T 58 (12)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2015

УДК: 544.01: 54.112

Н.И. Гиричева^а, А.А. Ищенко^б, В.И. Юсупов^{в,г,д}, В.Н. Баграташвили^в, А.В. Барашкова^а, Г.В. Гиричев^е

ПЕРЕСТРОЙКА СТРУКТУРЫ ЦИКЛИЧЕСКОГО КЛАСТЕРА ВОДЫ (H₂O)₅ В ПРОЦЕССАХ ИОНИЗАЦИИ

(^а Ивановский государственный университет,

⁶ Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,

^вИнститут проблем лазерных и информационных технологий РАН,

^г Национальный исследовательский Томский политехнический университет,

^д Тихоокеанский океанологический институт им. В.И. Ильичева ДВО РАН,

^еИвановский государственный химико-технологический университет)

e-mail: girichev@isuct.ru

Рассмотрено изменение геометрического и электронного строения кластера $(H_2O)_5$, который является фрагментом гидратных каркасов различных полиморфных форм льда и газовых гидратов, при его ионизации,. Выполнено сопоставление свойств циклического кластера со свойствами катионов H_3O^+ и $H_5O_2^+$ и их нейтральными формами. Показано, что при присоединении электрона циклический фрагмент $(H_2O)_5^-$ приобретает форму "конверт", а при отрыве электрона кластер $(H_2O)_5^+$ представляет систему, состоящую из группы O-H, двух молекул воды и фрагмента $[H_2O...H...H_2O]^+$ со сверхпрочными водородными связями.

Ключевые слова: водный кластер, водородная связь, ионные компоненты, структура, энергия ионизации

В литературе долгое время ведется бурная дискуссия о том, какую молекулярную структуру можно предложить для описания гидратированного иона водорода H_{aq}^+ в водных растворах кислот. Обычно рассматриваются две структуры: $H_3O^+ \cdot 3H_2O$ - структура Эйген-типа [1] и $H_5O_2^+$ - структура Цундель-типа [2]. Строение водных кластеров, состоящих либо из гидрата протона H_3O^+ , либо иона $H_5O_2^+$ и различного числа молекул воды, моделирующих вторую и третью координационные сферы протона и изменение структуры водородных связей (ВС) в объеме воды, изучалось во многих работах [например, 3-10].

Известно, что строение жидкой воды отличается от строения льда, который имеет несколько модификаций, в структуре которых можно выделить циклические фрагменты (H_2O)₅, называемые в дальнейшем кластерами (H_2O)₅. Данный кластер вызывает особый интерес в связи со свойственным ему полиморфизмом, заключающимся в том, что он является наименьшим водным кластером, способным находиться как в молекулярной форме, так и еще в двух – цвиттер-ионной, $OH_3^+(H_2O)_3OH^-$, и бирадикальной, $OH_3(H_2O)_3OH$, формах [11]. Внимание в данной работе сфокусировано на изменениях в геометрическом и электронном строении, которые происходят при ионизации циклического кластера (H_2O)₅, и сопоставлении их с теми изменениями структуры, которые возникают в катионах H_3O^+ и $H_5O_2^+$ при присоединении к ним электрона. Захват электрона ионом H_3O^+ является важным атмосферным процессом. Присоединение электрона к H_3O^+ с образованием радикала H_3O и неэмпирическая оценка эффективной константы скорости газофазных реакций диссоциации радикалов $H_3O(H_2O)_n$ на атом водорода и молекулы воды изучена работах [8-10].

Для нейтральной, катионной и анионной формы кластера (H_2O)₅ нами была выполнена геометрическая оптимизация и расчет частот нормальных колебаний. Расчеты выполнены с использованием метода DFT с гибридным обменнокорреляционным функционалом Гримма B97-D с дисперсионной поправкой [12] и базисным набором 6-311++G(2d,2p) [13]. Для сравнения тем же методом рассчитаны геометрические и электронные характеристики молекулы воды и ионов H_2O^+ , H_2O^- , а также ионов гидроксония H_3O^+ и дигидрата протона $H_5O_2^+$ и их нейтральных форм H_3O и H_5O_2 . Системы H_2O , H_3O^+ , $H_5O_2^+$ и (H_2O)₅ имели мультиплетность 1 (метод RB97-D), а системы H_2O^+ , H_2O , H_3O , H_5O_2 , $(H_2O)_5^+$, $(H_2O)_5^-$ - мультиплетность 2 (метод UB97-D). Как отмечается в работе [8], однодетерминантная волновая функция, использованная в расчетах, является хорошим приближением к электронным волновым функциям как нейтральных, так и заряженных форм водных кластеров.

Все оптимизированные структуры соответствуют минимуму на поверхности потенциальной энергии.

Из рис. 1 видно, какие изменения происходят в геометрии и распределении зарядов на атомах при ионизации молекулы воды и при переходе от нейтральных форм H_3O и H_5O_2 к их катионным формам. Рисунки 2 и 3 показывают аналогичные изменения при ионизации циклического кластера (H_2O)₅.

ГЕОМЕТРИЧЕСКОЕ СТРОЕНИЕ НЕЙТРАЛЬНЫХ И ИОНИЗИРОВАННЫХ ФОРМ

1. H_2O . Присоединение электрона к молекуле увеличивает длину связи и уменьшает валентный угол, а удаление электрона увеличивает как длину связи, так и валентный угол. Причем изменение геометрических параметров катиона выражено сильнее, чем для аниона молекулы воды (рис. 1а, 16 и 1в).

2. Н₃О. Как нейтральная, так и катионная формы H_3 О имеют симметрию C_{3v} . При удалении электрона происходит укорочение связи О-Н и увеличение валентного угла от 108.2° до 111.5° (рис. 1г и 1д).

3. H_5O_2 и $H_5O_2^+$. Структуры этих двух молекулярных форм имеют принципиальные отличия. Если катион $H_5O_2^+$ обладает симметрией, близкой к C_2 , и представляет собой комплекс из двух молекул воды, соединенных сверхпрочными BC (рис. 1е), то нейтральную форму H_5O_2 симметрии C_s можно рассматривать как H-комплекс, состоящий из молекулы воды и радикала H_3O (рис. 1ж), обладающего тремя почти эквивалентными связями O-H, средняя длина которых равна длине связи в свободном радикале H_3O .

4. Кластер (H₂O)₅. Нейтральная форма кластера имеет слабовыраженную твист-конформацию цикла (рис. 2a) с торсионным углом O4-O13-O10-O7, равным 13°, и почти равноценными BC между пятью молекулами воды.

При присоединении электрона происходит сильное искажение цикла, который приобретает конформацию «конверт» (рис. 16). ВС существенно удлиняются, но различие между их длинами не превышает 0.05 Å.



Рис. 1. Длины связей и заряды на атомах в анионной (а), нейтральной (б) и катионной (в) формах молекулы воды, нейтральной форме $H_3O(\Gamma)$ и катионе $H_3O^+(\alpha)$, катионе $H_5O_2^+(e)$ и нейтральной форме $H_5O_2(\kappa)$

Fig. 1. Bond lengths and atomic charges in anion (a), neutral (6) and cation (B) forms of water molecule, in neutral form $H_3O(\Gamma)$ and cation $H_3O^+(\pi)$, cation $H_5O_2^+(e)$ and neutral species $H_5O_2(\pi)$



Рис. 2. Строение нейтральной (а), анионной (б) и катионной (в) форм кластера $(H_2O)_5$ Fig. 2. The structure of neutral (a), anion (б) and cation (в) forms

of (H₂O)₅ cluster

При отрыве электрона от нейтрального кластера (H_2O)₅ пятичленный цикл становится практически плоским, торсионный угол O4-O13-O10-O7 составляет всего 3,5°. Несмотря на малые изменения в конформации цикла, эквивалентность BC, характерная для нейтральной формы, исчезает. Катион (H_2O)₅⁺ приобретает структуру (рис. 2в), по симметрии близкую к C₂, в которой поворотная ось проходит через атомы O7 ... H5. Катион представляет собой уже не кластер из пяти молекул воды, а систему, состоящую из группы O-H, двух молекул воды и фрагмента H₂O...H...H₂O со сверхпрочными BC. Таким образом, ионизация кластера приводит к кардинальным изменениям его структуры.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ В МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ

Распределение электронной плотности в молекулярных системах характеризуется, в определенной степени, распределением зарядов на атомах. Существуют несколько схем расчета этих величин [14-18]. Следует отметить, что для рассматриваемых систем заряды, рассчитанные по наиболее распространенной схеме Малликена [14], полностью не состоятельны в плане существующих представлений о химической связи. Так, например, в нейтральной молекуле H₃O заряд на атоме кислорода оказался положительным (+0,380е), а на атомах водорода – отрицательным (по -0,126е). Существенные по величине отрицательные заряды оказались и на концевых атомах Н в анионной форме кластера (H₂O)₅. Поэтому на рис. 1 и 3 указаны NPA заряды на атомах, получаемые в рамках NBO-анализа [19], которые, как представляется, более адекватно отражают распределение электронной плотности в молекулах.

Из рис. 1. видно, что в молекуле воды на атоме О сосредоточен отрицательный заряд, близкий к -1е, который компенсируется положительными зарядами на атомах Н. В анионе H_2O атомы Н имеют заряды, близкие к нулю, в то время как заряд на атоме О остается близким к -1е. Дополнительный электрон попадает на разрыхляющую орбиталь с большими поляризационными коэффициентами при атомах водорода и компенсирует положительные заряды на этих атомах, характерные для нейтральной формы. В катионе H_2O^+ , напротив, заряд на атоме О близок к нулю, а положительный заряд +1 сосредоточен на атомах Н. В этом случае электрон удаляется с несвязывающей MO, локализованной на атоме О.

Во всех нейтральных системах H_2O , H_3O , H_5O_2 , $(H_2O)_5$ отрицательный заряд на атомах кислорода отличается незначительно и составляет не

менее -0,9е (рис. 1). В ряду катионов H_2O^+ , H_3O^+ , $H_5O_2^+$ заряд на атоме О заметно изменяется, а заряды на атомах Н превышают +0,5е. Сопоставление зарядов на атомах в катионе $H_5O_2^+$ и радикале H_5O_2 (рис. 1е и 1ж) показывает, что добавление электрона к симметричному катиону приводит к исчезновению сверхсильных ВС и образованию двух подсистем - молекулы воды (сумма зарядов на атомах близка к нулю и равна -0,017е) и радикала H_3O (сумма зарядов на атомах равна +0,017е), которые удерживаются как единый кластер за счет обычной ВС.

Добавление электрона к циклическому кластеру (H₂O)₅ ведет к довольно равномерному распределению избыточной электронной плотно-



Рис. 3. Распределение зарядов на атомах в нейтральной (а), анионной (б) и катионной (в) формах кластера $(H_2O)_5$ Fig. 3. Distribution of charges on atoms in neutral (a), anion (б) and cation (в) forms of $(H_2O)_5$ cluster

сти по пяти молекулам воды, увеличивая отрицательный заряд на атомах О (~на 0.3е) и уменьшая положительный заряд на концевых атомах Н (~на 0,15 е).

При удалении электрона от кластера $(H_2O)_5$ происходит кардинальное перераспределение электронной плотности. Возникающий дефицит электронной плотности почти полностью сосредоточен на фрагменте $H_2O...H...H_2O$, в котором образуется сверхсильная BC, аналогичная BC в дигидрате протона $H_5O_2^+$. В то же время суммарный заряд на фрагменте O-H, который слабо связан с остальной частью кластера $(H_2O)_5^+$, близок к нулю.

Энергии ионизации (ЭИ) нейтральных форм, рассчитанные как разность полных электронных энергий катионной и нейтральной форм и представляющие собой адиабатические потенциалы ионизации, составляют (в эВ): 12,64 (H₂O); 5,32 (H₃O); 4,17 (H₅O₂) и 9,51 (H₁₀O₅). Отметим, что рассчитанная величина ЭИ для молекулы воды близка к экспериментальному значению 12,65 \pm \pm 0,05 эВ [20].

Из представленного ряда наибольшие энергетические затраты необходимы для отрыва электрона от молекулы воды, а наименьшие для молекулярной формы H_5O_2 . Можно предположить, что при ионизации гидратных каркасов различных полиморфных форм льда в них может происходить такая перестройка системы BC, которая ведет к возникновению устойчивых фрагментов $H_5O_2^+$ и существенной деформации правильной ажурной структуры льда.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что не только наличие протона в объемной воде, но и ионизация существующих водных кластеров способны существенным образом изменить структуру ВС и физикохимическое состояние системы.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ №13-05-12038 и Правительства Российской Федерации (договор N.14.Z50.31.0012).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Eigen M. // Angew.Chem. Int. Ed. Engl. 1964. V. 3. P. 1-19.
- Zundel G., Schuster P., Sandorfy C. // In The Hydrogen Bond: Recent Developments in Theory and Experiments. North-Holland. Amsterdam. 1976. V. 2. P. 655.
- Кесслер Ю.М., Кутепов А.М. Вода: структура, состояние, сольватация. Достижения последних лет. РАН. Ин-т химии растворов. 2003. 404 с.;
 Kessler Yu.M., Kutepov A.M. Water: structure, state, salvation. Achievements of last years. Rus. Acad. of Sci. Inst. of Solution Chemistry. 2003. 404 p. (in Russian).
- Тараканова Е.Г., Юхневич Г.В., Либрович Н.Б. // Хим. физика. 2005. Т. 24. № 6. С. 44-50; Тагакапоvа Е.G., Yukhnevich G.V., Librovich N.B. // Khim. Fizika. 2005. V. 24. N 6. Р. 44-50 (in Russian).
- Либрович Н.Б., Кислина И.С., Тараканова Е.Г. // Хим. физика. 2009. Т. 28. № 1. С. 67-70; Librovich N.B., Kislina I.S., Tarakanova E.G. // Khim. Fizika. 2009. V. 28. N 1. Р. 67-70 (in Russian).
- Лященко А.К., Дуняшев Л.В., Дуняшев В.С. // Ж. структ. хим. 2006. Т. 47. № 1. С. 36-53;
 Lyashchenko А.К., Dunyashev LV, Dunyashev V.S. // J. Struct. Chem. 2006. V. 47. N 1. P. 32-49.
- 7. **Stoyanov E., Stoyanova I., Christopher A.** // J. Am. Chem. Soc. 2010. V. 132. P. 1484–1485.
- 8. Chulkov S.K., Stepanov N.F., Novakovskaya Yu.V. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. N 5. P. 798–808.
- Chulkov S.K., Novakovskaya Yu.V. // Phys. Scr. 2009. V. 80. 048119 (7pp).
- Stepanov N.F., Novakovskaya Yu.V. // Rus. J. Phys. Chem. A. 2009. V. 83. P. 1502–1510.
- Sobolewski A.L., Domcke W. // J. Chem. Phys. 2005. V. 122. P.184320.
- 12. Grimme S. // Comput. Chem. 2006. V. 27. P. 1787–1799.
- Krishnan R., Binkley J.S., Seeger R., Pople J.A. // J. Chem. Phys. 1980. V. 72. P. 650-654.
- Mulliken R. S. // J. Chem. Phys. 1955. V. 23. N 10. P. 1833–1840.
- Besler B.H., Merz Jr.K. M., Kollman P.A. // J. Comp. Chem. 1990. V. 11. P. 431-439.
- Singh U.C., Kollman P.A. // J. Comp. Chem. 1984. V. 5. P. 129-145.
- Chirlian L.E., Francl M.M. // J. Comp. Chem. 1987. V. 8. P. 894-905.
- Breneman C.M., Wiberg K.B. // J. Comp. Chem. 1990. V. 11. P. 361-373.
- Carpenter J.E., Weinhold F. // J. Mol. Struct. (Theochem). 1988. V. 169. P. 41–62.
- Snow K.B., Thomas T.F. // Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. 1990. V. 96. P. 49-68.

Н.В. Лакина, В.Ю. Долуда, И.П. Шкилева, О.С. Бурматова, К.Е. Сальникова

ИССЛЕДОВАНИЕ БИОКАТАЛИЗАТОРА ПЕРЕЭТЕРИФИКАЦИИ В СРЕДЕ СВЕРХКРИТИЧЕСКОГО ДИОКСИДА УГЛЕРОДА

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

В статье приводятся результаты исследования биокатализаторов на основе липазы, иммобилизованной на модифицированную поверхность магнитных наночастиц. Анализ полученных экспериментальных данных по ИК-спектроскопии образцов биокатализаторов показал, что при обработке поверхности магнитных наночастиц модифицирующим и сшивающим агентом, происходит образование прочных ковалентных связей между соответствующими функциональными группами. Проведение реакции переэтерификации в сверхкритических условиях в присутствии таких биокатализаторов отличалось наибольшей эффективностью по сравнению с реакцией переэтерификации, проводимой при атмосферном давлении.

Ключевые слова: биокатализатор, липаза, ИК-Фурье спектроскопия, реакция переэтерификации, сверхкритические условия

ВВЕДЕНИЕ

Применение липазокатализируемой реакции переэтерификации в сверхкритическом диоксиде углерода (CO₂) является одним из эффективных и экологически чистых способов получения компонентов биотоплив. На рис. 1 представлена общая схема реакции переэтерификации.



В настоящее время наиболее перспективным направлением в изучении ферменткатализируемых реакций является использование иммобилизованных ферментов. В настоящее время этой теме посвящено большое количество работ [1-16].

В работе [2] применили магнитные наночастицы γ -Fe₂O₃, проводили ацетилирование, затем непосредственно иммобилизацию на такие частицы липазы. Авторы работы [3] исследовали активность иммобилизованной липазы также на магнитных наночастицах γ -Fe₂O₃, модифицированных тетраэтилортосиликатом (ТЭОС) и аминопропилтриэтоксисиланом (АПТС). Авторами [4] был использован наноструктурированный диоксид олова (Nano-SnO₂-CRL) в качестве носителя липазы и проводили сравнение с биокатализатором на основе полипропилена (PP-CRL). Авторы [5] изучали структуру и эффективность иммобилизованной липазы на хитозан-функционализированных полиметилметакрилатных (ПММА-Хитозан) частицах. Хитозан также использовался в качестве нанофибрильной мембраны авторами работы [6]. В силу своей универсальности, частицы хитозана могут также использоваться с магнитными наночастицами, как показали авторы работы [7]. В работе [8] изучали иммобилизацию липазы, выделенной из М. javanicus, на наночастицы кремнезема. В качестве модифицирующего агента применяли глицерилдилметакрилат (GMA). В дальнейшем мезопористый кремнезем исследовали как перспективную подложку для иммобилизации липазы авторы [9, 10, 11]. Авторы работы [12] использовали циркониевые наночастицы для иммобилизации липазы из С. rugosa и Pseudomonas путем адсорбции в водном растворе. Электроформованные нановолокна, как было доказано [13], являются отличными носителями для иммобилизации фермента, поскольку они обеспечивают большую площадь поверхности, которую не трудно функционализировать с помощью модификаторов. Однако, полученные биокатализаторы на основе липазы, используемые для проведения реакции переэтерификации, имеют достаточно низкую активность и недостаточную стабильность. Для повышения эффективности и технологичности процесса получения компонентов биотоплив необходимо использовать более активные и стабильные катализаторы.

