYZLISH, A.V. RODIONOV

STABILITY OF NITRO-SUBSTITUTED TETRAKIS(TERT-BUTYL)PHTHALOCYANINE IN SYSTEM OF NITROGEN-CONTAINING BASE-DIMETHYLSULFOXIDE

The state of tetakis(3-nitro-5-tert-butyl) phthalocyanine and tetakis(4-nitro-5-tert-butyl) phthalocyanine in dimethylsulfoxide media was studies. A high stability of proton transfer complexes was found. Tetrakis(4-nitro-5-tert-butyl) phthalocyanine- dimethylsulfoxide complex in strong base media was shown to be more stable then tetrakis(3-nitro-5-tert-butyl) phthalocyanine – dimethylsulfoxide complex which are kinetic unstable. The influence of nature of cyclic and acyclic nitro-contained bases on destruction process of proton-transfer complex of tetrakis(3-nitro-5-tert-butyl) phthalocyanine was established.

Key words: tetrakis(3-nitro-5-tert-butyl) phthalocyanine, tetrakis(4-nitro-5-tert-butyl) phthalocyanine, acid-base interaction, proton-transfer complex, kinetic stability, nitrogen-containing base, dimethylsulfoxide

K.A. DZHBAAI, T.G. SHIKOVA, V.A. TITOV, Yu.N. LARINA

MODIFICATION AND DESTRUCTION OF ARAMID FILM IN NON-EQUILIBRIUM OXYGEN AND ARGON PLASMAS

Processes of plasma modification and destruction of “Rusar” aramid films have been studied. The films were treated in argon and oxygen low-pressure direct current discharges at pressures of 30 and 150 Pa and discharge currents of 20 and 50 mA. Mass loss rates and rates of gas products formation were measured. Surface wettability, chemical composition and topography were characterized using water and glycerol contact angle measurements, X-ray photoelectron spectroscopy and atomic-force microscopy. Plasma treatment in oxygen plasma was shown to be an effective method for increasing surface wettability, oxygen content in thin surface layer and surface roughness. These effects are less after the treatment in argon plasma.

Key words: aramid film, plasma, modification, etching, kinetics, oxygen, argon

T.Yu. OSADCHAYA, A.A. FEDOROVA, D.A. PROZOROV, O.V. LEFEDOVA

KINETICS PECULARITIES OF HYDROGENATION REACTION OF 4-NITROTOLUENE ON RANEY NICKEL IN NON-STATIONARY CONDITIONS

Based on the results of the kinetic studies the parameters of hydrogenation reactions of 4-nitrotoluene on Raney nickel catalyst were determined in aqueous solutions of 2-propanol at different initial concentrations of compound being hydrogenated. The change in an initial concentration of 4-nitrotoluene influenced on the observed kinetic regularities, on usage degree of catalyst surface and on the excess adsorptions of compounds being hydrogenated. The rate of the hydrogenation of 4-nitrotoluene on the surface of the catalyst was shown to define as adsorption and solvation interactions in the liquid volume.

Key words: 4-nitrotoluene, skeletal nickel catalyst, 2-propanol, salvation, adsorption

A.A. MERKIN, Yu.E. ROMANENKO, O.V. LEFEDOVA

ADSORBED HYDROGEN ROLE IN LIQUID PHASE HYDROGENATION REACTIONS OF COMPOUNDS CONTAINING NITRO GROUP OR A "CARBON-CARBON" BOND ON NICKEL CATALYSTS

The kinetics of the hydrogenation reaction of sodium 4-nitrophenate and sodium maleate in 0.01 M aqueous solution of sodium hydroxide was experimentally investigated. The reaction rate is proportional to the adsorption of hydrogenated compounds and hydrogen rate reproduction corresponds to the observed rate at low concentrations. That eliminates the catalyst surface oxidation. At contrary increasing concentration of active compound and hydrogenated oxidation catalyst surface raises the adsorbed hydrogen filling degree. It was found that the highest reactivity with nitro group in 0.01M aqueous sodium hydroxide solution has hydrogen form characterized by a mean value of the adsorption heat. The hydrogenation of the double bond "carbon-carbon" was more reactive with active hydrogen characterized by a low surface energy.