В данной работе были синтезированы биокатализаторы на основе липазы, иммобилизованной на модифицированной поверхности магнитных наночастиц цитратом натрия и аминопропилтриэтоксисиланом, затем исследовалась их химическая структура с помощью ИК-Фурье спектроскопии. Затем была проведена сравнительная характеристика активности и стабильности полученных биокатализаторов при атмосферных условиях и в среде сверхкритического СО₂ в реакции переэтерификации растительного масла и метанола. Активность биокатализаторов определялась в конце каждого эксперимента, проводимого как при атмосферном давлении, так и в среде сверхкритического диоксида углерода. Стабильность оценивалась после 10 рециклов реакции.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве носителя фермента в данной работе использовали магнитные нанчастицы, которые готовили согласно методу, основанному на реакции В. Элмора [14]. Размер полученных наночастиц определяли с помощью метода динамического светового рассеяния, используя анализатор размера частиц 90 Plus фирмы Brookhaven (США). Размер частиц составил 10-15 нм. На основе полученных МНЧ готовили две серии образцов биокатализаторов, поверхность которых отличалась модифицирующим агентом (цитрат натрия, 3-аминопропилтриэтоксисилан). Образцы биокатализаторов готовились путем последовательной обработки МНЧ следующими растворами реагентов с концентрацией 0,1 мг/мл: цитратом натрия (Na₃C₆H₅O₇), глутаровым диальдегидом (Glu), фосфатно-буферным раствором липазы (L3126). Каждая стадия обработки носителя сопровождалась промывкой образца дистиллированной водой и высушиванием под вакуумом. Длительность каждой стадии составляла 3 ч. Вторая серия катализаторов готовилась с использованием другого модифицирующего агента поверхности МНЧ 3-аминопропилтриэтоксисилана (APTS) в той же последовательности операций. Полученные в ходе синтеза образцы биокатализатора – МНЧ, МНЧ/Na₃C₆H₅O₇, MH4/Na₃C₆H₅O₇/Glu, MH4/Na₃C₆H₅O₇/Glu/Lip, MH4/APTS, MH4/APTS/Glu, MH4/APTS/Glu/Lipанализировали методом ИК-Фурье спектроскопии. Активность исследуемых образцов (А) биокатализаторов оценивалась по модифицированному методу Андерсона-Маккарти и определялась в единицах на миллиграмм (ед./мг) [15]. Исследования инфракрасного (ИК) поглощения проведены с помощью Фурье-спектрофотометра IRPrestige-21 (Schimadzu) в интервале волновых чисел 5000-400 см⁻¹, снабженным приставкой диффузного отражения, которая позволяет анализировать образцы неоднородной структуры. В качестве фонового образца использовали порошок КВг. Интенсивность сигнала выражалась в единицах Кубелка Мунк (КМ). Для проведения реакции в среде сверхкритического диоксида углерода использовался реактор высокого давления Parr Instruments 4307 (США), с общим объемом колбы 250 см³ и максимальным рабочим давлением 60 МПа. Для перекачивания углекислоты использовался плунжерный насос Supercritical 24 (США). Стандартный эксперимент в среде сверхкритического диоксида углерода проводили следующим образом. Колба с навеской биокатализатора, реакционной смесью масла и метанола (1:3) продувалась 3 раза диоксидом углерода под давлением 2 МПа, после чего подавалась углекислота до достижения равновесия. При достижении равновесия насосом подавалось 180 см³ углекислоты, реактор догревался до заданной температуры, и начинался отсчёт времени реакции. Парциальное давление диоксида углерода варьировалось от 10 до 20 МПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение химической структуры биокатализаторов с помощью ИК-Фурье спектрометрии

Как следует из представленных на рис. 2 данных, ИК спектр образца МНЧ содержит полосы поглощения в областях 3400–3200 см⁻¹, 3600-3500 см⁻¹ и 1200-1040 см⁻¹, относящиеся к валентным колебаниям свободных ОН-групп на поверхности Fe₃O. Пик в области 870–680 см⁻¹ обусловлен валентными колебаниями связи Fe–O наночастиц Fe₃O₄.

Валентные колебания карбоксильной группы –C=O, наблюдаемые при 1650-1600 см⁻¹; полоса поглощения карбоксилат-иона при 1450-1380 см⁻¹ свидетельствуют о наличии координационных связей карбоксильных групп $Na_3C_6H_5O_7$ и Fe³⁺.

ИК спектр образца МНЧ/Na₃C₆H₅O₇/Glu содержит колебания связи Fe-O-C(OH)- в области 1100–1045 см⁻¹, групп –СН₂– в области 1500– 1400 см⁻¹ и альдегидной группы глутарового диальдегида в областях 1740–1720 см⁻¹ и 3000– 2800 см⁻¹, что доказывает ковалентное связывание глутарового диальдегида со свободными OH–группами на поверхности МНЧ.

ИК спектр образца биокатализатора, содержащего иммобилизированную липазу, содержит полосы поглощения в областях 3500-3300 см⁻¹, 1150-1050 см⁻¹, относящиеся, соответственно, к валентными и деформационными колебаниями – NH- группы фермента. Полосы поглощения в области 1670-1650 см⁻¹ и 3300-3080 см⁻¹ свидетельствуют о наличии пептидной связи -NH-CO-, характеризующей химическую структуру фермента, находящегося на поверхности модифицированных магнитных наночастиц. Полосы поглощения в области 1650-1550 см⁻¹ указывают на наличие азометиновой связи CH=N между ферментом и сшивающим агентом – глутаровым диальдегидом.

На рис. 3 представлены ИК спектры образца биокатализатора, синтезированного с помощью модифицирующего агента АРТЅ. Присутствие химических связей между функциональными группами модифицирующего агента АРТЅ и -OH группами Fe₃O₄ доказывает наличие пика при 1092 см⁻¹, обусловленного вибрацией растяжения C-N- связи; колебание вблизи 1045 см⁻¹ отвечает валентным колебания Si-O-связи; колебания при 850–780 см⁻¹, 1600–1540 см⁻¹, 3200-3000 см⁻¹ обусловлены наличием -NH₂ группы. Также определено наличие азометиновых связей -CH=N- между (З-аминопропил)триэтоксисиланом и глутаровым диальдегидом, глутаровым диальдегидом и липазой (1650-1550 см⁻¹).

Для оценки активности и стабильности были проведены реакции переэтерификации растительных масел с метанолом как при атмосферном давлении, так и в среде сверхкритического диоксида при оптимальных параметрах: T=50 °C, p=15,0 МПа, время реакции 3 ч, в нейтральной среде с использованием в качестве катализатора "нативного" фермента липазы (A=200 ед/мг), а также синтезированных образцов биокатализаторов МНЧ/Na₃C₆H₅O₇/Glu/Lip, MHЧ/APTS/Glu/Lip.

Полученные данные показывают, что наибольшей активностью (A=150 ед/мг) обладает биокатализатор Fe₃O₄/APTS/Glu/Lip. Вероятно, это обусловлено наибольшим количеством доступных для субстрата активных центров, находящихся на модифицированной APTS поверхности MHЧ.



Рис. 2. ИК спектры образцов биокатализаторов на основе МНЧ, модифицированных цитратом натрия: $1 - Fe_3O_4$, $2 - Fe_3O_4/Na_3C_6H_5O_7$, $3 - Fe_3O_4/Na_3C_6H_5O_7/Glu$, $4 - Fe_3O_4/Na_3C_6H_5O_7/Glu/Lip$ Fig. 2. FT-IR spectra of biocatalysts samples on basis of magnetic nanoparticles modified by sodium citrate $1 - Fe_3O_4$, $2 - Fe_3O_4/Na_3C_6H_5O_7$, $3 - Fe_3O_4/Na_3C_6H_5O_7/Glu$, $4 - Fe_3O_4/Na_3C_6H_5O_7/Glu/Lip$



Рис. 3. ИК спектры образцов биокатализаторов на основе МНЧ, модифицированных 3-аминопропилтриэтоксисиланом: 1 – Fe₃O₄; 2 - Fe₃O₄/ APTS; 3 - Fe₃O₄/APTS /Glu;

 $4 - Fe_3O_4/APTS /Glu/Lip$

Fig. 3. FT-IR spectra of biocatalysts samples based on basis of magnetic nanoparticles modified by (3-aminopropyl)tri-

ethoxysilane: 1 - Fe₃O₄; 2 - Fe₃O₄/APTS; 3 - Fe₃O₄/APTS /Glu; 4 - Fe₃O₄/APTS /Glu/Lip

> Сравнительная оценка эффективности и стабильности биокатализаторов

Сравнительный анализ при проведении реакции переэтерификации в атмосферных условиях и в среде сверхкритического CO_2 , указывает, что при атмосферном давлении активность нативной липазы после 10 рабочих циклов уменьшилась почти в 2 раза (A=98 ед/мг), активности катализаторов Fe₃O₄/APTS/Glu/Lip и Fe₃O₄/Na₃C₆H₅O/Lip уменьшились в 1,4 и 1,55 раз соответственно. В среде сверхкритического диоксида углерода активность биокатализаторов Lip, Fe₃O₄/Na₃C₆H₅O/Lip и Fe₃O₄/APTS/Glu/Lip составила 133, 120 и 150 ед/мг.

Исходя из вышеизложенного, можно сделать вывод, что в среде сверхкритического диоксида углерода биокатализаторы дольше сохраняют каталитическую активность, следовательно имеют большую стабильность, чем при атмосферном давлении.

выводы

Анализ полученных ИК спектров указывает на положительное влияние модифицирующих агентов цитрата натрия и 3-аминопропилтриэтоксисилана на появление химических связей между ОН группами, находящимися на поверхности магнитных наночастиц Fe_3O_4 и сшивающим агентом Glu. Полученные данные ИК спектров последующих образцов биокатализаторов указывают на наличие азометиновых связей CH=N между ферментом и сшивающим агентом Glu.

Сравнительный анализ активностей иммобилизованной липазы на МНЧ с применением модифицирующих агентов $Na_3C_6H_5O_7$ и APTS показал, что наибольшей активностью обладает образец биокатализатора МНЧ/АРТS/Glu/Lip при проведении реакции переэтерификации в условиях сверхкритического CO₂.

Такая реализация способа проведения реакции переэтерификации позволит повысить технологичность, эффективность и стабильность процесса селективного получения компонентов биотоплива.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ, №13-08-00831.

ЛИТЕРАТУРА

- Матвеева О.В., Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Сульман Э.М. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 7. С. 11-15.
 Matveeva O.V., Lakina N.V., Doluda V.Yu., Sulman E.M. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 7. P. 11-15 (in Russian).
- Dyal A., Loos K., Noto M., Chang S.W., Spagnoli C. // J. Amer. Chem. Soc. 2003. V. 125. P. 1684–1685.
- 3. Cui Y., Li Y., Yang Y., Liu X., Lei L., Zhou L., Pan F. // Biotechnology. 2010. V. 150. P. 171-174.
- Guncheva M., Tashev E., Zhiryakova D., Tosheva T., Tzokova N. // Process Biochemistry. 2011. V. 46. P. 923-930.

- Xiao M.X., Xu G., Zhou Q-L., Wu J-P., Yang L-R. // Food Chem. 2014. V. 143. P. 319-324.
- Jenjob S., Sunintaboon P., Inprakhon P., Anantachoke N., Reutrakul V. // Carbohydrate Polymers. 2012. V. 89. P. 842-848.
- 7. Huang X. J. Ge D., Xu Z.K. // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. P. 3710-3718.
- Kuo C. H, Liu Y.C., Chang C.M. J., Chen J.H., Chang C., Shieh C.J. // Carbohydrate Polymers. 2012. V. 87. P. 2538-2545.
- 9. Kim M.I., Ham H.O., Oh S.D., Park H.G., Chang H.N., Choi S.H. // Catalisis B: Enzyme. 2006. V. 39. P. 62–68.
- Ciesla U., Schüth F. // Microporus and Mesoporus Materials. 1999. V. 27. P. 131-149.
- 11. Reis P., Witula T., Holmberg K. // Microporus and Mesoporus Materials. 2008. V. 110. P. 355–362.
- 12. Gustafsson E., Johansson M., Barrabinoa A., Odén M., Holmberg K. // Colloids Surfaces B. 2012. V. 100. P. 22–30.
- 13. Chen Y.Z. // Langmuir. 2008. V. 24. P. 8877–8884.
- Ma M., Zhang Y., Yu W., Shen H., Zhang H.G., Gu N.// Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 2003. V. 212. P. 219-226.
- Anderson M.M. // Analytical Biochemistri. 1972. V. 45. P. 271-276.

УДК. 661.174

М.А. Курбанова, И.И. Исмаилов

АНТИПИРЕНЫ НА ОСНОВЕ БОРСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(Ташкентский государственный технический университет) e-mail: mohira_1974@mail.ru

В данной статье рассматривается синтез олигомерных борсодержащих кремнийорганических соединений, которые предлагается применять в качестве антипирена для огнезащитных покрытий на основе бор-, азот-фосфор- и кремнийсодержащих соединений, в результате чего наблюдается повышение термодеструкции и огнестойкость покрытий. Проведено сравнение энергии связи атомов бора и кремния с энергией связи атомов углерода. Получена зависимость выхода борсодержащего кремнийорганического олигомера от температуры и соотношения реагентов. Показано, что введение кремнийсодержащего олигомерного антипирена в покрытия улучшает их физические свойства и повышает огнестойкость.

Ключевые слова: антипирены, покрытия, олигомеры, борсодержащие кремнийорганические соединения, азот, фосфор, кремний, метасиликат натрия, термодеструкция, энергия связи, модификация, полисилоксаны

Поиск новых термостойких и огнестойких материалов приобретает особую важность в связи с необходимостью решения технических, экологических и экономических проблем. Для их решения возможны, по крайней мере, два подхода: создание принципиально новых, либо модификация известных материалов, например, введением в крупнотоннажные полимеры добавок, изменяющих их свойства. Экономическая целесообразность второго способа очевидна, поскольку его реализация не требует больших капитальных вложений. Известно, что использование добавок полимерной природы, содержащих в своей структуре бор, имеет ряд преимуществ по сравнению с низкомолекулярными или неорганическими добавками. Исключается образование отложений и формирование негомогенной массы. Перспективными представителями таких соединений являются борорганические полимеры.

Ранее было показано, что использование полиэфиров и полиметиленэфиров фенолов и борной кислоты в эпоксидных композициях позволяет повысить их прочность и снизить горючесть [1]. При этом возможное взаимодействие борполимеров и эпоксидной смолы, в том числе и химическое, изучено не было, что затрудняет прогнозирование использования полиэфиров и полиметиленэфиров фенолов и борной кислоты для создания композиций с заданным комплексом свойств. С другой стороны, существует проблема улучшения свойств композиционных материалов на основе непредельных каучуков или силоксанов (в частности фрикционных материалов). Так, в последние годы, в связи с ужесточением экологических требований, остро встает вопрос о замене канцерогенного асбеста, являющегося широко применяемым наполнителем для таких материалов, на менее токсичные компоненты [2].

Известно, что в силу ряда физико-химических и физико-механических свойств таким заменителем может быть силикатный материал, не обладающий канцерогенными свойствами [3]. Возможен другой путь регулирования свойств композиционных материалов, это введение в материал добавок борсодержащих полиорганосилоксанов, меняющих его свойства.

Полиорганосилоксаны обладают высокой термостабильностью и малой чувствительностью к низким температурам. У полиорганосилоксанов главные цепи молекул построены из атомов кремния и кислорода, а оставшиеся валентности атомов кремния замещены органическими радикалами или группами. Все это отражается в полиорганосилоксанах с пространственной структурой молекул или циклопространственной структурой:



Отрыв звена цепи или большего участка цепи полимерной молекулы связан с необходимостью разрыва цепи в трех или двух точках. Это связано с разрушением двух или трех энергетически устойчивых связей Si-O. Поэтому у полиорганосилоксанов с пространственными связями, независимо от природы органического радикала, не наблюдается деструкция цепей молекул по связи Si-O даже при 550 °C.

Электроположительные элементы (Si, B, Al, P) обладают значительно большим сродством к электроотрицательным элементам, чем углерод. Иначе говоря, кремний, бор, алюминий, фосфор и другие элементы образуют более слабые связи с электроположительными элементами (H, Si, B, Al, As, Sb, Bi и др.), но более сильные - с электроотрицательными (O, N, Cl, Br, F и др.), чем углерод.

При рассмотрении электроотрицательности различных элементов видно, что углерод $(x_{C}=2,5)$ занимает примерно среднее положение между самым электроотрицательным элементом фтором (x_F =4,0) и самыми электроположительными элементами - цезием и францием (x_{Cs}=0,7, Полусумма электроотрицательностей $x_{\rm Fr} = 0.7$). этих элементов составляет х_{пс}=2,35 и, следовательно, атом С имеет наименьшую тенденцию отдавать или получать электроны, т. е. образовывать положительные или отрицательные ионы. А это значит, что углерод в соединениях менее ионизирован по сравнению с электроположительными или электроотрицательными элементами. Например, если связь Si-C1 ионизирована на 30-50%, то связь С-С1 - примерно на 6%. Поэтому углерод наименее подвержен электрофильной или нуклеофильной атаке, а значит, С-С-связь значительно более прочна, чем Э-Э-связь (например, В-В, Si-Si,), и наоборот, например С-О-связь, полусумма электроотрицательности которой равна x_{пс}=3,0, Si-O (х_{пс} = 2,65), Si-N (х_{пс} = 2,4) и т. д.

Сравнение энергии связей атомов бора, кремния с энергией связи атомов углерода подтверждает эти положения (таблица) [4].

Таблица

Энергия связи атомов оора, кремния, фосфора и	
углерода	
Table Bond energy of of stoms of horon silicon phos	

~

<i>Table</i> . Bond energy of of atoms of boron, silicon, pho)S-
phorus and carbon	

	Энергия	нергия			Энергия
Связь	связи,	Связь	связи,	Связь	связи,
	кДж/моль		кДж/моль		кДж/моль
C-C	344	B-C	312	B-O	460
B-B	225	Si-C	290	Si-O	432
Si-Si	187	P-C	272	P-O	360
P-P	217	C-0	350		

Как видно из таблицы, наименьшая энергия у связей Si-Si, P-P и B-B, которые поэтому более склонны к термическому расщеплению, чем связи Si-C, B-C и C-C. Еще большей энергией обладают связи Si-O и B-O, поэтому большинство важнейших элементоорганических олигомеров и полимеров, нашедших практическое применение, характеризуются именно наличием силоксановых, борсилоксановых и подобных группировок в цепях.

Отличие элементоорганических соединений от органических в значительной мере обусловлено малой прочностью Э-Э-связей по сравнению с С-С-связью, и наоборот, значительно большей прочностью, например, Э-О-Э-связей, чем С-О-С-. Следовательно, элементорганические соединения более склонны к реакциям конденсации, приводящим к образованию элементоксановых полимерных цепей, в то время как органические мономеры хоть и склонны к образованию углеродоксановых полимерных цепей (С-О-С), но эти цепи термически значительно менее стабильны. Например, полиоксометилены (CH₂-O-)_n легко расщепляются при 150-170 °С, в то время как термостойкость полиорганосилоксанов с разветвленными, и особенно с лестничными, цепями молекул превышает 500 °С. И именно поэтому в молекулах элементоорганических полимеров содержатся термически стабильные элементоксановые и другие связи, в которых чередуются элементы с положительной и отрицательной поляризацией.

Полиорганосилоксаны резко отличаются от органических полимеров по структуре цепей молекул и занимают промежуточное положение между кварцем и органическими полимерами. Химический состав и структура полиорганосилоксанов определяют их ценные в техническом отношении свойства. Все полиорганосилоксаны и органосиликаты обладают необычайно высокой устойчивостью к действию влаги, устойчивостью к термической деструкции.

В литературе [1,2] утверждают, что присоединение различных радикалов и функциональных групп к атомам кремния вполне возможно. Последующий гидролиз устойчивых реакционных смесей полидиэтилсилоксанборатов, протекающий при реакции с борной кислотой, приводит к получению свободных полидиэтилсилоксанов по схемам (I, II):

$$(C_{2}H_{5}O)_{2}B^{-}O\begin{bmatrix}C_{2}H_{5}\\ \\ \\ \\-Si\\ \\ \\C_{2}H_{5}\end{bmatrix}_{x^{-}} \begin{bmatrix}C_{2}H_{5}\\ \\ \\ \\-Si\\ \\ \\C_{2}H_{5}\end{bmatrix} O - B(OC_{2}H_{5})_{2} \xrightarrow{H_{2}O}$$
(1)

$$\rightarrow [(C_2H_5)_2SiO]_x + B (OH)_3 + C_2H_5OH$$

$$\begin{array}{cccc} C_{2}H_{5} & C_{2}H_{5} \\ \hline & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & \\ & & & & \\ & & & & \\$$

Фракционный состав полимеров, полученных при реакциях с борной и фосфорной кислотами, аналогичен [2].

Нами также проведены синтезы присоединения различных гетерофункциональных групп (гидроксильных, карбоксильных, галогенидов, аминных, фосфорных и боратных) кремнийсодержащими соединениями с целью повышения термостойкости и огнестойкости модифицированных полимеров [4-5].

Синтез предлагаемого олигомерного антипирена метасиликата натрия с тетраборатом натрия проводится в растворе глицерина. Реакция взаимодействия тетрабората натрия и раствора метасиликата натрия в виде натриевого жидкого стекла идет в мольном соотношении 1:1. Для улучшения термостойкости и образования олигомера полученную массу соединяли с аддуктом мочевины и фосфорной кислотой в мольном соотношении: 1:1.



Рис. 1. Зависимость выхода борсодержащего кремнийорганического олигомера от температуры и соотношения реагентов. 1-2:1, 2- 3:1, 3-1:1

Fig. 1. The dependence of boron containing silicon organic oligomer on temperature and on reagents ratio. 1-2:1, 2-3:1, 3-1:1

Реакция взаимодействия метасиликата натрия в водном растворе с тетроборатом и аддуктом мочевины приведены ниже:



В этой реакции также идет дегидратация силиката присоединением кремнием боратных и аминных групп, которые образуют трифункциональные группы кремнийсодержащего олигомера. Синтез проводится при температуре от 353 К до получения однородной массы. Полученный олигомерный продукт имеет следующие характеристики: однородный порошок коричневого цвета, средняя молекулярная масса 2400-2500, нелетучий, содержание основного компонента составляет 96,66 %.

Исследования в области формальной кинетики термического разложения полимеров необходимы для оценки скоростей реакций в условиях их синтеза, переработки и эксплуатации, а также для решения ряда фундаментальных проблем, связанных с разработкой моделей протекания реакций в конденсированной фазе [6].

Среди методов изучения кинетики термического разложения полимеров необходимо, прежде всего, отметить как наиболее информативные, методы термического анализа, к числу которых относятся дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), дифференциальный термический анализ (ДТА), динамическая и изотермическая термогравиметрия (ТГ) [7-8].

Данные ТГ или ДСК выражаются в виде зависимости от времени или температуры при постоянной скорости нагревания. На ординате при ДТА откладывается ΔT (разность температур исследуемого и стандартного вещества), при ДСК $d\Delta Q/dt$ (разность энергий между ячейками исследуемого образца и эталона). Типичные кривые ДТА и ДСК отражают многие из наблюдаемых явлений. Площадь пика между кривой и нулевой линией пропорциональна изменению энтальпии образца.

Термоаналитический эксперимент с кристаллической фазой борсодержащего кремнийорганического олигомера показал, что до ~100 °С



Рис. 2. Данные термогравиметрических и дифференциальносканирующих калориметрических анализов борсодержащего кремнийорганического олигомера

Fig. 2. The data of thermo gravimetric and different-scanning calorimetric analyses of boron-containing silicon organic oligomer олигомер остается стабильным. Высвобождение гостевых молекул из кристаллической фазы происходит в два этапа. На первом этапе высвобождается одна треть гостевых молекул: в интервале от 100 °C до 300 °C наблюдается резкое уменьшение массы образца (~3%) (рис. 2), чему соответствует первый эндотермический пик (T_{max} = 350 °C). На втором этапе (450-470 °C) высвобождаются остальные две трети гостевых молекул, и уменьшение массы составляет ~10,5%, этому этапу соответствует группа эндотермических пиков. На третьем этапе происходит реакция разложения борсодержащего кремнийорганического антипирена с выделением молекул воды и образованием углекислого газа, при этом потеря массы равна 2,3%. Этому процессу соответствует эндотермический пик (T_{max}=550 °C). Экспериментальное значение потери массы равно ~16%, что хорошо согласуется с данными на рис. 2.

Таким образом, нами разработан бор- и кремнийсодержащий олигомерный антипирен на основе метасиликата натрия с тетраборатом натрия, имеющий начальную температуру окисления больше 350 °C, который может использоваться в качестве антипирена в производстве красок, лаков и эмалей для улучшения внешнего вида и защиты объектов от коррозии, от воздействия высоких температур. Максимальный выход олигомерного антипирена в интервале температуры от 70-80 °C, рекомендуемая концентрация применения в производстве 6-7 % и простота технологии получения отличаются экономической эффективностью.

Бор- и кремнийорганические смолы благодаря своим превосходным качествам находят разнообразное применение. Исключительная гидрофобность, термостойкость и другие ценные качества материалов на их основе позволили повысить надежность работы машин и оборудования, уменьшить их вес, сократить расход материалов и способствовали созданию новых более совершенных электроизоляторов, защитных покрытий и т.д.

ЛИТЕРАТУРА

 Андрошук А.А. Повышение прочностных характеристик полимерных композиционных материалов модификацией борсодержащими полиэфирами и полиметиленэфирами фенолов. Дис. ... д.т.н. Бийск: Бийск. технол. ин-т. 2010. 125 с.;

Androshchuk A.A. Increase of strength properties of polymeric composite materials by modification with boroncontaining polyesters and polymethylene ethersphenols. Dissertation for doctor degree on engeeniring sciences. Biysk: Biysk Technol. Institute. 2010. 125 p. (in Russian).

2. Андрианов К.А. Полимеры с неорганическими главными цепями молекул. М.: 1962. С. 159-160; **Andrianov K.A.** Polymers with inorganic main chains of molecules. M.: 1962. P. 159-160 (in Russian).

- Коптелов И.А., Карязов С.В. // Пластичес. массы. 2008. № 7. С. 24-26; Корtelov І.А., Кагуагоv S.V. // Plastiches.massy. 2008.
- N 7. P. 24-26 (in Russian). 4. **Chesnut D.B.** // J. Phys. Chem. A. 2003 V. 107. N 21 P. 4307-4313.
- 5. Джалилов А.Т., Тиллаев А.Т., Курбанова М.А., Юсупов И.У. Патент РУз. № IAP 04813. 2013; Djalilov А.Т., Tillaev А.Т., Kurbanova М.А., Yusupov I.U. RUz Patent. № IAP 04813. 2013 (in Russian).
- Курбанова М.А., Джалилов А.Т., Тиллаев А.Т., Бекназаров Х.С., Акбарова С.Р. // Аспирант и соискатель. 2011. № 5. С. 163-165;
 Кигbanova М.А., Djalilov А.Т., Tillaev А.Т., Beknazarov Kh.S., Akbarova S.R. // Aspirant I soiskatel. 2011. N 5. P. 163-165 (in Russian).

Кафедра общей химии

 Курбанова М.А., Джалилов А.Т., Тиллаев А.Т. Исследование влияния кремнийорганических соединений на термическую деструкцию водно-эмульсионных покрытий. // Республ. научно-практ. конф. «Проблемы науки полимеров». Ташкент. 2011. С. 147-148;

Kurbanova M.A., Djalilov A.T., Tillaev A.T. Study on influence silicon-organic compounds on thermal destruction of water- emulsion coverings. // Repub.scien.pract.conf. «Problems of a science of polymers ». Tashkent. 2011. P. 147-148. (in Russian).

 Kurbanova M.A., Djalilov A.T., Tillaev A.T., Ismailov I.I., Mirzaev U.M. Modification of acnatic-emulsion paints fluorine-containing organosilicon. // 5 th conference "Applied sciences and technologies in the United States and Europe: common challenges and scientific finding". NewYork. 2014. P. 175-178.

УДК 54.057:547.794.3

Ю.В. Бутина, Е.А. Данилова, Т.В. Кудаярова

СИНТЕЗ 5-АМИНО-2-БЕНЗОИЛ-3-ИМИНО-1,2,4-ТИАДИАЗОЛИНА

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

Взаимодействием 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазола и бензоилхлорида получен ацилированный по циклическому атому азота 5-амино-2-бензоил-3-имино-1,2,4-тиадиазолин. С использованием метода высокоэффективной жидкостной хроматографии определен качественный состав реакционной массы при изменении температуры и продолжительности ацилирования.

Ключевые слова: 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазол, ацилирование, 5-амино-2-бензоил-3-имино-1,2,4-тиадиазолин, высокоэффективная жидкостная хроматография

Для синтеза макрогетероциклических соединений в качестве прекурсоров используются различные замещенные и незамещенные гетероциклические диамины. Среди них 3,5-диамино-1, 2,4-тиадиазол (1), выпускаемый в виде лекарственного препарата «Амтизол», и его производные, обладающие антигипоксической активностью [1-9].

В литературе подробно изучены реакции алкилирования 3,5-диамино-1,2,4-триазола [10], тиадиазола [11], 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазола [12] и реакции ацилирования производных 1,3,4-тиадиазолов [13]. Установлено, что замещение как на алкильную, так ацильную группы происходит по внутрициклическому атому азота триазольного или тиадиазольного кольца соответственно [10, 12-19]. Большинство производных тиадиазолов и триазолов обладают биологической активностью и являются объектами исследований, направленных на поиск новых эффективных противоопухолевых и сульфаниламидных препаратов [20, 21].

Введение бензоильной группы к атому азота N(2) 1,2,4-тиадиазольного кольца представляет особый интерес, т.к. ранее подобные соединения не были получены и могут представлять интерес как объекты с потенциальными фармакологическими свойствами [22] и как новые прекурсоры в синтезе макрогетероциклических соединений.

В связи с этим, настоящая работа посвящена синтезу 5-амино-2-бензоил-3-имино-1,2,4-тиадиазолина (2).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Анализ высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) осуществляли с использованием жидкостного хроматографа GILSON 306. В качестве подвижной фазы использовали этиловый спирт. Детектирование проводили при длине волны 256 нм. Скорость элюирования составляла 0.50 мл/мин, объем пробы, вводимый в колонку – 20.0 мкл. Определение содержания углерода, водорода, азота и серы в образцах синтезированных соединений было проведено на приборе FlashEA 1112 CHNS–O Analyzer. ИК спектры зарегистрированы на приборе AVATAR 360 FT IR в области 600-4000 см⁻¹ в таблетке KBr.

3,5-Диамино-1,2,4-тиадиазол (1) был получен по методике [11].

5-Амино-2-бензоил-3-имино-1,2,4-тиадиазолин гидрохлорид (3). Смесь, состоящую из 1 г (8.6 ммоль) 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазола и 1 мл (8.6 ммоль) бензоилхлорида, растворили в 20 мл этанола. Реакционную массу выдерживали при перемешивании, варьируя основные параметры синтеза: время выдержки (τ) и температуру (t). По окончании синтеза растворитель отгоняли на вакуумно-ротационном испарителе. Все образовавшиеся продукты – порошки белого цвета – сушили под вакуумом при комнатной температуре (табл. 1).

Таблица 1
Характеристики образовавшихся продуктов
Table 1. The characteristics obtained products

t, °C	τ, ч	Выход, г (%)	ИК спектр (KBr), см ⁻¹
20	72	0,97 (43,9)	3301, 3189, 1650,
35	9,5	0,81 (36,7)	1625, 1536, 1408,
40	9,5	0,20 (9,0)	1332, 1237, 1177,
50	9,5	0,18 (8,1)	923, 819, 751, 708,
60	9,5	0,12 (5,4)	672, 636, 484

5-Амино-2-бензоил-3-имино-1,2,4-тиадиазолин (2). Смесь, состоящую из 1 г (8.6 ммоль) 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазола, 1 мл (8.6 ммоль) бензоилхлорида, 3.6 мл триэтиламина (25.8 ммоль) и 20 мл этанола, нагревали при перемешивании при 50 °С в течение 6 ч. Избыток растворителя отгоняли на вакуумно-ротационном испарителе, после чего образовавшееся масло желтого цвета растворяли в 3 %-ом водном растворе аммиака, целевой продукт экстрагировали хлороформом. Образовавшиеся маслянистые прозрачные кристаллы желтого цвета отмывали гексаном, сушили. Выход: 0.02 г (1 %). Т_{пл} = 156-158 °С. Найдено, %: С 50.51, Н 4.11, N 26.09, S 15.15. С9Н₈N₄OS. Вычислено, %: С 49.08, Н 3.66, N 25.44, S 14,56. ИК спектр (КВг), см⁻¹: 3304, 3192, 2986, 2765, 1619, 1541, 1479, 1455, 1406, 1299, 1213, 1154, 1008, 903, 822, 791, 755, 706, 579, 469.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из литературы [13] известно, что симметричный 2,5-диамино-1,3,4-тиадиазол легко вступает в реакцию ацилирования при комнатной температуре.

Данная методика была перенесена на 3,5диамино-1,2,4-тиадиазол. Ацилирование 1 проводили бензоилхлоридом в среде этилового спирта, варьируя основные параметры эксперимента: температуру и время выдержки реакционной массы. Исходные соединения брали в эквимольных количествах. В ходе синтеза происходило образование 5-амино-2-бензоил-3-имино-1,2,4-тиадиазолина гидрохлорида (3) (схема 1). По данным элементного анализа было установлено, что реакция бензоилирования протекает неселективно: образуются продукты различного состава в зависимости от параметров реакции, что неблагоприятно сказывается на выходе целевого продукта.



Таблица 2

Данные ВЭЖХ *Table 2.* The data of high performance liquid chromatography (HPLC)

tography (III LC)						
	Усло	Условия		Данные ВЭЖХ, λ = 256 нм		
Продукт	реак	реакции				
	τ, ч	t, °C	τ, c	S, мВ*с		
1	72	20	-	-	_	
3	72	20	169,6	3636		
1	0.5	25	-	-		
3	9.5	35	173,6	1364	-	
1	0.5	40	205,5	2546	56	
3	9.5	40	174,7	455	5,0	
1	0.5	50	204,2	1814	4.0	
3	9.5	50	174,6	370	4,9	
1	0.5	60	204,7	799	68	
3	9.5	00	172,7	117	0,8	

Примечание: *S1 и S3 – площади подынтегральных кривых соединения 1 и 3, соответственно

Note: $*S1 ext{ } \text{M} ext{ } S3$ – squares of integrated curves of compounds of 1 and 3, respectively

Качественный состав реакционной массы определяли методом ВЭЖХ (табл. 2). Для иден-

тификации исходного продукта 1 и растворителя в реакционной смеси первоначально были получены хроматограммы индивидуального 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазола и этанола на длине волны 256 нм. Время удержания 1 составило 204,9 с.

Данные хроматографического анализа показывают, что при использовании условий бензоилирования, которые были предложены для симметричного диаминотиадиазола [13]: 72 ч выдержки реакционной массы при комнатной температуре – площадь подынтегральной кривой для **3** максимальна. Выход целевого продукта составляет 43.9 %, присутствие **1** не обнаруживается (рис. 1).



Рис. 1. Хроматограмма соединения **3**, полученного при t = 20 °C Fig. 1. The chromatogram of **3** compound obtained at t = 20 °C

Однако для получения **3** требуется 3 сут. Поэтому было целесообразно исследовать влияние температуры на выход продукта с целью уменьшения временных затрат.

Повышение температуры реакции на 15 °C позволило сократить время эксперимента до 9,5 ч. При этом в реакционной массе также наблюдается отсутствие соединения **1**, но присутствуют примеси, что значительно уменьшает выход целевого продукта с 43,9 до 36,7 %. Анализ данных ВЭЖХ образцов реакционной массы, полученных при температурах 40, 50 и 60 °С, показывает присутствие большого количества исходного **1** в пробах, что значительно снижает выход **3** (табл. 1).

В связи с этим, нами был осуществлен синтез взаимодействием эквимольных количеств 3,5-диамино-1,2,4-тиадиазола с бензоилхлоридом с добавлением триэтиламина, как сильного основания, для связывания образующегося хлороводорода, в среде этанола при 50 °C в течение 6 ч (схема 2). Реакционную массу дополнительно обрабатывали 3%-ым водным раствором аммиака для удаления образующихся солей, с дальнейшей экстракцией целевого продукта хлороформом. После экстрагирования удалось получить прозрачные кристаллы желтого цвета.



Состав реакционной массы определяли аналогичным образом с использованием метода ВЭЖХ. В образцах, полученных по второй методике, наблюдался только один пик на хроматограмме, время удержания образца составляет 179.3 с, что соответствует **2** (рис. 2).

Таким образом, наилучший выход 5-амино-2-бензоил-3-имино-1,2,4-тиадиазолина хлоргидрата был получен ацилированием 3,5-диамино-1,2,4тиадиазола хлористым бензоилом при комнатной температуре в течение 72 ч. Введение триэтиламина в реакцию ацилирования увеличивает селективность процесса, позволяет сократить продолжительность синтеза с 72 до 6 ч, получить продукт в виде основания, но значительно снижает выход целевого продукта.





Работа выполнена в соответствии с госзаданием Минобрнауки РФ (Проектная часть № 1677).

ЛИТЕРАТУРА

- Семиголовский Н.Ю. // Анест. и реан. 1998. № 2. С. 56-59; Semigolovskiy N.Yu. // Anest. i rean. 1998. N 2. P. 56-59 (in Russian).
- Смирнов А.В., Криворучко Б.И. // Анест. и реан. 1998. № 2. С. 51-55;
 Smirnov A.V., Krivoruchko B.I. // Anest. i rean. 1998. N 2.

P. 51-55 (in Russian).

 Смирнов А.В., Криворучко Б.И. // Анест. и реан. 1997. № 3. С. 97-98;
 Smirner A.V. Krivernehke B.L. // Anest. i rean. 1997. № 2.

Smirnov A.V., Krivoruchko B.I. // Anest. i rean. 1997. N 3. P. 97-98 (in Russian).

- 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;
 Кгаріvin S.V., Malyshev А.Yu., Kharitonov A.V., Ermishina O.S., Shubin S.N., Luk'yanova L.D. // Vestn. RAMN. 2002. N 8. P. 32-37 (in Russian).
- Смирнов А.В., Криворучко Б.И., Зарубина И.В., Миронова О.П. // Вопр. биолог., мед. и фармацевт. химии. 2001. № 1. С. 51-55;
 Smirnov A.V., Krivoruchko B.I., Zarubina I.V., Mironova O.P. // Voprosy biolog., med. i farmatsevt. khimii. 2001. N 1. P. 51-55 (in Russian).
- Марышева В.В. // Обзоры по клинич. фармаколог. и лекарств. терапии. 2007. Т. 5. № 1. С. 17-27; Marysheva V.V. // Obzory po klinich. farmakologii i lekarstv. terapii. 2007. V. 5. N 1. Р. 17-27 (in Russian).
- 7. Vertesi C. // Med. Hypotheses. 1993. V. 40. N 6. P. 335-341. DOI: 10.1016/0306-9877(93)90214-B.
- Gergely P., Láng I., Gonzalez-Cabello R., Fehér J. // J. Exp. Clin. Med. 1986. V. 11. P. 207-213.
- 9. Михеев В.В., Марышева В.В., Шабанов П.Д. // Асимметрия. 2011. Т. 5. № 3. С. 23-34; Mikheev V.V., Marysheva V.V., Shabanov P.D. // Asimmetriya. 2011. V. 5. N 5. P. 23-34 (in Russian).
- Данилова Е.А., Иволин А.А., Воронцова А.А., Исляйкин М.К., Ананьева Г.А., Жарникова Н.В., Быкова В.В., Усольцева Н.В. // Жидк. кристаллы и их практич. использование. 2011. Т. 37. Вып. 3. С. 5-14; Danilova E.A., Ivolin A.A., Vorontsova A.A., Islyaikin M.K., Ananieva G.A., Zharnikova N.V., Bykova V.V.,

Usoltseva N.V. // Zhidkie kristally i ikh prakticheskoe ispol'zovanie. 2011. V. 37. N 3. P. 5-14 (in Russian). 11. Данилова Е.А. Синтез, особенности строения и свойст-

ва замещенных тиадиазолов и азолсодержащих макроге-

НИИ макрогетероциклических соединений, Кафедра технологии тонкого органического синтеза тероциклических соединений различного строения. Дис. ... д.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2011. 372 с.;

Danilova E.A. Synthesis, structure peculiarities and properties of substituted thiadiazole and azole-containing macroheterocyclic compounds of different structure. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivano-vo: ISUCT. 2011. 372 p. (in Russian).