Key words: nickel catalyst, sodium hydroxide, sodium maleate, sodium 4-nitrophenate, adsorbed hydrogen, catalyst without hydrogen, heat of adsorption, oxidation, hydrogenation, catalyst deactivation

V.A. GOLUBEV, D.V. IVLEV, M.Yu. NIKIFOROV, V.K. ABROSIMOV

METHOD OF CALCULATION OF GAS SOLUBILITY IN WATER-SALT SYSTEMS AT VARIOUS TEMPERATURES AND PRESSURES

Method for calculating the gas solubility in water and water–salt systems at different temperatures and pressures was developed. The method is based on the combination of Redlich–Kwong–Soave (RKS) equation of state and the modified Debye–Huckel equation to take into account the electrostatic contribution to the activity coefficient of non-electrolyte in salt solution. The solubilites of CO_2 and CH_4 were calculated in water and aqueous-salt (NaCl, KCl) systems at T = 313–393 K and P= 0.4–2.0 MPa. Results obtained agree well with the experimental data.

Key words: Redlikh-Kvong-Soave state equation, solubility, gas, water, electrolyte

S.A. SILKIN, A.V. GOTELYAK, V.V. DANIL'SHUK, A.I. DIKUSAR

ELECTRO DEPOSITION OF Co-W COVERS FROM GLUCONATE ELECTROLYTE IN HULL'CELL WITH ROTATING CYLINDRICAL ELECTRODE

Dependencies of current yield and element ratios for cover at electro-deposition of Co-W alloys from gluconate electrolyte (pH=6.5) were studied by applying the Hull'cell with rotating cylindrical electrode. At experiments the current density of primary distribution, hydrodynamic conditions and degree of electrolyte operation were variable parameters. Forming cover composition defines with electro deposition from appropriate gluconate Co and W complexes (Co:W=1:1). At long operation of electrolyte the increase in W-content in alloy and the decrease in current yield are observed.

Key words: alloy electrodeposition, induced co-deposition, electrolytic Co-W coatings, gluconate electrolyte, rotating cylinder Hull cell (RCHC)

A.V. CHESHKOVA, S.Yu. SHIBASHOVA, V.A. KOZLOV

USING ULTRASOUND AND HYDROFERMENTATIVE PROCESSING FOR GRANULAR MASH PRODUCTION

On the basis of the physical and chemical analysis data we revealed the composition of enzymes which provide a deep conversion of structure of forming polysaccharides (pectins and hemicellulose), destruction of starched grains at saturation of grain mash by sugars. We estimated the depth of change of semiproducts technological properties depending on processing modes.

Key words: ferment, ultrasound, biopolymer, process

Yu.M. ARTEMKINA, V.I. ERMAKOV, L.V. KOVALENKO, E.N. KOROTKOVA, A.G. POLIVANOVA, V.V SHCHERBAKOV

PECULIARITIES OF ELECTROMAGNETIC ENERGY ABSORPTION OF WATER SOLUTIONS AT FREQUENCY OF 2455 MHz. I. ELECTROLYTE SOLUTIONS

The analysis of high-frequency conductivity of electrolyte solutions was carried out. At a frequency of 2455 MHz the limit high-frequency conductivity and high-frequency conductivity was shown to decrease in the increase of concentration of solutions and variously change with temperature growth: limit high-frequency conductivity is increased, and high-frequency conductivity is decreased. The rate of high-frequency heating the concentrated solutions of electrolytes was determined at a frequency of 2455 MHz.

Key words: high frequency conductivity, electrolyte solutions, high frequency heating

A.L. SLONOV, A.T. TSUROVA, I.V. MUSOV, S.I. PAKHOMOV, S.Yu. KHASHIROVA, M.KH. LIGIDOV

RHEOLOGICAL AND THERMAL PROPERTIES OF NANOCOMPOSITES BASED ON POLYETHYLENE TEREPHTHALATE AND ORGANOCLAY

The plasticizing action of organoclay on polyethylene terephthalate (PET) was established due to the good dispersion and existence of low-molecular modifier. The change in a supramolecular struture of PET due to appearance of crystallization centres was shown by the methods of differential-scanning calorimetry. The presense of incompatible PA-6 results in the increase in crystallization rate and homogeneity of crystal structure. The formation of intercalated structure for PET/organoclay composition was established by thermogravimetric method whereas an entry of PET macro molecules into organoclay layers is impeded.

Key words: polyethylene terephthalate, lamellar silicate, organo modifying, organoclay, reological properties

S.V. RYBIN, S.A. FOFANOV, E.L. KRYSOVA, E.P. GRISHINA

POSSIBILITIES OF CHLORIDE-CONTAINING ELECTROLYTES AT THREE-STEP ETCHING OF RECRYSTALIZATED ALUMINUM FOIL

The influence of electrolyte components and polarization modes on regularities of hydrochloric acid electro chemical etching of SG-S (TOYO ALUMINIUM, Japan) aluminum foil available to tunnel etching was studied with the method of chrono potentiometry. The influene of inhibiting components ($AlCl_3$, $Al_2(SO_4)_3$), current density and temperature on origination growth of tunnel pittings and on possibility accomplishing the foil etching process to three-steps was shown. The first two steps are the tunnels formation of high density. The third step is the tunnel broadening up to required diameter. Proposed method gives the increase in specific capacity of anodized foil up to 75%.