- 12. Данилова Е.А., Меленчук Т.В., Трухина О.Н., Исляйкин М.К. // Макрогетероциклы. 2010. Т. 3. № 1. С. 68-81; Danilova E.A., Melenchuk T.V., Trukhina O.N., Islyaikin M.K. // Macroheterocycles. 2010. V. 3. N 1. P. 68-81 (in Russian).
- Sano S., Matsuura K., Sumiyoshi H., Miki A., Kitaike S., Nakao M. // Heterocycles. 2014. V. 89. N 4. P. 1041-1053. DOI: 10.3987/COM-14-12938.
- 14. Исляйкин М.К. Синтез, особенности строения и свойства замещенных макрогетероциклических соединений и их комплексов с металлами. Дис. ... д.х.н. Иваново: ИГХТУ. 2004. 354 с.; Islyaikin M.K. Synthesis, structure peculiarities and propertion of white the mean heterogeneits approximate and its

ties of substituted macroheterocyclic compounds and its complexes with metals. Dissert. for doctor degree on chem. sciences. Ivanovo: ISUCT. 2004. 354 p. (in Russian).

- Janczak J., Perpetuo G. J. // Acta Cryst. 2008. V. C64. P. o114-o116. DOI: 10.1107/S0108270108001868.
- Holyn´ska M., Korabik M., Kubiak M. // Polyhedron. 2010. V. 29. P. 530-538. DOI: 10.1016/j.poly.2009.06.045.
- Данилова Е.А., Меленчук Т.В., Мелехонова Е.Е., Тютина М.А., Исляйкин М.К. // Макрогетероциклы. 2009.
 Т. 2. № 3. С. 246-250;
 Danilova E.A., Melenchuk T.V., Melekhonova E.E., Tyutina M.A., Islyaikin M.K. // Macroheterocycles. 2009.

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

 Кузнецова А.С., Данилова Е.А., Исляикин М.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 6. С. 43-48;
 Kuznetsova A.S., Danilova E.A., Islyaikin M.K. // Izv.

Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 6. P. 43-48 (in Russian).

- Werber G., Buccheri F., Gentile M. // J. Heterocyclic Chem. 1977. V. 14. P. 1263-1265. DOI: 10.1002/jhet.5570140727.
- 20. Hill D.L. // Cancer Chemother. Pharmacol. 1980. V. 4. P. 215-220.
- Машковский М.Д. Лекарственные средства. Вильнюс: ЗАО "Гамта". 1993. Ч. 1. 544 с.;
 Mashkovskii M.D. Drugs. Vil'nyus: «Gamta» 1993. V. 1. 544 p. (in Russian).
- Сернов Л.Н. Патент РФ № 2448961. 2012.
 Sernov L.N. RF Patent N 2448961. 2012. (in Russian).

А.Е. Завадский

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД ЭКСПРЕСС АНАЛИЗА ИЗМЕНЕНИЯ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ВОЛОКОН

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

Разработана методика экспрессной оценки изменения удельной внутренней поверхности (УВП) целлюлозных волокон методом малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР). Показано, что основным источником МУР для сухих волокон является поверхность раздела полимерной матрицы с микропустотами, а не граница аморфных областей и кристаллитов. Мерсеризация хлопковых волокон приводит к уменьшению УВП лишь на 13,7%, что обусловлено сохранением их фибриллярного строения. Для вискозных и сиблоновых волокон, при получении которых нарушается морфологическое строение природного материала, УВП составляет всего 13,1 – 13,7% от аналогичного показателя для хлопка.

Ключевые слова: рентгеноструктурный анализ, малоугловое рассеяние, целлюлозные волокна, гетерогенная структура, внутренняя поверхность

Существование в целлюлозных волокнах набора фибриллярных образований приводит к формированию различных по размеру пустот (пор) и, следовательно, внутренней поверхности [1]. Указанный фактор, наряду с содержанием аморфной фазы полимера, определяет взаимодействие волокон с различными реагентами. Данное обстоятельство указывает на необходимость учета пористой структуры и внутренней поверхности целлюлозных материалов при оценке их реакционной способности.

Исследование хлопковых волокон методом сорбции паров инертных газов показало, что их удельная внутренняя поверхность (УВП) лежит в пределах от 0,3 до 1,7 м²/г [1, 2], что согласуется с низким содержанием пор, суммарный объем которых составляет 3-6% от общего объема полимера [3, 4]. Необходимо отметить, что при таких исследованиях значительное влияние на измеряемые параметры может оказывать низкая температура сорбционного эксперимента.

Для изучения внутренней поверхности гетерогенных (пористых) материалов используется также метод, основанный на анализе характера малоуглового рассеяния рентгеновских лучей (МУР), теория которого разработана для идеальной системы из двух фаз с постоянной электронной плотностью и резким изменением указанного параметра на границе раздела [5, 6], что не всегда выполняется для полимеров и волокон. Кроме этого, алгоритм расчета поверхности раздела фаз по данным МУР включает параметр, зависящий от условий коллимации излучения и формы рассеивающих частиц, что сложно учесть. Решению отмеченных проблем при изучении целлюлозных волокон различной степени кристалличности посвящено настоящее исследование.

Анализ осуществляли с использованием дифрактометра ДРОН-3, на котором устанавливали гониометрическое устройство ГМУ–1, обеспечивающее возможность исследования в больших и малых углах рассеяния. Применяли излучение СиК $_{\alpha}$, выделенное сбалансированными Ni- и Софильтрами, а съемку проводили по схеме "на прохождение". Интенсивность дифракции волокнами рассчитывали с учетом фона и дифференциальной фильтрации по уравнениям из работы [7].

В качестве объектов исследования использовали ткани из целлюлозных волокон: вискозных; сиблоновых; хлопковых; хлопковых, подвергнутых трехкратной обработке 23%-ным раствором NaOH при 20 °C в течение 60 с (мерсеризации).

Образцы готовили в виде дисков постоянного диаметра, вырубленных из тканей шаблоном. Исследуемые волокна подвергали сушке при 105 °C для удаления атмосферной влаги, оказывающей влияние на структуру целлюлозы [8], и помещали в плоскую герметичную ячейку с окнами из ПЭТФ пленки, закрепленную на приставке, обеспечивающей вращение образцов и дополнительное усреднение параметров дифракции.

Рентгенодифрактограммы хлопковых волокон (рис. 1) свидетельствуют о том, что для исходного хлопка (кривая *a*) характерна полиморфная модификация целлюлоза I, а для мерсеризованных волокон (кривая б) – целлюлоза II [9]. Кривые интенсивности рассеяния для вискозных и сиблоновых волокон (рис. 2) характеризуются наличием размытых дифракционных рефлексов, положение которых типично для целлюлозы II.



Рис. 1. Рентгенодифрактограммы волокон: а – хлопковых, б – хлопковых мерсеризованных Fig. 1. X-ray diffraction patterns of fibers: a – cotton,





Рис. 2. Рентгенодифрактограммы волокон: а – вискозных, б – сиблоновых

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of fibers: a – viscose, δ – siblon

Количественный сравнительный анализ параметров дифракции различными волокнами требует проведения операции нормализации экспериментальных данных. Указанную процедуру проводили по интенсивности рассеяния внешним стандартом и поверхностной плотности плоских образцов, связанной с рассеивающей массой [10],

$$I_{o\delta p}^{n}(2\theta) = I_{o\delta p}(2\theta) \cdot \frac{\exp D_{o\delta p}}{M_{noe} \cdot \mu_{cm}} \cdot \frac{I_{cm}}{I_{cm,3}}, \qquad (1)$$

где $I_{o \bar{o} p}(2\theta)$ и $I_{o \bar{o} p}^{n}(2\theta)$ – соответственно экспериментальная и нормализованная интенсивность рассеяния образцом; $D_{o \bar{o} p}$ – оптическая плотность образца; M_{noo} – поверхностная плотность образца; $I_{cm,9}$ – интенсивность рассеяния внешним стандартом в условиях эксперимента; I_{cm} – постоянная, соответствующая интенсивности рассеяния внешним стандартом, принятой за эталонную; μ_{cm} – постоянная, соответствующая массовому коэффициенту ослабления, принятому за стандарт.

Такая операция обеспечивает возможность сравнительного анализа интенсивностей рассеяния единицей массы для различных волокон.

Для определения степени кристалличности волокон использовался метод сравнения, основанный на сопоставлении нормализованных параметров дифракции исследуемым образцом и эталоном [11]. Ранее установлено [10], что при съемке «на прохождение» анизотропия волокон, нарушающая сферическую симметрию рассеяния, проявляется только для кристаллической фазы целлюлозы. С учетом этого анализ степени кристалличности образцов осуществляли по нормализованной интенсивности диффузного гало в характерной точке при $2\theta = 26,5^{\circ}$ после введения поправки на некогерентное рассеяние [7]. Расчет проводили по уравнению

где P_x , P_{3m} – соответственно степень кристалличности анализируемого образца и эталона; $I^n_{\partial u\phi,x}(2\theta)$, $I^n_{\partial u\phi,3m}(2\theta)$ – соответственно когерентная составляющая нормализованной интенсивности диффузного гало при $2\theta = 26,5^{\circ}$ для анализируемого образца и эталона.

В качестве эталона применяли микрокристаллическую целлюлозу, охарактеризованную в работе [10]. Результаты определения степени кристалличности исследуемых волокон приведены в табл. 1.

Характеристики целлюлозных волокон <i>Table 1</i> . Characteristics of cellulose fibers					
Образец	Модификация	Степень			
Образец	целлюлозы	кристалличности			
Хлопковые волокна (XB)	ЦI	0,709±0,011			
Мерсеризованные ХВ	ЦП	$0,528{\pm}0,008$			
Сиблоновые волокна	ЦП	0,421±0,007			

ЦII

Вискозные волокна

Кривая нормализованной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей сухими хлопковыми волокнами в больших и малых углах, представленная на рис. 3, свидетельствует о наличии сильного диффузного МУР, что, в соответствии с теорией [5], обусловлено наличием поверхности раздела фаз с различной электронной плотностью.

В работах [12, 13] был сделан вывод о том, что основным источником малоуглового диффузного рассеяния в сухих целлюлозных волокнах является поверхность раздела полимерной матри-

Таблица 1

0.397±0.007

цы с микропустотами или областями низкой электронной плотности. Взаимосвязь удельной внутренней поверхности S_{yo} пористого тела и нормализованной интенсивности дифракции $I_{o\delta p}^n$ в "хвостовой" части малоуглового диффузного рассеяния с учетом флуктуаций электронной плотности в полимерной матрице может быть выражена в относительных единицах следующим образом [14, 15]:

$$I_{o\delta p}^{n}(\varepsilon) = \frac{K_{1} \cdot S_{y\partial}}{\varepsilon^{m}} + K_{2}, \qquad (3)$$

где є – угол дифракции 20; m – показатель, определяемый, в частности, условиями коллимации; $K_1 = (\rho_n - \rho_c)^2$ – постоянная, зависящая от средней электронной плотности полимера (ρ_n) и среды (ρ_c), заполняющей микропустоты (для сухих волокон $\rho_c = 0$); K_2 – коэффициент, учитывающий рассеяние за счет флуктуаций электронной плотности в компонентах системы.



Рис. 3. Кривая нормализованной интенсивности рассеяния рентгеновских лучей хлопковыми волокнами

Fig. 3. Normalized intensity curve for X-ray scattering by cotton fibers

Использование системы уравнений (3) для нормализованных значений интенсивности при углах ε_1 и ε_2 позволяет выразить $S_{\nu\partial}$ волокон

$$S_{y\partial} = \prod_{o\delta p}^{n}(\varepsilon_{1}) - I_{o\delta p}^{n}(\varepsilon_{2}) - \left(\frac{K_{1}}{\varepsilon_{1}^{m}} - \frac{K_{1}}{\varepsilon_{2}^{m}}\right).$$
(4)

Такой подход позволяет исключить из расчетов коэффициент K_2 . Кроме этого, анализ уравнения (4) показывает, что изменение удельной поверхности волокон характеризуется только параметрами рассеяния, заключенными в квадратные скобки.

Удобным вариантом оценки изменения S_{yo} является использование образца сравнения. Тогда можно ввести относительную удельную поверхность ОУП волокон:

$$OV\Pi = \frac{S_{y\partial,x}}{S_{y\partial,oc}} \cdot 100, \quad [\%], \tag{5}$$

где $S_{y\partial,x}$, $S_{y\partial,oc}$ – соответственно УВП анализируемого образца и образца сравнения, определяемые по уравнению (4).

В этом случае при расчетах отпадает необходимость учета коэффициента K_1 , а также показателя степени *m*, и, следовательно, появляется возможность экспресс анализа изменения УВП волокон при различных воздействиях.

В качестве примера на рис. 4 представлены кривые нормализованной интенсивности в "хвостовой" части малоуглового рассеяния для хлопковых (1) и вискозных (2) волокон, свидетельствующие о существенной зависимости параметров дифракции от вида волокнистого материала.



Рис. 4. Кривые интенсивности МУР для хлопка (1) и вискозы (2) Fig. 4. Intensity curves of LAXS for cotton (1) and viscose (2) fibers

Наиболее наглядно различия интенсивности рассеяния проявляются в диапазоне ε от 2° до 3°. Значения нормализованной интенсивности малоуглового рентгеновского рассеяния при $\varepsilon = 2^{\circ}$ и 3° для различных целлюлозных материалов представлены в табл. 2.

	Таблица 2
Параметры МУР для целлюлозных вол	юкон
Table 2. Parameters of LAXS for cellulose	fibers

Образен	$I^{n}_{o \delta p}$, имп/с		
- •F	$\epsilon = 2^{\circ}$	$\varepsilon = 3^{\circ}$	
Хлопковые волокна (XB)	343	160	
Мерсеризованные ХВ	313	155	
Сиблоновые волокна	115	90	
Вискозные волокна	110 86		
k _{вар} , %	3	3,0	

Полученные данные позволили рассчитать в соответствии с уравнениями (4) и (5) относительную удельную поверхность анализируемых целлюлозных волокон (табл. 3). При этом в качестве образца сравнения использовали исходные хлопковые волокна.

Таблица 3
Относительная удельная поверхность (ОУП) цел-
люлозных волокон

Table 3. Relative specific surface area for cellulose fibers

	ОУП, %		
Образец	без	с	
	прессования	прессованием	
Хлопковые волокна (XB)	100,0	56,0	
Мерсеризованные ХВ	86,3	51,4	
Сиблоновые волокна	13,7	10,5	
Вискозные волокна	13,1	10,2	
k _{вар} , %	3	,0	

Проведенный анализ выявил уменьшение ОУП хлопковых волокон в результате мерсеризации лишь на 13,7% при значительном снижении степени кристалличности целлюлозы (табл. 1). Наблюдаемое уменьшение ОУП может быть обусловлено "стягиванием" части межфибриллярных промежутков за счет релаксации внутренних напряжений в полимере при образовании щелочного комплекса, обеспечивающем последующий полиморфный переход целлюлозы. Отсутствие существенных изменений поверхности раздела полимерной матрицы с микропустотами даже при глубокой структурной перестройке целлюлозы в результате мерсеризации должно быть обусловлено сохранением фибриллярного строения волокон.

Для регенерированных волокон характерно низкое значение УВП, составляющее 13,1 – 13,7% от аналогичного параметра для хлопка (табл. 3), что свидетельствует о незначительном содержании микропустот и согласуется с литературными данными [1]. Данное обстоятельство, на наш взгляд, обусловлено не низкой степенью кристалличности целлюлозы (табл. 1), а спецификой получения регенерированных волокон, наличием стадии растворения, когда полностью нарушается морфологическое строение природного материала и, как следствие, его пористая структура.

Для более детальной оценки влияния микропористой структуры целлюлозных волокон на характер МУР анализируемые объекты подвергали прессованию под давлением 400 МПа, приводящему к повышению компактности образцов и, как следствие, уменьшению содержания микропустот. Результаты анализа ОУП прессованных целлюлозных материалов представлены в табл. 3. При этом образцом сравнения также служили исходные хлопковые волокна.

Уменьшение удельной поверхности хлопковых и мерсеризованных волокон в результате прессования соответственно в 1,79 и 1,68 раза служит убедительным подтверждением того, что основным источником малоуглового диффузного рассеяния целлюлозными волокнами является поверхность раздела полимерной матрицы с микропустотами, а не граница аморфных областей и кристаллитов полимера. Это можно объяснить тем, что плотность целлюлозных волокон лишь незначительно отличается от плотности кристаллитов полимера [1, 11] и, следовательно, различие электронной плотности аморфных и кристаллических областей целлюлозы не должно оказывать существенного влияния на интенсивность МУР.

Прессование регенерированных целлюлозных волокон практически не сказывается на их удельной поверхности (табл. 3), что подтверждает вывод о низком содержании микропустот в указанном материале.

Разработанная методика обеспечивает возможность оперативного контроля изменения УВП целлюлозных волокон при различных технологических воздействиях.

Работа выполнена в рамках Государственного задания Министерства образования и науки РФ с использованием оборудования Центра коллективного пользования ИГХТУ.

ЛИТЕРАТУРА

- Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.: Наука. 1976. 368 с.; Klenkova N.I. Structure and Reactivity of Cellulose. L.: Nauka. 1976. 368 p. (in Russian).
- Воюцкий С.С. Физико-химические основы пропитывания и импрегнирования волокнистых материалов дисперсиями полимеров. М.: Химия. 1969. 336 с.;
 Voyutskiy S.S. Physical and Chemical Principles for Soaking and Impregnation of Fiber Materials with Disperse Polymers. M.: Khimiya. 1969. 336 p. (in Russian).
- Мельников Б.Н., Кириллова М.Н., Морыганов А.П. Современное состояние и перспективы развития технологии крашения текстильных материалов. М.: Легкая и пищевая пром-ть. 1983. 232 с.; Mel'nikov B.N., Kirillova M.N., Moryganov A.P. State of the Art and Prospects for Development of Dyeing Technology for Textile Materials. М.: Legkaya i Pishche-vaya Promst'. 1983. 232 p. (in Russian).
- Кричевский Г.Е., Никитков В.А. Теория и практика подготовки текстильных материалов (из целлюлозных волокон). М.: Легпромбытиздат. 1989. 208 с.; Krichevskiy G.E., Nikitkov V.A. Theory and Practice for Preparation of Textile Materials (From Cellulose Fibers). М.: Legprombytizdat. 1989. 208 p. (in Russian).
- 5. Porod G. // Kolloid-Zeitschrift. 1951. Bd. 124. S. 83-114.
- 6. **Гинье А.** Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз. 1961. 604 с.;

Guinier A. X-Ray Diffraction of Crystals. M.: Fizmatgiz. 1961. 604 p. (in Russian).

- Завадский А.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2003. Т. 46. Вып. 1. С. 46-49;
 Zavadskii A.E. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2003. V. 46. N 1. P. 46-49 (in Russian).
- Якунин Н.А., Завадский А.Е., Морыганов А.П. // Высокомолек. соед. 2003. Т. 45. № 5. С. 767-772;
 Yakunin N.A., Zavadskii А.Е., Moryganov А.Р. // Vysokomol. Soedin. 2003. V. 45. N 5, P. 767-772 (in Russian).
- Завадский А.Е. // Хим. волокна. 2007. № 6. С. 46-48;
 Zavadskii А.Е. // Khimicheskie volokna. 2007. N 6. P. 46-48 (in Russian).
- 10. Завадский А.Е. // Хим. волокна. 2004. № 6. С. 28-32; Zavadskii А.Е. // Khimicheskie volokna. 2004. N 6. P. 28-32 (in Russian).

- Калиновски Е., Урбанчик Г.В. Химические волокна. М.: Легкая индустрия. 1966. 320 с; Kalinovski E., Urbanchik G.V. Chemical Fibers. M.: Legkaya Industriya. 1966. 320 p. (in Russian).
- Hermans P.H., Heikens D., Weidinger A. // J. Polym. Sci. 1959. V. 35. P. 145-165.
- 13. Statton W.O. // J. Polym. Sci. 1962. V. 58. P. 205-220.
- Бекренев А.Н., Миркин Л.И. Малоугловая рентгенография деформации и разрушения материалов. М.: Издво МГУ. 1991. 246 с.;
 Bekrenev A.N., Mirkin L.I. Low-Angle X-Ray Diffraction of Deformation and Damage of Materials. M.: MGU. 1991. 246 p. (in Russian).
- 15. Baldrian J., Plestil J., Stamberg J. // Collection Chech. Chem. Commun. 1976. V. 41. P. 3555-3562.

УДК 541.123.2:543.226

И.К. Гаркушин, А.В. Колядо, С.М. Аленова, Ф.К. Сукочев

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЫ СЕБАЦИНОВАЯ КИСЛОТА – АЗЕЛАИНОВАЯ КИСЛОТА – АДИПИНОВАЯ КИСЛОТА

(Самарский государственный технический университет) saule-alenova@mail.ru

Методом дифференциального термического анализа (ДТА) изучены фазовые равновесия в трехкомпонентной системе себациновая кислота – азелаиновая кислота – адипиновая кислота, выявлен эвтектический состав, содержащий (мас. %): адипиновую кислоту – 12,3 %, азелаиновую кислоту – 59,0 %, себациновую кислоту – 28,7 %. Температура плавления сплава эвтектического состава в трехкомпонентной системе составила 87,7 °С, удельная энтальпия плавления равна 212±12 Дж/г. Разграничены поля кристаллизации фаз. Изучение тройных систем из двухосновных органических кислот представляет интерес для практического применения в качестве теплоаккумулирующего материала.

Ключевые слова: дифференциальный термический анализ (ДТА), себациновая кислота, азелаиновая кислота, адипиновая кислота, энтальпия плавления, эвтектика

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Трехкомпонентная система исследована с использованием установки на базе среднетемпературного сканирующего калориметра теплового потока (микрокалориметр ДСК) [1]. Работа печи контролируется программатором нагрева-охлаждения через управляющую термопару. Скорость нагревания образцов составляла 8 К/мин. В качестве основного измерительного элемента использован константановый диск, который является чувствительным элементом дифференциальной хромель-константановой термопары и одновременно обеспечивает необходимую теплопроводность между оболочкой калориметра и исследуемым образцом. Температуры измерены с точностью \pm 0,25 °C. В качестве индифферентного вещества использован Al_2O_3 квалификации «ч.д.а.». Концентрации всех компонентов выражены в мас.%, температуры фазовых превращений – в °C. Для приготовления составов использовали следующие веще-

ства заводского изготовления: адипиновая кислота (CH₂)₄(COOH)₂ квалификации «ч.д.а.», себациновая кислота (CH₂)₈(COOH)₂ квалификации «ч.», азелаиновая кислота (CH₂)₇(COOH)₂ квалификации «ч.». Хорошее разделение пиков на дифференциальной кривой достигали использованием малых навесок массой около 0,02±0,005г.

Определение удельной энтальпии плавления эвтектического состава производили на установке ДСК. Для расчета статистических параметров кривые нагревания исследуемого эвтектического состава и эталонных веществ снимали по пять раз. В качестве эталонных веществ применяли нитрат аммония «х.ч.», нитрат калия «х.ч.», бензойная кислота «ч.» [2, 3]. Площади пиков дифференциальных кривых ограничивали в соответствии с рекомендациями Международного комитета по стандартизации в термическом анализе. Расчет проводили с использованием зависимости калибровочного коэффициента калориметрической установки k от удельной энтальпии фазового перехода ΔH , коэффициент k для эталонных веществ и сплавов эвтектического состава определяли по формуле:

$$k_i = \frac{S_i}{m_i \cdot (t_{n_i} + 273, 15)},\tag{1}$$

где: S_i – площадь пика дифференциальной кривой, отвечающая фазовому переходу эталонного вещества или эвтектического состава; t_{nn} – температура фазового перехода эталонного вещества или плавления эвтектического состава, °C, m_i – масса навески, г.

Окончательное значение энтальпии находили как среднее пяти измерений.

Анализ открытых источников информации показал, что двухкомпонентные системы, входящие в трехкомпонентную, ранее не были исследованы. Авторами экспериментально было установлено, что все три двухкомпонентные системы относятся к системам эвтектического типа. На установке ДСК определены температуры плавления и содержание компонентов в сплавах эвтектического состава:

1. система себациновая кислота – адипиновая кислота: сплав содержит 29,0 мас.% адипиновой кислоты, 71,0 мас.% себациновой кислоты и плавится при температуре 119 °C;

2. система себациновая кислота – азелаиновая кислота: сплав содержит 75,3 мас.% азелаиновой кислоты – 24,7 мас.% себациновой кислоты и плавится при температуре 95,8 °С;

3. система азелаиновая кислота – адипиновая кислота: сплав содержит – 31,1 мас.% адипи-

новой кислоты, 68,9 мас.% азелаиновой кислоты и плавится при температуре 99,6 °С.

В качестве примера на рис. 1 приведена Т-х диаграмма системы себациновая кислота – азелаиновая кислота.



Рис. 1. Т-х диаграмма системы себациновая кислота – азелаиновая кислота

Fig. 1. T-x diagram of sebacic acid - azelaic acid system







Для каждого элемента фазовой диаграммы характерны следующие фазовые реакции:

а е: Ж \rightleftharpoons C₇H₁₄(COOH)₂ (моновариантное равновесие), е b: Ж \rightleftharpoons C₈H₁₆(COOH)₂ (моновариантное равновесие), е: Ж \rightleftharpoons C₇H₁₄(COOH)₂ + C₈H₁₆(COOH)₂ (нонвариантное равновесие). Полученные авторами данные по составам и температурам плавления сплавов, отвечающие точкам нонвариантных равновесий в двухкомпонентных системах, нанесены на модель системы – концентрационный треугольник (рис. 2).

В соответствии с правилами проекционнотермографического метода анализа (ПТГМ) [4] для определения температуры и состава эвтектики в исследуемой трехкомпонентной системе (CH₂)₈(COOH)₂ + (CH₂)₇(COOH)₂ + (CH₂)₄(COOH)₂ был выбран и исследован политермический разрез АВ в поле кристаллизации себациновой кислоты. Т-х диаграмма разреза показана на рис. 3. Из данных разреза были определены направление на эвтектику \overline{E} и соотношение в тройной эвтектике Eазелаиновой и адипиновой кислот (82,5 : 17,5 мас.%) и температура плавления эвтектики – t_e = 87,7 °C.



Исследование Т-х диаграммы разреза $C \rightarrow \overline{E} \rightarrow E$ (рис. 4.), исходящего из полюса кристаллизации себациновой кислоты и проходящего через направление на эвтектику \overline{E} , позволило выявить состав эвтектики Е в трехкомпонентной системе. Она содержит 28,7 мас. % себациновой кислоты + 59,0 мас. % азелаиновой кислоты + 12,3 мас. % адипиновой кислоты. Максимальное поле кристализации на треугольнике составов отвечает более тугоплавкой адипиновой кислоте (АдК), минимальное - низкоплавкой азелаиновой кислоте (АзК).

Для каждого элемента фазовой диаграммы трехкомпонентной системе описаны фазовые равновесия:

поля: АдК е₁ Е е₂: Ж ≓АдК; АзК е₁ Е е₃: Ж ≓АзК; СбК е₂ Е е₃: Ж ≓СбК;

точка Е:

Удельная энтальпия плавления сплава эвтектического состава тройной системы составила 212±12 Дж/г.



Рис. 4. Т-х диаграмма разреза С \rightarrow Е в трехкомпонентной системе себациновая кислота – азелаиновая кислота – адипиновая кислота

Fig. 4. T-x diagram of the $C \rightarrow \overline{E} \rightarrow E$ section for threecomponent system of sebacic acid - azelaic acid - adipic acid

выводы

Изучены фазовые диаграммы двойной системы себациновая кислота - адипиновая кислота та и тройной системы адипиновая кислота - азелаиновая кислота - себациновая кислота. Все диаграммы относятся к эвтектическому типу. Описаны для элементов диаграмм фазовые равновесия.

Экспериментально определен состав и температура плавления сплава, отвечающего тройной эвтектике в системе (CH₂)₄(COOH)₂ - (CH₂)₇(COOH)₂ - (CH₂)₈(COOH)₂.

Методом ДСК экспериментально определена удельная энтальпия плавления эвтектического состава.

Выявленные низкоплавкие составы могут быть рекомендованы для использования в качестве рабочих тел в тепловых аккумуляторах, а также для приготовления электролита, применяемого при тонкослойном анодировании алюминиевых сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

 Мощенский Ю.В. // Приборы и техника эксперимента. 2003. № 6. С. 143-144; Moshchenskiy Yu.V. // Pribory i tekhnika eksperimenta. 2003. N 6. P. 143-144 (in Russian).

- Термические константы веществ. Справочник. / Под ред. Глушко В.П., Вып. Х. Ч. 2. М.: ВИНИТИ. 1981. 441 с.; Thermal constants of substances. Directory. / Ed. Glushko V.P. N X. Part. 2. M.: VINITI. 1981. 441 p. (in Russian).
- Химическая энциклопедия. А Дарзана // Ред-кол.: Кнунянц И.Л. и др. Т.1. М.: Сов. Энцикл. 1988. 623 с.; Chemical encyclopedia. A – Darzana // Ed. Knunyants I.L. and the others. V.1. M.: Sov. Encycl. 1988. 623 p. (in Russian).

Кафедра общей и неорганической химии

4. Трунин А.С., Космынин А.С. Проекционно-термографический метод исследования гетерогенных равновесий в конденсированных многокомпонентных системах. Куйбышев. 1977. 68 с. Деп. в ВИНИТИ 12.04.77. № 1372 – 77; Trunin A.S., Kosmynin A.S. Projective-thermographic method of studies of heterogeneous equilibriums in condensed multi-component systems. Kuiybyshev. Dep. VINITI. 1977. 68 p. 12.04.77 N 1372 – 77 (in Russian).

УДК 537.525

А.М. Ефремов*,**, С.В. Беляев**, Е.С. Титова**

О ВЛИЯНИИ ТЕМПЕРАТУРЫ ГАЗА НА КИНЕТИКУ НЕЙТРАЛЬНЫХ ЧАСТИЦ В ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ПЛАЗМЕ ХЛОРИСТОГО ВОДОРОДА

(*Ивановский государственный химико-технологический университет, **Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России) e-mail: efremov@isuct.ru

Проведено модельное исследование влияния температуры газа на стационарный состав плазмы и кинетику плазмохимических процессов в хлористом водороде. Установлено, что в областях высоких (~ 10^5 Па) и низких (~10 Па) давлений варьирование температуры вызывает качественно однотипные изменения концентраций молекулярных компонентов плазмы, но оказывает различное влияние на концентрации атомов. Причиной последнего эффекта являются различные вклады объемных и гетерогенных процессов в суммарную скорость гибели атомов.

Ключевые слова: хлористый водород, плазма, кинетика

ВВЕДЕНИЕ

Хлористый водород (HCl) представляет собой бесцветный химически активный газ с резким запахом, тяжелее воздуха, относящийся к веществам 3 класса опасности [1]. Основными источниками HCl в химической промышленности являются реакции хлорирования (R-H + Cl₂ \rightarrow R-Cl + HCl) и дегидрохлорирования (R-Cl + R-H \rightarrow R-R + HCl) органических соединений, лежащие в основе процессов получения полимеров и пластических масс [2, 3]. Кроме этого, значительные количества HCl выделяются при синтезе многих фтор- и кремнийорганических соединений, глицерина и некоторых детергентов [3]. Наличие проблемы утилизации HCl обусловлено тем, что его востребованность в качестве исходного реагента много меньше объемов его производства. В настоящее время наиболее перспективным направлением утилизации является производство хлора электролизом соляной кислоты или газофазным каталитическим окислением HCl [4]. Однако его развитие сдерживается малой рентабельностью, связанной с высокой энергоемкостью и/или сложностью технологического цикла [5, 6].

Известно, что современная химическая промышленность проявляет большой интерес к плазменным процессам переработки веществ. Идея таких процессов заключается в использовании газоразрядной плазмы, обеспечивающей неравновесную – под действием процессов электронного удара – активацию химических превращений исходного вещества. Достигаемые при этом высокие степени диссоциации реагентов в зоне плазмы и многоканальность плазмохимических процессов позволяют достигать высоких степеней конверсии при относительно малых энерговкладах [7, 8]. Ранее в наших работах [9, 10] было показано, что эффективность плазменной конверсии HCl в Cl₂ без использования дополнительных реагентов ограничивается низкими степенями диссоциации хлористого водорода и высокими скоростями разложения целевого продукта. Причиной обоих эффектов являются атомномолекулярные реакции, вносящие заметный вклад в формирование стационарных концентраций нейтральных частиц [11, 12]. Так как константы скоростей таких реакций экспоненциально зависят от температуры газа [13], данный параметр может представлять дополнительный инструмент регулирования состава плазмы.

Целью данной работы являлось теоретическое (модельное) исследование влияния температуры газа на стационарный состав плазмы и кинетику плазмохимических процессов в хлористом водороде.

МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Для определения взаимосвязей между входными параметрами процесса и концентрациями частиц в зоне плазмы использовалась глобальная (0-мерная) кинетическая модель для условий реактора идеального смешения цилиндрической геометрии [9, 10]. Набор процессов, включенных в модель, представлен в табл. 1.Константы скоростей реакций R1-R3 оценивались с использованием максвэлловского приближения для функции распределения электронов по энергиям. Соответствующие сечения брали из работ [14, 15]. Константы скоростей для R4-R10 и их зависимости от температуры газа доступны по справочным данным [13]. Константы скоростей для R11 и R12 определялись по методике, изложенной в работах [10-13]. В расчетах использовались значения вероятностей рекомбинации $\gamma_{Cl} \sim 8 \cdot 10^{-4}$ и $\gamma_{H} \sim 4 \cdot 10^{-4}$, измеренные на поверхности кварца при 300 К [16, 17]. Допущение о независимости k_{11} и k_{12} от температуры газа основано на формальной компенсации противоположных изменений скорости теплового движения частиц и вероятности рекомбинации (за счет изменения температуры стенки реактора).

В качестве входных параметров модели выступали температура электронов (T_e), концентрация электронов (n_e), давление газа (p) и его температура (T_{gas}). Величины T_e и n_e принималась постоянными и равными 3 эВ и 10¹⁰ см⁻³, соответственно. Это типичные значения для стационарных газовых разрядов, возбуждаемых как при атмосферном ($p \sim 10^5$ Па), так и при пониженных $(p \sim 10$ Па) давлениях [18]. Температура газа варьировалась в качестве свободного параметра в диапазоне 300–900 К. Фактически, это соответствует наличию независимого источника регулирования температуры газа перед входом в плазмохимический реактор. Выходными параметрами модели являлись стационарные концентрации нейтральных частиц в зоне плазмы (*n*) и их мольные доли *n*/*N*, где $N=p/k_{g}T_{gas}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчеты показали, что основные отличия состава плазмы HCl для областей низких и высоких давлений заключаются в степенях диссоциации исходных молекул (~2% при $p = 10^5$ Па и ~50% при p = 10 Па, $n_e = 10^{10}$ см⁻³ и $T_{gas} = 300$ K) и соотношениях между концентрациями атомарных и молекулярных продуктов плазмохимических реакций (рис. 1).



Рис. 1. Стационарные мольные доли нейтральных частиц в плазме HCl при $p = 10^5$ Па (а) и 10 Па (б) при $T_{gas} = 300$ К. Черные колонки соответствуют $n_e = 10^9$ см⁻³, серые - $n_e = 10^{12}$ см⁻³ Fig. 1. Steady-state mole fractions of neutral species in HCl plasma at $p = 10^5$ Pa (a) and 10 Pa (б) at $T_{gas} = 300$ K. Black columns correspond to $n_e = 10^9$ сm⁻³ while gray columns are for $n_e = 10^{12}$ cm⁻³

Снижение степени диссоциации HCl, а также параметров $n_{Cl'}/n_{Cl_2}$ и $n_{H'}/n_{H_2}$ с ростом давления газа обусловлены увеличением частот объемных атомно-молекулярных (R4–R7) и рекомби-

национных (R8–R10) процессов в условиях $k_{11,12}\approx$ const.Соответственно, при $p \sim 500$ Па происходит смена доминирующего механизма рекомбинации атомов с гетерогенного на объемный (рис. 2). Из рис. 2 можно видеть также, что общей чертой систем высокого и низкого давления является существенный вклад R4–R7 в формирование стационарных концентраций нейтральных частиц. В частности, выполнение условия $R_7 >> R_4$ (в силу $k_7 >> k_4$, см. табл. 1) обеспечивает $n_{Cl} > n_H$ и $n_{Cl_2} < n_{H_2}$.