Key words: aluminum foil, anodic etching, tunnel etching, hydrochloric acid etching, chronopotentiometry, aluminum capacitors

O.I. NAVOTNYIY, A.A. STEKOL'NIKOV, V.A. RESHETOV, S.B. ROMADENKINA

OBTAINING NEW TYPES OF ISOLATION MASTICS ON BASES OF ASPHALT- RESINOUS OLYGOMERS OBTAINING FROM OIL ASPHALT

The laboratory synthesis of new types of isolation mastics on the basis of mixture of asphalt of deasphaltization of tar by propane with extract of selective purification of oil distilates was carried out. The analyis of their physical-mecanical parameters was accomplished. Methods of modification of obtained mastics with bitumen were given for purposes of their application as isolation materials at overhaul and building of steel main pipelines

Key words: asphalt, deasphaltization of tar by propane, extract of selective purification of distylates, bitumen, reisolation, pipe line, asphalt-resinous olygomer

V.A. KUZMENKO, A.I. RUSANOVA, O.I. ODINTSOVA

SYNTHETIC POLYELECTROLYTES APPLICATION FOR AROMATIC SUNSTANCIES IMMOBILIZATION ON TEXTILES WITH LAYER-BY-LAYER METHOD

The efficiency of fragrant substances immobilization on the cellulose textile materials by means of formation of self-organized layers of polyelectrolytes was evaluated. Fourier Transform Infrared Spectroscopy was used to show the possibility of cellulose film modification by synthetic polyelectrolytes. The influence of polyelectrolytes concentrations in an impregnating bath on the evolution kinetics of fragrant substance from textile material treated with «layer-by-layer» method was studied with gas chromatography.

Key words: synthetic polyelectrolytes, fragrant substances, textile finishing, «layer-by-layer» method

D.V. KIRICHENKO, V.A. TOLKACHEV, D.V. MAIYNIKOV

INFLUENCE OF LONGITUDINAL MIXING ON WASHING EFFICIENCY OF INSOLUBLE SEDIMENT OBTAINED AFTER LEACHING OF SERPENTINITE IN COLUMN APPARATUS WITH PULSATION MIXING

The washing process researches of the insoluble sediment obtained after leaching of serpentinite in a column apparatus with pulsating stirring of Ø 50 mm and a height of 1.6 m were carried out. The height equivalent to one theoretical step of separation was established to increase from ¼ to ½ due to the negative effect of longitudinal mixing in both phases. The best results of the precipitate washing from a chlorine-ion with size of solid material of -0.3+0.1 mm were achieved under the pulsation intensity of 700 mm/min.

Key words: pulsating column apparatus, serpentinite, longitudinal mixing, solid phase, disperse phase, vibration amplitude, pulsation intensity, mass transfer

V.N. ISAEV, E.S. SLIVCHENKO, V.N. BLINICHEV

STUDY AND MODELING STRUCTURE OF FLOW IN COOLING JACKET OF REACTORS

The results of the experimental study of the heat carrier movement in a cooling jacket of reactor of smooth type were presented. Mathematical description of flow structure was given and its solution was obtained. Parametric identification of model was carried out.

Key words: study, modeling, flow structure, cooling jacket, reactor

Yu.V. MATVEIYCHUK

EXTRACTION OF THIOCYANATE COMPLEXES OF ZINC(II) AND COBALT(II) WITH DIBUTYL-, DIDECYLPHTHALATE, 1-BROMONAPHTHALENE AND O-NITROPHENYLDECYL ETHER

The decrease in distribution coefficients (D) of thiocyanates zinc(II) and cobalt(II) in the series: dibutylphthalate(DBP) > didecylphthalate(DDF) > o-nitrophenyldecyl ether (o-NPDE) > 1-bromonaphthalene (1-BN) was established. It was shown that complexes $[Zn(NCS)_2]^0$ and $[Co(NCS)_2]^0$ pass into 1-BN and o-NPDE phases, $[Zn(NCS)_2]^0$, $[Co(NCS)_2]^0$ complexes and the three- and tetrathiocyanates zinc(II) and cobalt(II) pass into DBP and DDP phase.

Key words: extraction, zinc(II) and cobalt(II) thiocyanates

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: **Мартынов М.М. //** Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125; **Martynov M.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).

- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. … д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНИТИ 12.05.98. № 1235.

При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

Авторам необходимо соблюдать следующие правила:

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **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**