Таблица

Набор процессов для моделирования кинетики нейтральных невозбужденных частиц в плазме HCl *Table*. Reaction set for the modeling of neutral groundstate species kinetics in HCl plasma

	· · · · ·		-			
Мо	Процесс	Константа скорости				
JN⊵	процесс	300 K	500 k	С 700 К	900 K	
1	$HCl+e \rightarrow H+Cl+e$		1,20	(-9)		
2	$H_2+e \rightarrow H+H+e$		5,0(-	-10)		
3	$Cl_2+e \rightarrow Cl+Cl+e$		4,80	(-9)		
4	$HCl+Cl\rightarrow Cl_2+H$	1,7(-44)	1,0(-30)	8,1(-25)	1,5(-21)	
5	$HCl+H\rightarrow Cl+H_2$	3,9(-14)	4,3(-13)	1,4(-12)	3,0(-12)	
6	$H_2+Cl \rightarrow HCl+H$	1,5(-14)	5,9(-13)	2,9(-12)	6,9(-12)	
7	$Cl_2+H\rightarrow HCl+Cl$	2,0(-11)	3,5(-11)	4,3(-11)	4,9(-11)	
8	$Cl+Cl+M\rightarrow Cl_2+M$	5,2(-32) 1,8(-32) 1,2(-32) 1,0(-32)				
9	$H+H+M \rightarrow H_2+M$	6,0(-33) 3,6(-33) 2,6(-33) 2,0(-33)				
10	$H{+}Cl{+}M{\rightarrow}HCl{+}M$	2,9(-32)	1,1(-32)	7,3(-33)	6,0(-33)	
11	$Cl \rightarrow Cl(s)+Cl \rightarrow$	11				
	\rightarrow Cl ₂ +H \rightarrow HCl					
12	$H \rightarrow H(s) + H \rightarrow$	8				
	\rightarrow H ₂ +Cl \rightarrow HCl					

Примечания: 1) Размерность констант скоростей R4–R7 см³/с, R8–R10 см⁶/с, R11–R12 с⁻¹; 2) Число в скобках соответствует показателю степени при десятичном основании, например $1(-10) = 1 \cdot 10^{-10}$; 3) Символ «М» в реакциях R8–R10 означает любую третью частицу

Notes: 1) The rate coefficients for R4–R7 are in cm³/, R8– R10 are in cm⁶/s, R11–R12 are in s⁻¹; 2) The number in brackets corresponds to the power index at the decimal base, for example $1(-10) = 1 \cdot 10^{-10}$; 3) The "M" symbol in R8–R10 means any third particle

Увеличение T_{gas} в диапазоне 300–900 К при n_e = const в обеих системах приводит к эквивалентному (в ~3 раза) снижению начальной концентрации молекул HCl, скорости их диссоциации по механизму R1 (рис. 2) и стационарной концентрации в плазме (рис. 3). Качественно аналогично изменяются и концентрации молекулярных продуктов плазмохимических реакций – H₂ и Cl₂, однако абсолютная величина этих изменений значительно более существенна (в 5,4 раза для H₂ и в 7,4 раза для Cl₂ при p = 10 Па, в 9,6 раза для H₂ и в 30 раз для Cl₂ при $p = 10^5$ Па). Причиной таких изменений n_{H_2} служит увеличение константы скорости и частоты гибели молекул водорода по механизму R₆ ($k_6 n_{Cl} = 19-2590 \text{ c}^{-1}$ при p = 10 Па и 2,3·10²-2,4·10⁵ c⁻¹ при $p = 10^5$ Па) на фоне более слабого роста суммарной скорости образования H₂ R₅ + R₉ + R₁₂ ≈ R₅. Отметим, что реакция R5 не компенсирует эффекта R6 из-за менее выраженной температурной зависимости k_5 (табл. 1). Резкое падение n_{Cl_2} обеспечивается снижением суммарной скорости образования этих частиц (R₈ + R₁₁ ≈ R₁₁ при p = 10 Па или ≈ R₈ при $p = 10^5$ Па) и увеличением частоты их гибели по реакции R7 ($k_7n_H = 5,3\cdot10^3-1,0\cdot10^4$ с⁻¹ при p = 10 Па и 1,3·10³-1,2·10⁴ с⁻¹ при $p = 10^5$ Па), которая доминирует над R3 во всем исследованном диапазоне давлений.



Рис. 2. Кинетика нейтральных частиц в плазме HCl при $n_e = 10^{10}$ см⁻³.Сплошные линии для $p = 10^5$ Па, пунктир для p = 10 Па. Метки на кривых отвечают номерам процессов в таблице

Fig. 2. Kinetics of neutral species in HCl plasma at $n_e = 10^{10}$ cm⁻³. Solid curves are for $p = 10^5$ Pa while the dashed curves are for p = 10 Pa. The labels on the curves correspond to the process number in table

Основное отличие областей низких и высоких давлений заключается в различном поведении концентраций атомов хлора и водорода. Из рис. 2 можно видеть, что при p = 10 Па баланс скоростей процессов образования и гибели атомов хлора и водорода определяется условиями $R_1 + R_5 + R_7 \approx R_6 + R_{11}$ и $R_1 + R_6 \approx R_5 + R_7$ соответственно. Снижение величин n_{Cl} (в ~3,5 раза) и n_H (в ~1,5 раза) с ростом T_{gas} здесь обеспечивается увели-

чением частот гибели атомов по R6 ($k_6 n_{H2} = 7,6 -647 \text{ c}^{-1}$) и R5 (k₆ n_{HCl} = 44,5-1290 c⁻¹) при более медленном росте скоростей их образования в силу снижения концентраций молекулярных компонент плазмы. Меньший диапазон изменения n_{H2} связан с более высокой температурной чувствительностью k_6 по сравнению с k_5 . В результате, близкие относительные изменения эффективной скорости образования и частоты гибели атомов водорода в области $T_{gas} = 300-600$ К выражаются в $n_H \approx \text{const.}$ В области высоких давлений, при p ==10⁵ Па, набор реакций, определяющих баланс скоростей процессов образования и гибели атомов водорода, остается неизменным. Более высокий (по сравнению с областью низких давлений) вклад R6 в суммарную скорость генерации атомов водорода обеспечивает более интенсивный рост R₁ + R₆ относительно $k_5 n_{HCl}$ и, как следствие, монотонное увеличение n_H (рис. 3). Аналогичное поведение концентрации атомов хлора является результатом резкого снижения эффективности их гибели по R8 $(k_8 n_M = 1, 3.10^{-12} - 8, 0.10^{-14} \text{ см}^3/\text{с при } T_{gas} = 300 - 900 \text{ K})$ при R₈≈ R₆>> R₁₁.



Рис. 3. Относительные концентрации частиц (n/n_{300} , где n_{300} – концентрация при $T_{gas} = 300$ K) в зависимости от температуры газа. Сплошные линии для $p = 10^5$ Па, пунктир для p = 10 Па

Fig. 3. Relative densities of species (n/n_{300}) , where n_{300} is the density at $T_{gas} = 300$ K) as functions of gas temperature. Solid curves are for $p = 10^5$ Pa while dashed curves are for p = 10 Pa

В заключение отметим, что варьирование T_{gas} в диапазоне 300–900 К не приводит к заметным изменениям степени диссоциации молекул HCl. Таким образом, основной эффект температуры газа заключается в перераспределении хлора и

водорода между атомарными и молекулярными продуктами плазмохимических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

- Экология. Под ред. Цветковой Л.И. М.: Изд-во АСВ; СПб.: Химиздат 1999. 488 с; Ecology. Ed. byTsvetkova L.I. SPb.: Izdatelstvo ACB. Khimizdat. 1999. 488 p. (in Russian).
- Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. 3-е изд., перераб. М.: Химия. 1981. 234 с:

Lebedev N.N. Chemistry and technology of basic organic and petrochemical synthesis. M.: Khimiya. 1981. 234 p. (in Russian).

- Промышленные хлорорганические продукты. Под ред. ОшинаЛ.А. М.: Химия. 1978. 656 с; Industrial Chlorine-organic products. Ed. by Oshin L.A. M.: Khimiya. 1978. 656 p. (in Russian).
- Левинский М. И., Мазанко А. Ф., Новиков И. Н. Хлористый водород и соляная кислота. М.: Химия. 1985. 160 с; Levinsky M.I., Mazanko A.F., Novikov I.N. Hydrogen chloride and hydrogen chloride acid. М.: Khimiya, 1985. 160 p. (in Russian).
- Обзор рынка хлора в СНГ и прогноз его развития в условиях финансового кризиса. М.: «Исследовательская группа ИнфоМайн», 2009. 98 с;

An overview of chlorine market in CIS and the prediction for its development under the conditions of financial crisis. M.: Izdatelstvo "Issledovatelskaya gruppa InfoMain". 2009. 98 p. (in Russian).

- Якименко Л.М. Электрохимические процессы в химической промышленности: Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей. М.: Химия. 1981. 323 с;
 Yakimenko L.M. Electro-chemical processes in chemical industry: The production of hydrogen, oxygen, chlorine and alkalis. M.: Khimiya, 1981. 323 p. (in Russian).
- Низкотемпературная плазма. Т.4. Плазмохимическаятехнология. Под ред. Пархоменко В.Д., Третьякова Ю.Д. Новосибирск: Наука. Сиб. Отделение. 1991. 392с.; Low temperature plasma. V. 4. Plasma chemical technology. Ed. by Parkhomenko V.D., Tret'yakov Yu.D. Novosibirsk: Nauka. Sib. otd., 1991. 392 p. (in Russian).
- БугаенкоЛ.Т., КузьминМ.Г., ПолакЛ.С. Химия высоких энергий. М.: Химия. 1988. 368 с;
 Bugaenko L.T., Kuz'min M.G., Polak L.S. High energy chemistry. M.: Khimiya. 1988. 368 p. (in Russian).
- Ефремов А.М., Титова Е.С. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева) 2014. Т. LVIII. №2. С. 1-6; Efremov А.М., Titova E.S. // Ross. Khim. Zhurn. 2014. V. LVIII. N 2. P. 1-6. (in Russian).
- Ефремов А.М., Титова Е.С. // Матер. IX Междунар. науч.-практ. конф. «Пожарная и аварийная безопасность». Иваново. 20-21 ноября 2014. С. 217-221;
 Efremov A.M., Titova E.S. // Proceedings of IX international scientific-practical conference "Fire and emergency safety". Ivanovo. 20-21.11.2014. P. 217-221. (in Russian).
- Ефремов А.М., Юдина А.В., Светцов В.И. // Теплофизика высоких температур. 2012. Т. 50. № 1. С. 33-38;
 Efremov А.М. Yudina А.V., Svettsov V.I. // Teplofizika Vysokikh Temperatur. 2012. V. 50. N 1. P. 33-38 (in Russian).
- ЕфремовА.М., Светцов В.И., Юдина А.В., Лемехов С.С. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 36-39;

Efremov A.M., Svettsov V.I., Yudina A.V., Lemehov S.S. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 1. P. 36-39. (in Russian).

- 13. http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp
- Morgan W. L. // Plasma Chem. Plasma Proc. 1992. V.12. P. 449-469.
- Efremov A. M., Svetsov V. I., Balashov D. I. // Contrib. PlasmaPhys. 1999. V.39. P. 247-250.
- Kota G. P., Coburn J. W., Graves D. B. // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. V.16. P. 270-277.
- Wood B. J., Wise H. // J. Phys. Chem. 1961. V. 65. P. 110-118.
- Lieberman M. A., Lichtenberg A. J. Principles of plasma discharges and materials processing. JohnWiley&SonsInc., NewYork, 1994. 450 p.

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

УДК 661.143+546.65

А.Г. Чередниченко

СПОСОБ ОЧИСТКИ РАЗНОЛИГАНДНЫХ КООРДИНАЦИОНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ЕВРОПИЯ НА ОСНОВЕ 1,10-ФЕНАНТРОЛИНА ДЛЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ В ОСИД-ТЕХНОЛОГИИ

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева) E-mail: sorbotek@yandex.ru

Проведены исследования реакции синтеза координационных соединений европия на основе 1,10-фенантролина для использования в ОСИД-технологии. Предложен метод очистки синтезированных веществ путем их термической обработки в вакууме.

Ключевые слова: координационные соединения европия, очистка органических соединений

ВВЕДЕНИЕ

Координационные соединения P3M с органическими лигандами имеют важное практическое значение [1]. В этом плане комплексы европия с 1,10-фенантролином и ароматическими β-дикетонами занимают особое место. Узкополосная эмиссия в красной области спектра с очень высокой интенсивностью, химическая и термическая стабильность, различные механизмы процессов возбуждения делают органические координационные соединения европия (III) наиболее востребованными материалами для изготовления люминесцентных меток, электролюминесцентных структур, различных оптических и технических устройств [2].

В настоящее время существует несколько методов синтеза разнолигандных координационных соединений европия (III) [3-4]. Среди них наиболее известным является взаимодействие растворов солей европия (III) с 1,10-фенантролином и ароматическими β-дикетонами в присутствии органического или неорганического основания [3]. Реакцию обычно проводят в спиртовой или водно-спиртовой среде. В результате технический целевой продукт получается с высоким выходом, но требует дополнительной очистки, т.к.

загрязнен исходными веществами и значительным количеством побочных соединений. Действительно, в случае использования гексагидрата хлорида европия (III) и гидроксида натрия в качестве неорганического основания, на одну молекулу образующегося координационного соединения приходится три молекулы хлористого натрия. Кроме того, из-за неполной конверсии исходного сырья конечный продукт содержит исходные органические лиганды. Обычно для очистки от органических и неорганических примесей используют промывки осадка люминофора различными растворителями, перекристаллизацию, осаждение и сублимационную очистку в вакууме [5]. Выбор методики синтеза и очистки осуществляется в зависимости от варианта дальнейшего использования координационного соединения и требований, предъявляемых к нему. Для технологии изготовления органических светоизлучающих устройств (OLED) рекомендуемая чистота исходного эмиссионного материала должна быть не ниже 99,90 мас.%. При этом важным вопросом может являться состав примесей. Поэтому для достижения необходимых показателей качества синтезированный материал после перекристаллизации подвергается финишной сублимационной очистке в вакууме. В результате реализации такого подхода технологический выход конечного продукта для координационных соединений РЗМ обычно составляет 10-20 %.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В процессе разработки технологии синтеза (1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетоната) европия (III) и (1,10-фенантролин)-три-(теноилтрифторацетоната) европия (III) для производства органических электролюминесцентных устройств нами был проведен анализ образцов целевых продуктов на различных технологических стадиях методом масс-спектрометриии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Анализ проводился на приборе «NexION 300D ICP-MS» фирмы «Perkin Elmer instruments» с системой микроволнового вскрытия пробы «Berghof Microwave Digestion System speedwave four» фирмы «Berghof».

В результате было показано, что существует несколько групп основных примесей, определяющих качественный уровень синтезированного люминофора. К ним относятся некоторые металлы I и II групп периодической системы, сопутствующие европию - лантаниды, железо и мышьяк. При этом после стадии перекристаллизации основной примесью является именно мышьяк, и его содержание превышает суммарное содержание всех остальных примесей. В результате проведенного анализа было установлено, что мышьяк попадает в конечный продукт из 1,10фенантролина, при синтезе которого в качестве катализатора используются различные соединения этого химического элемента. В то же время было отмечено, что в ходе процесса сушки синтезированных люминофоров после проведенных перекристаллизаций, содержание мышьяка в образцах заметно уменьшается. Нами было проведено исследование влияния процесса нагрева на содержание примесей в образцах (1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетоната) европия (III) и (1,10фенантролин)-три-(теноилтрифторацетоната) европия (III). Для этого в открытые стеклянные пробирки помещали около 1 г образца исследуемого координационного соединения. Пробирку с содержимым помещали в вакуумный сушильный шкаф «ШСВ-65/3,5Г9», снабженный терморегулятором и вакууметром. После откачки системы включали нагрев шкафа и выдерживали образец материала в определенных условиях в течение заданного времени. Затем нагрев отключали и извлекали из сушильного шкафа пробирку с образцом материала. Пробу образца анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS). Полученные результаты представлены в табл. 1 и 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенный анализ результатов испытаний показал, что для предварительно высушенного после перекристаллизации образца (1,10-фенантролин)-три-(бензоилфенилацетоната) европия (III) его нагрев в течение 24 ч при температуре 70 °С и остаточном давлении 40 мм.рт.ст. в вакуумном сушильном шкафу (табл. 1, опыт А) приводит к снижению содержания соединений мышьяка в 4-5 раз. Аналогичный результат (табл. 2, опыт А) был отмечен при исследовании образцов (1,10-фенантролин)-три-(теноилтрифторацетоната) европия (III). Увеличение температуры до 120 °С приводит к уменьшению содержания аналогичных примесей в 6-7 раз за 5 ч (табл. 1 и 2, опыт В).

Таблица 1

Результаты анализа (1,10-фенантролин)-три-(бензо-
илфенилацетоната) европия (III) методом ICP-MS
Table 1. The results of ICP-MS analysis of (1,10-phe-
nanthroline)-tris-(benzoylphenyl acetonate) euro-
nium (III)

Элексит	Содержание элемента, мас. %			
Элемент	в исходном	опыт А	опыт В	
Li	3,55E-05	3,77E-05	8,61E-06	
Na	8,15E-04	9,17 E-04	5,67 E-04	
Al	2,81E-03	2,90E-03	2,99E-03	
K	1,12E-07	1,20E-07	1,25E-07	
Fe	2,15E-06	3,32E-06	3,52E-06	
Zn	1,00E-07	1,05E-07	1,08E-07	
As	7,99E-02	2,18E-02	1,16E-02	
Se	1,10E-07	1,15E-07	1,19E-07	
Y	6,16 E-05	6,55 E-05	6,62 E-05	
La	4,17E-05	4,55E-05	4,61E-05	
Ce	1,14 E-03	1,33 E-03	1,45E-03	
Pr	2,87E-06	2,99E-06	3,22E-06	
Nd	1,61E-06	1,77E-06	1,81E-06	
Sm	4,51E-04	4,65E-04	4,72E-04	
Eu	Базовый элемент			
Gd	2,81E-04	2,96E-04	3,11E-04	
Tb	1,07E-04	1,27E-04	1,31E-04	
Dy	1,01E-05	1,12E-05	1,18E-05	
Ho	1,70E-05	2,30E-05	2,45E-05	
Er	1,77E-04	1,91E-04	2,17E-04	
Tm	1,54E-03	1,77E-03	1,84E-03	
Yb	1,10E-07	1,19E-07	1,26E-07	
Lu	8,44E-07	8,65E-07	8,77E-07	
Та	2,28 E-07	2,35 E-07	2,36 E-07	
С, мас.%	99,912	99,970	99,980	

Таблица 2

Результаты анализа (1,10-фенантролин)-три-(теноилтрифторацетоната) европия (III) методом ICP-MS *Table 2.* The results of ICP-MS analysis of (1,10-

phenanthroline)-tris-(thenoyltrifluoro acetonate) eu	iro-
pium (III)	

Элемент	Содержание элемента, мас. %		
	в исходном	опыт А	опыт В
Li	1,22E-05	1,41E-05	1,49E-05
Na	7,08 E-04	7,33 E-04	7,58 E-04
Al	4,31E-03	4,55E-03	4,58E-03
K	5,15E-07	5,88E-07	5,95E-07
Fe	5,53E-07	5,61E-07	5,81E-07
Zn	1,12E-07	1,28E-07	1,35E-07
As	8,05E-02	1,50E-02	1,18E-02
Se	1,50E-07	1,76E-07	1,89E-07
Y	8,55 E-05	8,77 E-05	8,87E-05
La	1,51E-06	1,78E-06	1,85E-06
Ce	2,60E-07	2,82E-07	2,94E-07
Pr	3,88E-06	3,99E-06	4,21E-06
Nd	1,12E-06	1,44E-06	1,51E-06
Sm	5,77E-04	6,10E-04	6,13E-04
Eu	Базовый элемент		
Gd	3,18E-04	3,43E-04	3,78E-04
Tb	1,14E-04	1,37E-04	1,51E-04
Dy	1,10E-07	1,33E-07	1,41E-07
Но	2,05E-05	2,22E-05	2,31E-05
Er	4,12E-04	4,23E-04	4,44E-04
Tm	1,60E-03	1,88E-03	1,96E-03
Yb	1,12E-05	1,27E-05	1,32E-05
Lu	6,35E-07	6,62E-07	6,88E-07
Та	2,11E-07	2,45E-07	2,54E-07
С, мас.%	99,911	99,976	99,979

Кафедра химии и технологии кристаллов

Общее содержание неорганических примесей в анализируемых электролюминесцентных материалах после термообработки составило не более 0,045 % вес. Таким образом, даже без предварительной сублимационной очистки 1,10-фенантролина, введение в технологический процесс после перекристаллизации стадии термообработки синтезированного люминофора приводит к получению кондиционного продукта с содержанием основного вещества не менее 99,95 % вес. и позволяет отказаться от финишной операции сублимационной очистки.

Для подтверждения кондиционных свойств синтезированных и очищенных образцов (1,10фенантролин)-три-(бензоилфенилацетоната) европия (III) и (1,10-фенантролин)-три-(теноилтрифторацетоната) европия (III) нами были методом вакуумного термического напыления изготовлены тестовые электролюминесцентные структуры. Анализ их работы показал, что синтезированные образцы электролюминесцентных материалов полностью удовлетворяют требованиям OLEDтехнологии.

ЛИТЕРАТУРА

- Бочкарев М.Н., Витухновский А.Г., Каткова М.А. Органические светоизлучающие диоды (OLED). Н.Новгород: Деком. 2011. 359 с.;
 Bochkarev M.N., Vitukhnovskiy A.G., Katkova M.A. Organic light- -emitting diodes (OLED). N.Novgorod: Dekom. 2011. 359 p. (in Russia).
- 2. So F. Organic electronics. Materials. Processing. Devices and Application. New York: CRC Press. 2010. 568 p.;
- 3. **Mullen K., Scherf U.** Organic Light-Emitting Devices. Wiley –VCH. 2006. 472 p.
- 4. **Binnemans K.** Rare-earth beta-diketonates // Handbook on the physics and chemistry of rare-earth. 2005. V. 35. Ch. 225. P.107-272.
- Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. М.: Химия. 1984. 592 с.;
 Stepanov B.I. Introduction to chemistry and technology of organic dyes. М.: Khimiya. 1984. 592 р.

Н.Ф. Косенко, Ю.В. Пимков, Н.В. Филатова

СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МУЛЛИТООБРАЗУЮЩЕЙ СУСПЕНЗИИ

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

Предложена муллитообразующая суспензия, при термической обработке которой можно получить муллит $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$. Подобран оптимальный диапазон pH для синтеза: 5,5-7,3. Установлена негативная роль ионов натрия, связывающих оксиды алюминия и кремния в щелочные алюмосиликаты, что указывает на необходимость отделения ионов Na⁺. Процесс муллитообразования в продукте совместного осаждения смещается в сторону более низких температур (на 250-280 °C) по сравнению со смесью $Al(OH)_3$ и H_2SiO_3 .

Ключевые слова: муллит, муллитообразование, совместное осаждение, суспензия, механоактивация

Муллит 3Al₂O₃·2SiO₂ является одним из важнейших высокотемпературных и химически стойких веществ, для которого характерны малое термическое расширение, устойчивость к термоударам и к ползучести вплоть до состояния предплавления. На основе этого силиката алюминия разработаны и успешно применяются разнообразные огнеупорные и керамические материалы и изделия [1-4]. Основной трудностью получения однофазного муллита является высокая энергоемкость процесса [5].

Предложено использование золь-гель метода [6-9] и совместного осаждения [10-13] для получения муллитовых прекурсоров. При дальнейшем прокаливании гели или криптокристаллические осадки, имеющие высокую дисперсность и реакционную способность, формируют однофазный муллит или волокна.

В связи с этим нами была поставлена задача: методом совместного осаждения синтезировать муллитообразующую суспензию(MOC), состоящую из гидратных форм оксидов алюминия и кремния($Al_2O_3 \cdot xH_2Ou \ SiO_2 \cdot yH_2O$), и изучить ее свойства.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления МОС использовали хорошо растворимые алюмо- и кремнийсодержащие соли в виде0,1 М растворов, которые смешивали в такой пропорции, чтобы обеспечить соотношение Al₂O₃:SiO₂=3:2, характерное для муллита.

В работе использовали: кристаллогидрат метасиликата натрия Na₂SiO₃·5H₂O («ч.д.а.»); хлорид AlCl₃·6H₂O («ч.д.а.»). Величину pH регулировали с помощью растворов NaOHи HCl.

Для отделения ионов Na⁺и Cl⁻смеси после совместного осаждения подвергали центрифугированию на центрифуге модели 80-2S (Shanghai Medical Instr.).Для проверки остаточного содержания ионов Na⁺ и Cl⁻после промывки использовали атомно-адсорбционный спектрометр марки AAS"Catyph".

Рентгенофазовый анализ материалов выполняли на дифрактометре ДРОН-2с использованием СиК α -излучения (λ =0,154051 нм). Идентификацию соединений осуществляли с помощью базы данных ASTM-JCPDS.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для выявления величины pH, которому соответствует максимальное связывание оксидов алюминия и кремния в муллит, было изучено совместное осаждение в широком диапазоне pH, поскольку гидратные формы оксида алюминия осаждаются в щелочной области, тогда как аналогичные формы SiO₂выделяются при подкислении раствора.

Детальный анализ дифрактограмм (рис. 1), полученных для микрогетерогенных суспензий, сформированных при различных величинах pH, показал, что основным соединением в условиях pH < 7, является муллит (рис. 1, *a*). Однако содержание кристаллической фазы невелико.

В щелочной среде в присутствии ионов натрия основная часть оксидов алюминия и кремния связываются в щелочные алюмосиликаты: кристобалитоподобный Na-алюмосиликат, нефелин, жадеит (рис. 1, ε). Это крайне нежелательно: связанные Al₂O₃ и SiO₂ способны образовывать муллит при более высоких температурах после разложения щелочных соединений; ионы Na⁺ оказываются зафиксированными в кристаллической структуре обожженного продукта, что приводит к его пониженной огнеупорности. Поэтому посторонние ионы следует отделять фильтрованием или центрифугированием.





- Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the mullite-forming suspensions (ratio of Al₂O₃:SiO₂= 3:2) obtained under pH: a - 3.1; $\delta - 6.1$; e - 10.0 – after annealing (1200 °C, 2 h):
- K corundum, Kp cristobalite, M mullite, Γ halite, Aлн–like to cristobalite Na-aluminosilicate, H nepheline, K jadeite

В области, близкой к нейтральной (5,5-7,3), одновременно выделяются гидратированные оксиды алюминия и кремния, образующие муллит после прокаливания (рис. 1, б). Выход муллита в



Рис. 2. Масса осадка (1) и выход муллита при последующей термообработке (2) в зависимости от pH суспензии Fig. 2. Sediment mass (1) and mullite yield after the thermal treatment (2) depending on suspension pH

этих условиях практически совпадает с массой образующегося осадка (рис. 2).

Для уменьшения содержания посторонних ионов в качестве осадителя в дальнейшем использовали 20 % раствор карбамида, который ранее был предложен как модификатор для растворов силиката натрия [14]:

 $CO(NH_2)_2 + 3H_2O = CO_2 + 2NH_4OH$ (при нагревании); 2AlCl₃+3CO(NH₂)₂+9H₂O=2Al(OH)₃+6NH₄Cl+3CO₂; CO₂ + Na₂SiO₃ + yH₂O = SiO₂·yH₂O + Na₂CO₃.

Величина pH после смешения составляла 6,7-6,8. Раствор нагревали до 80-90 °С для гидролиза карбамида, затем охлаждали и центрифугировали.

На рис. 3 сопоставлены величины выхода муллита из механически активированных смесей и из МОС, полученной с использованием карбамида.



Рис. 3. Выход муллита, полученногообжигом смеси Al(OH)₃ и $H_2SiO_3(1, 2)$ без механической обработки (1) и после механоактивации в планетарной мельнице (20 мин) (2), а также полученного из MOC (после центрифугирования; осадитель карбамид) Fig. 3. Mullite yield after the thermal treatment of the mixture Al(OH)₃ and $H_2SiO_3(1, 2)$ without mechanical treatment (1), after a mechanical activation in a planetary mill (20 min), as well as obtained from the mullite-forming suspension (after centrifugation; carbamide precipitator)

Процесс муллитообразования смещается в сторону более низких температур: на 250-280 °C по сравнению с неактивированной смесью $Al(OH)_3$ и H_2SiO_3 и на ~ 150 °C по сравнению с такой же смесью, подвергнутой механоактивации в планетарной мельнице (20 мин), что свидетельствует о высокой эффективности предложенного метода синтеза.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Sarkar S., Sen A., Datta P., Maitra S., Bandyopadhyay N. // Interceram. N 3. 2006. V. 55. P. 162-172.
- 2. Schneider H., Okada K., Pask J. Chichester. J. Wiley & Sons Ltd. 1994. 241 p.
- Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов. М.: Металлургия. 1985. 480 с.;
 Strelov К.К. The theoretical foundation of refractory materials. М.: Metallurgiya. 1985. 480 p. (in Russian).
- Химическая технология керамики / Под ред. И.Я. Гузмана. на. М.: ООО РИФ Стройматериалы. 2003. 496 с.; The ceramics chemical technology. / Ed by I.Ya. Guzman. M.: OOO RIF Stroiymaterialy. 2003. 496 p. (in Russian).
- Пимков Ю.В., Косенко Н.Ф. // Сб. науч. тр. SWorld. Матер. Междун. науч.-практ. конф. "Современные направления теорет. и прикладных исследований 2013". Одесса: КУПРИЕНКО. 2013. Т. 42. С. 52–55;

Pimkov Yu.V., Kosenko N.F. // Proceedings of Int. Sci.-Pract. Conf. "Modern direction of thepretical and practical

Кафедра технологии керамики и наноматериалов

studies 2013". Odessa: KUPRIENKO. 2013. V. 42. P. 52-55 (in Russian).

- Okada K., Yasohama S., Hayashi S. // J. Eur. Ceram. Soc. 1998. V. 18. N 13. P. 1879-1884.
- 7. Chandradass J., Balasubramanian M. // J. Mater. Process. Technol. 2006. V. 173. N 3. P. 275-280.
- 8. **Ribero D., Restrepo R., Paucar C.** // J. Mater. Process. Technol. 2009. V. 209. N 2. P. 986-990.
- Buljan V., Kosanović C., Kralj D. // J. Alloys Compd. 2011. V. 509. N 32. P. 8256-8261.
- Bagchi B., Das S., Bhattacharya A. // J. Am. Ceram. Soc. 2009. V. 92. N 3. P. 748-751.
- Garcia E., Osendi M.I., Miranzo P. // J. Eur. Ceram. Soc. 2011. V. 31. N 8. P. 1397-1403.
- 12. Степанова Е.В., Шарыгин Д.Е., Швалёв Ю.Б. // Изв. Томск. политех. ун-та. 2004. Т. 307. № 1. С. 99-101; Stepanove E.V., Sharygin D.E., Shvalyov Yu.B. // Izv. Tomskogo politekhnich. un-ta. 2004. V. 307. N 1. P. 99-101 (in Russian).
- Коробочкин В.В., Швалёв Ю.Б., Косинцев В.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2000. Т. 43. Вып. 3. С. 82-86; Когоbochkin V.V., Shvalyov Yu.B., Kosintsev V.I. // Izv.

Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2000. V. 43. N 3. P. 82-86 (in Russian).
14. Разговоров П.Б., Ситанов С.В. // Изв. вузов. Химия и

 газтоворов п.в., ситанов С.в. // Изв. вузов. химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 11. С. 88-93;
 Razgovorov P.B., Sitanov S.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 11. P. 88-93 (in Russian). T 58 (12)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2015

УДК 66.087.065.

В.Л. Котов, Н.Ю. Ковкова, А.К. Кривцов

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ МЯГКИХ ПРИПОЕВ ИЗ КИСЛЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ПЕНТАГИДРАТА ХЛОРИДА ОЛОВА (IV). СООБЩЕНИЕ 1. СПЛАВ ОЛОВО-ИНДИЙ

(Ивановский государственный химико-технологический университет) E-mail ket712@isuct.ru

Температурно-кинетическим методом определен характер поляризации при электроосаждении сплава Sn-In из кислого цитратного электролита на основе солей Sn⁴⁺. Предложен механизм совместного разряда ионов сплавообразующих металлов.

Ключевые слова: олово, индий, сплав, электроосаждение

В электротехнической и радиотехнической промышленности широко используется контактно-реактивная пайка легкоплавкими припоями эвтектического состава на основе олова с индием и кадмием. Существующие электролиты на основе солей Sn²⁺ имеют низкую устойчивость, даже при наличии в них специальных органических добавок [1]. Вместе с тем, в литературе имеются сведения об успешном соосаждении олова с индием из кислых и щелочных электролитов на основе солей Sn⁴⁺[2], устойчивость которых обеспечивается оксикислотами. Присутствие в электролите оксикислоты, например лимонной, повышает содержание электроотрицательного компонента сплава [3,4]. Для разработки стабильного, воспроизводимого и контролируемого технологического процесса получения припоев эвтектического состава из электролитов на основе солей Sn⁴⁺ необходима информация о механизме и кинетике совместного разряда ионов сплавообразующих металлов.

Осаждение сплава проводили электролизом постоянным и периодическим током, полученным из полупериода синусоиды путем выпрямления с отсечкой в стеклянной ванне объемом 200 см³ из электролита, приготовленного из химически чистых компонентов следующего состава г/л: SnCl₄·5H₂O 80-100; In₂ (SO₄)₃ 80-160; гидрат лимонной кислоты 200; pH 0-1. Катоды титановые или медные, аноды платиновые. Содержание индия в сплаве определяли фотоколориметрически, измеряя оптическую плотность раствора комплекса индия с ксиленоловым оранжевым [5] фотоэлектроколориметром КФК-2МП.

Измерение ЭДС элемента, составленного из исследуемого электрода и электрода сравнения, насыщенного каломельного полуэлемента, проводили цифровым вольтметром Щ301-1. Изменение потенциала при нестационарном электролизе наблюдали на осциллографе С1-19Б. Характер поляризации при разряде ионов сплавообразующих металлов определяли температурно-кинетическим методом [6,7]. Эффективную энергию активации рассчитывали не при постоянном перенапряжении (ф-ф_{равн.}), а при постоянной поляризации $\Delta \phi = (\phi - \phi)$ фстац.), что связано с невозможностью непосредственного измерения или расчета равновесных потенциалов металлов в сплавах различного состава. Парциальные токи разряда участников катодной реакции находились из парциальных поляризационных кривых, которые строились по данным химического анализа сплавов и измерений выхода по току.

При увеличении температуры электролита потенциал катода смещается в сторону положительных значений. При этом происходит перераспределение парциальных токов разряда участников катодной реакции за счет индия в пользу олова. Например, при температуре электролита 25 °C и плотности тока 3 А/дм² значения парциальных токов разряда индий- и оловосодержащих ионов близки, но при температуре 50 °C и той же плотности тока доля тока, идущая на разряд оловосодержащих ионов, почти в три раза больше доли тока, идущего на разряд индийсодержащих ионов. Т.к. выход по току процесса выделения сплава отличается от 100%, а визуально выделения водорода не наблюдается, следовательно, процесс сплавообразования сопровождается протеканием побочных процессов без выделения металла. Парциальные токи разряда этих процессов остаются практически неизменными. Обработка парциальных поляризационных кривых, в координатах lgj-1/Т при Δφ=const позволила построить изопотенциальные зависимости протекающих на катоде реакций, по которым были рассчитаны эффективные энергии активации соответствующих процессов. Они показали, что тормозящей стадией разряда оловосодержащих ионов является их диффузия из объема раствора в зону реакции. Восстановление индийсодержащих ионов сопровождается кинетическими ограничениями, связанными с наличием химической поляризации. Перелом на кривой $A_{a\phi\phi}=f(\Delta\phi)$ процесса, не сопровождающегося выделением металла, свидетельствует о смешанном характере поляризации этого процесса (рис. 1).



Рис. 1. Эффективные энергии активации процессов разряда ионов: $Sn^{4+}(1)$, $In^{3+}(2)$, процессов без выделения металла (3) Fig. 1. Effective activation energies of discharge processes of ions: $\operatorname{Sn}^{4+}(1)$, $\operatorname{In}^{3+}(2)$, processes without metal deposition (3)

Несмотря на то, что характер зависимости эффективной энергии активации от поляризации соответствует приводимой в литературе, необходимо отметить, что ее рассчитанные значения несколько выше литературных [6]. Повышение может быть обусловлено протеканием реакций восстановления ионов сплавообразующих металлов до промежуточных степеней окисления. Разряд ионов олова по данным [8] протекает в две стадии:

$$\operatorname{Sn}^{4+} + 2e \to \operatorname{Sn}^{2+} \quad \phi = 0,15 \text{ B} \qquad (1)$$

$$\operatorname{Sn}^{-1} + 2e \to \operatorname{Sn} \qquad \varphi = -0,14 \text{ B} \qquad (2)$$

А разряд ионов индия по данным [9] по схеме

$$\ln^{3+} + e \to \ln^{2+} \qquad \phi = -0.45B$$
 (3)

$$In^{2+} + e \to In^{+} \qquad \phi = -0.35B$$
 (4)

$$In^+ + e \rightarrow In \qquad \phi = -0.25B \qquad (5)$$

Появление ионов промежуточных степеней окисления должно изменять состав приэлектродного слоя, а значит изменять и значение потенциала катода. Эти изменения легко наблюдать при нестационарном электролизе, когда разряд ионов чередуется с бестоковыми промежутками, во время которых подача электронов от внешнего источника прекращается, и выведенная из равновесия система стремится возвратиться в исходное состояние.



Рис. 2. Осциллограммы изменения потенциала за период: а- $C[In_2(SO_4)_3]=166$ г/л, $J_{cp}=2$ A/дм², $\tau_{имп}=1/4$ T, 1- ноль отсчета, 2-0,1 В, 3- форма тока, 4- поляризация в момент включения тока, 5-поляризация через 5 мин после включения; 6- поляризация через 30 мин после включения;

б- С[In₂(SO₄)₃]=80 г/л, J_{ср.}=1 А/дм², т_{имп.}=1/4 Т, 5- поляризация через 5 с после включения, 6- поляризация через 10 с после включения, 7-поляризация через 15 с после включения Fig. 2. Waveform of changes the potential over the period:

a- C[In₂(SO₄)₃]=166 g/l, $J_{aver.}$ =1 A/dm², $\tau_{imp.}$ =1/4 T, 1-zero reference; 2-0.1V, 3-form of current, 4-polarizatiion at current turning on, 5-polarization through 5 min of current turning on, 6- polarization through 30 min of current turning on,

б- C[In₂(SO₄)₃]=80 g/l, J_{aver}=1 A/dm², τ_{imp} =1/4 T; 5- polarization through 5s of current turning on, 6- polarization through 10 s of current turning on, 7- polarization through 15 s of current turning on

В результате протекания реакций (1), (3), (4) в прикатодном слое электролита будут появляться ионы сплавообразующих металлов проме-

жуточных степеней окисления, часть из них будет восстанавливаться в сплав, а часть накапливаться в приэлектродном слое. Изменение состава приэлектродного слоя приводит к соответствующему изменению потенциала (рис. 2а) При средней плотности периодического тока 2 А/дм² в момент включения поляризующего тока наблюдаются повторяющие форму тока значительные колебания потенциала, достигающие 120 мВ. Далее в течение 1-5 мин амплитуда колебания уменьшается до установившегося значения. Такое изменение потенциала происходит в растворе электролита, содержащем 166 г/л сульфата индия. При изменении соотношения солей индия и олова в электролите, при котором потенциал катода определяется оловосодержащими ионами, характер изменения потенциала становится иным. В момент включения тока поляризация составляет не более 20 мВ, в течение 5 с быстро растет до 60-70 мВ и через 15 с достигает установившегося значения (рис. 2б). Различному характеру изменения потенциала соответствует различный состав приэлектроднго слоя. Если потенциал определяющими будут индийсодержащие ионы, в приэлектродном слое будут накапливаться ионы индия промежуточных степеней окисления. Если же потенциалопределяющими будут оловосодержащие ионы, в приэлектродном слое будут накапливаться ионы олова промежуточных степеней окисления.

О накоплении промежуточных продуктов свидетельствует и изменение потенциала в паузу между импульсами поляризующего тока. В этом случае потенциал не возвращается к стационарному значению, а остается в области отрицательных значений. Для спада его до стационарного значения требуется более длительный промежуток времени, на что указывают кривые выключения (рис. 3). После отключения тока потенциал довольно длительное время остается практически неизменным, на уровне, предшествующем выключению, а затем быстро падает до стационарного. Время задержки потенциала зависит от плотности тока, длительности импульса и формы тока. Например, при плотности тока 0,5 А/дм² и длительности импульса 0,002 с время спада составляет приблизительно 1 мин. При длительности импульса 0,005 с и той же плотности тока, время спада составляет 4 мин, а при плотности тока 2 А/дм² время спада составляет уже 7 мин. Горизонтальный участок на кривой выключения, вероятно, обусловлен накоплением в околокатодном пространстве ионов промежуточных степеней окисления, он будет тем значительнее, чем больше их концентрация. Ионы какого металла будут превалировать в околокатодном пространстве зависит от соотношения концентраций солей олова и индия в электролите. Например, при соотношении $[In^{3+}]/[Sn^{4+}]=1,2$ спад потенциала до стационарного происходит за 1 мин, а при соотношении [In³⁺]/[Sn⁴⁺]=0,6 за 11 мин. В первом случае преобладают, вероятно, ионы индия, а во втором – олова. Если принять меры к удалению из околокатодного пространства ионов промежуточных степеней окисления, то после их исчезновения потенциал быстро достигает стационарного значения. Это довольно легко достигается электролизом периодическим током с обратной составляющей или введением в электролит окислителя. В первом случае при средней плотности тока 2 А/дм², длительности прямого импульса 0,005 с и плотности тока обратного полупериода 2 А/дм² стационарный потенциал после выключения тока достигается менее чем за 2 мин. Во втором, при введении в электролит в момент отключения тока 2 мл/л перекиси водорода, стационарный потенциал устанавливается за 10-25 с.



Рис 3. Кривые выключения. С[In₂(SO₄)₃]=166 г/л; 1- J_{cp.}=0,5 A/дм², т_{имп.}=1/10 T, j_{oбp.}=0; 2- j_{cp.}=0,75 A/дм², т_{имп.}=1/4 T, j_{oбp.}=0,75 A/дм², 3- J_{cp.}=0,5 A/дм², т_{имп.}=1/4 T, j_{oбp.}=0, 4. j_{cp.}= =2 A/дм², т_{имп.}=1/4 T, j_{oбp.}=0 Fig. 3. Turning off curves. C[In₂(SO₄)₃]=166 g/l; 1- J_{aver.}=0,5 A/dm², τ_{imp}=1/10 T; J_{roy}=0, 2-J_{aver}=0.75 A/dm², τ_{imp}=1/4 T.

 $\begin{array}{l} A/dm^2, \tau_{imp.} = 1/10 \text{ T}; \ J_{rev.} = 0, \ 2 \cdot J_{aver.} = 0.75 \ A/dm^2, \ \tau_{imp.} = 1/4 \ T, \\ J_{rev.} = 0.75 \ A/dm^2, \ 3 \cdot J_{aver.} = 0, 5 \ A/dm^2, \ \tau_{imp.} = 1/4 \ T, \ J_{rev.} = 0, \\ 4 \cdot J_{aver.} = 2 \ A/dm^2, \ \tau_{imp.} = 1/4 \ T, \ J_{rev.} = 0, \end{array}$

Предложенный механизм сплавообразования подтверждается опытами по осаждению сплава на катод, вибрирующий с частотой 50 Гц. Вибрация катода приводит к увеличению содержания олова в сплаве на 8-10%, т.к. его выделение протекает с концентрационной поляризацией.

ЛИТЕРАТУРА

- Кривцов А.К., Хамаев В.А., Грязнова Г.И., Павельева Л.А., Карабинов Ю.В. А.С. №865997 СССР, Б.И.1981. № 35;
 - Kryvtsov A.K., Khamaev V.A., Gryaznova G.I., Pavelyeva L.A., Karabinov Yu.V. USSR inventor sertificate N 865997 1981. N 35 (in Russian).

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2015 том 58 вып. 12

 Перелыгин Ю.П. Электроосаждение индия и сплавов на его основе. Распределение тока между совместными реакциями восстановления ионов на катоде. Дис... д.т.н. М.: ПГТУ. 1996. 235 с.; Perelygin Yu.P. Plating indium and its alloys. Current dis-

tribution between joint recovery reactions of ions reduction at the cathode. Extended abstract of doctor dissertation on chemical sciences. M.: PSTU. 1996. 235 p. (in Russia).

- Котов В.Л., Грязнова Г.И., Чувиляева Т.В., Кривцов А.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1985. Т. 28. Вып. 9. С. 70-73; Котор V.L., Gryaznova G.I., Chuvilyaeva T.V., Kryvtsov A.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Teknol.
- 1985. V. 28. N 9. Р. 70-73 (in Russian).
 Белевский С.С. Индуцированное соосаждение нанокристаллических Со-W покрытий и их механические свойства. Автореферат дис... д.т.н. Кишинев: Инст. Прикл. Физики АН Молдовы. 2012. 35 с.;

Belevskiy S.S. Induced co-plating of nano-crystalline Co-W coatings and their mechanical properties. Extended abstract of candidate dissertation on chemical sciences. Chisinau: Inst. Prikl. Physicists Moldovy. 2012. 35 p. (in Russian).

Кафедра электротехники

- Пятницкий И.В., Пинаева С.Г. // Ж. анал. химии. 1973. Т. 28. № 4. С. 671;
 Pyatnitskiy I.V., Pinaeva S.G. // Zhurn. Anal. Khimii. 1973. V. 28. N 4. P. 671(in Russian).
- Горбачев С.В. // Тр. 4-го совещания по электрохимии. М.: АН СССР. 1959. С. 61; Gorbachev S.V. // Works of 4-th Conference on electrochemistry. M.: AN USSR. 1959. Р. 61 (in Russian).
- Воронова Т.А., Кривцов А.К. // Вопросы кинетики и катализа. Межвуз. сб. науч. трудов. Иваново. 1978. С. 25; Voronova T.A., Kryvtsov А.К. // Question of kinetics and catalysis; Interuniversity collection of scientific works. Ivanovo. 1978. P. 25 (in Russian).
- Лайнер В.И., Кудрявцев Н.Т. Основы гальваностегии. Часть І. М.: Гос. научно-технич. изд-во лит-ры по черной и цветной металлургии. 1953. 624 с.; Laiyner V.I., Kudryavtsev N.T. Bases of electroplating (I) M.: Gos. Nauchno-tekh. Iz-vo Literatury po chernoiy I tsvetnoiy metallurgii. 1953. 624 р. 35 (in Russia).
- 9. Latimer W.M. The oxidation States of the Elements and their Potentials in Aqueous Solutions.-2nd Edn. Prentice-Hall. Inc. New York.1952. 392 p.

УДК 669.715:541.127

Дж.Х. Джайлоев*, И.Н. Ганиев*, И.Т. Амонов, Х.Х. Азимов

АНОДНОЕ ПОВЕДЕНИЕ СПЛАВА AI+2,18%Fe, ЛЕГИРОВАННОГО КАЛЬЦИЕМ, В СРЕДЕ ЭЛЕКТРОЛИТА NaCl

(*Институт химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан, Таджикский технический университет им. М.С. Осими) e-mail: ganiev48@mail.ru

Приведены результаты исследования анодного поведения сплава Al+2,18%Fe, легированного 0,005 – 0,5 мас.% кальцием, в среде электролита NaCl.

Ключевые слова: сплав Al+2,18% Fe, кальций, потенциостатический метод, коррозия, анодное поведение, питтингообразование, среда NaCl

введение

Железо всегда присутствует в алюминии, т. к. является преобладающей примесью технического алюминия и основной примесью чистого алюминия. Оно попадает в алюминий при использовании стальной оснастки при плавке и литье, значительная часть из сырья для производства алюминия – глинозёма [1].

При изучении физико-химических свойств высокопрочных, высокопроводящих сплавов Al – Fe выявлено, что с ростом содержания железа по-

вышается вязкость расплавов, снижается теплопроводность, увеличивается электросопротивление, значительно повышается предел ползучести, тогда как предел усталости снижается благодаря присутствию фазы FeAl₃ [1].

Электродный потенциал меняется незначительно, поскольку потенциал фазы FeAl₃ равен - 0,4 - -0,5 B, а у алюминия – 0,8 B, разность потенциалов 0,4 B между алюминием (матрицей) и частицами фазы FeAl₃ снижает коррозионную стойкость сплавов. Влияние фазы FeAl₃ достаточно
велико, т. к несколько сотых долей % железа входят в состав твердого раствора, сегрегируя по границам зерен и субзерен, что может привести к межкристаллитной коррозии. Последующие добавки к сплавам Al – Fe образуют дисперсные частицы FeAl₃ и тем самым меняют характер коррозии от межкристаллитной до питтинговой [1].

В работах [2, 3] нами было показано влияние чистоты алюминия на его коррозионную стойкость. Так, сравнительное исследование коррозионной стойкости алюминия марок A6 (99,6%Al) и A995 (99,995%Al) показало, что скорость коррозии металла марки A6 составляет 8,04 г/м²·ч, а алюминия A995 -1,68 г/м²·ч в среде 3%-ного NaCl.

В связи с этим изучение сплавов системы Al – Fe представляет большой практический интерес, поскольку можно разработать на его основе новые сплавы, которые могут использоваться в качестве гальванического анода – протектора.

Известно, что низкосортный алюминий с повышенным содержанием железа практически не находит применения, за исключением использования для дегазации и раскисления стали. Цель наших исследований заключается в разработке сплавов на основе низкосортного алюминия с тем, чтобы превратить данный материал в сплав, который отличался бы особыми свойствами и мог применяться в промышленности. Для достижения поставленной цели в качестве объекта исследования был выбран сплав эвтектического состава Al+2.18%Fe. Последный подвергался легированию кальцием в количествах от 0.005 до 0.5 мас.%.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Сплавы, для коррозионно-электрохимических исследований, получали в шахтной печи сопротивления типа СШОЛ с использованием двойных алюминиевых лигатур с железом (2,18%) и кальцием (5%). Применение лигатур даёт возможность уменьшить угар легирующих металлов, а также получить сплавы исследуемых систем при более низких температурах. Из полученных сплавов отливали в графитовую изложницу стержни диаметром 8 мм и длиной 140 мм. Нерабочая часть образцов изолировалась смолой (смесь 50% канифоли и 50% парафина). Рабочей поверхностью служил торец электрода. Перед погружением образца в рабочий раствор его торцевую часть зачищали наждачной бумагой, полировали, обезжиривали, тщательно промывали спиртом и затем погружали в раствор электролита NaCl. Температура раствора в ячейке поддерживалась постоянная 20 °С с помощью термостата МLШ-8.

Для изучения электрохимических свойств тройных сплавов применяли потенциостатический метод исследования [4]. Электрохимические ис-

пытания образцов проводили в потенциодинамическом режиме на потенциостате ПИ-50-1.1 со скоростью развертки потенциала 2 мВ/с, в среде электролита NaCl различной концентрации. ГОСТ 908 - 85 «Металлы и сплавы. Определение показателей коррозии и коррозионной стойкости» рекомендует проводить определение коррозионной стойкости металлов в среде электролита 3%-ного NaCl. Для выяснения влияния хлорид-ионов на коррозионную стойкость сплавов исследования также проводились при 10 кратном (0,3% NaCl) и 100 кратном (0,03% NaCl) уменьшении концентрации коррозионно активного хлорида. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным – платиновый. В таблице и на рисунках (рис. 1-3) все значения потенциалов представлены относительно хлорсеребренного электрода (х.с.э.).

Образцы потенциодинамически поляризовали в положительном направлении от потенциала, установившегося при погружении, до резкого возрастания тока в результате питингообразования. Затем образцы поляризовали в обратном направлении до потенциала – 1500 мВ, в результате чего происходило подщелачивание приэлектродного слоя поверхности сплава. Наконец, образцы поляризовали вновь в положительном направлении и из анодных кривых определяли основные электрохимические параметры. Методики снятия поляризационных кривых сплавов в среде электролита NaCl подробно описаны в работах [5, 6]. В качестве примера на рис. 1 приведена полная поляризационная кривая для сплава Al+2,18% Fe, которая показывает последовательность снятия кривых. Анодные ветви подобных кривых для отдельных сред обобщены на рис. 3.









Рис. 2. Временная зависимость потенциала свободной коррозии (-E_{св.кор.}В) сплавов Al+2.18%Fe, содержащего кальций, мас.% : 0 (1), 0,005(2), 0,01(3), 0,05(4), 0,1(5), 0,5(6) в среде электролита: 0,03% (а); 0,3% (б) и 3% - ного (в) NaCl Fig. 2. Time dependence of free corrosion potential (-E_{св.кор.},V) of Al+2.18% Fe alloys containing calcium (wt.%): 0 (1), 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5), 0.5(6). The NaCl electrolyte concentrations are 0.03% (a), 0.3% (б) and 3%, respectively

Из рис. 1 по ходу прохождения полной поляризационной кривой определяли следующие электрохимические параметры: $E_{ct.}$ или $E_{cs.кop.}$ – стационарный потенциал или потенциал свободной коррозии; $E_{kop.}$ – потенциал коррозии; $E_{n.o.}$ – потенциал питтингобразоования; $E_{p.n.}$ – потенциал репассивации; $i_{kop.}$ – ток коррозии; K – скорость коррозии.



Рис. 3. Потенциодинамические анодные поляризационные кривые (2 мВ/с) сплава Al+2.18%Fe, содержащего кальций, мас.%: 0(1), 0.005(2), 0.01(3), 0.05(4), 0.1(5), 0.5(6) в среде электролита 3% (а) и 0.3% - ного (б) NaCl

Fig. 3. Potentiodynamic anodic polarization curves (2 mV / s) of Al +2.18% Fe alloy containing calcium (wt.%) 0 (1) 0.005 (2) 0.01 (3) 0.05 (4) 0.1 (5) 0.5 (6) in NaCl medium of 0.3% (a) and 3%

Основной показатель коррозионной устойчивости рассчитывался по формуле:

$$K = i_{\text{kop.}} \cdot \kappa$$
,

где к = 0,335 г/А·ч для алюминия с учетом таффелевской касательной вк = 0,12 В [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

На рис. 2 представлена временная зависимость потенциала свободной коррозии (стационарного потенциала) сплава Al+2,18%Fe, легированного кальцием в среде электролита NaCl разной концентрации. Результаты исследования свидетельствуют, что в первые минуты погружения сплава в раствор электролита NaCl происходит резкое смещение потенциала в положительную область. У сплавов с кальцием стабилизация потенциала коррозии наблюдается в течение 30-40 мин. Динамика изменения потенциала свободной коррозии в среде электролита NaCl разной концентрации похожа.

Исследования показывают, что добавки кальция в пределах 0,005-0,5 мас.% способствуют смещению потенциала свободной коррозии в положительную область во всех исследованных средах электролита NaCl. При этом потенциалы питингообразования и репассивации также смещаются в положительную область значений (таблица).

Скорость коррозии сплавов, содержащих 0,005-0,5% кальция, почти в 1,5 раза меньше, чем у исходного алюминиевого сплава Al+2,18%Fe (табл.). Добавки кальция к сплаву Al+2,18%Fe способствуют снижению скорости анодной коррозии, о чем свидетельствуют смещение анодных кривых легированных сплавов в более положительную область потенциалов (рис. 3). При этом по мере увеличения концентрации хлорид-ионов в электролите NaCl скорость коррозии сплавов увеличивается независимо от содержания легирующего компонента кальция, что сопровождается смещением в положительную область потенциалов коррозии, питингообразования и репассивации.

Как известно, алюминий в хлоридсодержащих средах подвергается в основном питтинговой коррозии. Процесс коррозии в питтингах может протекать через следующих стадии:

$$Al + 2Cl^{-} \leftrightarrow AlCl_{2}a_{d}c + 2e^{-}$$
(1)

$$AlCl_{2agc} \rightarrow AlCl_{2}^{+}$$
 (2)

$$AlCl_{2}^{+} + AlCl_{2}^{+} + Cl \leftrightarrow Al_{2}Cl_{3} + e^{-}$$
(3)

$$Al_{m/z} Cl^{m-n} + qH_2O \leftrightarrow m/zAl(OH)_{q/2} + nCl^2 + q/z \cdot H_z$$
 (4)

При активном растворении алюминия в питтинге могут образовываться различные комплексные соединения: Al_3Cl_8 , Al_2Cl_5 , $AlCl_{2,5}$, Al_2Cl_3 ³⁻. При этом активное растворение алюминия проходит во много стадий, но только при низкой концентрации Cl⁻ - ионов процесс ионизации является наиболее медленным. При повышении концентрации большее значение начинают играть процессы диффузии и полимеризации комплексных ионов.

По некоторым данным, концентрация хлорид-ионов оказывает вляние на инкубационный период питтинговой коррозии, по другим, в интервале концентраций от 0,003 до 0,1 моль/л инкубационный период не изменяется. Для начала питтинговой коррозии основными факторами являются толщина оксидной пленки и напряженность поля в пленке. Однако на сегодняшней день общая теория питтинговой коррозии еще не создана [6].

Применительно к настоящим исследованиям следует отметить, что в целом с ростом концентрации хлорид-ионов в 10 (0,03% и 0,3% NaCl) и 100 (0,03% и 3% NaCl) раз потенциал питтингообразования исходного сплава Al+2,18%Fe и сплавов с кальцием смещаются в отрицательную область значений. Так, для исходного сплава Al+2,18%Fe при переходе от концентрации 0,03%, к 0,3% и 3% - ного NaCl Еп., составляет соответственно -0,484 В, -0,560 В и -0,600 В (таблица). Аналогичным образом изменяются потенциалы свободной коррозии (стационарный потенциал) и коррозии. Таким образом, увеличение концентрации хлорид-ионов способствует росту питтинговой коррозии сплавов, о чём свидетельствует величина скорости анодной коррозии сплавов (таблица). Так, если скорость коррозии исходного сплава в среде 0.03% NaCl составляет 0.130 A/m^2 . то в среде 3% NaCl 0,170 А/м² (таблица).

Таблица

Коррозионно-электрохимические характеристики сплава Al+2.18%Fe, легированного кальцием, в среде электролита NaCl

Table.	Corrosion	-electroch	emical	character	istics of Al +
+2.18%	5 Fe alloy o	loped with	h calciui	m in the N	aCl medium

	Содоржание	Элек	Скорость				
Спала	содержание	т	коррозии				
Среда	кальция,	-Е _{св.кор}	-Е _{кор}	-Е _{п.о}	-Е _{рп}	$i_{\text{kop}} \cdot 10^{-2}$,	
	Mac. /0.		В				
	-	0,680	0,960	0,484	0,580	0,130	
D U	0,005	0,700	0,950	0,350	0,480	0,125	
Ž	0,01	0,690	0,936	0,340	0,460	0,120	
3%	0,05	0,670	0,920	0,320	0,440	0,115	
0.0	0,1	0,660	0,900	0,320	0,430	0,113	
	0,5	0,640	0,880	0,300	0,420	0,111	
	-	0,850	0,978	0,560	0,600	0,160	
G	0,005	0,840	0,960	0,520	0,580	0,148	
Na	0,01	0,830	0,954	0,520	0,573	0,135	
%	0,05	0,790	0,940	0,480	0,530	0,130	
0.3	0,1	0,770	0,920	0,460	0,520	0,127	
	0,5	0,762	0,900	0,450	0,520	0,122	
	-	0,860	0,994	0,600	0,620	0,170	
5	0,005	0,860	0,990	0,560	0,610	0,165	
VaC	0,01	0,856	0,988	0,520	0,580	0,156	
2 %	0,05	0,844	0,968	0,500	0,550	0,150	
36	0,1	0,830	0,950	0,470	0,540	0,145	
	0,5	0,820	0,920	0,460	0,520	0,130	

ЛИТЕРАТУРА

 Ганиев И.Н., Умарова Т.М., Обидов З.Р. Коррозия двойных алюминиевых сплавов в нейтральных средах. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2011. 198 с.; Ganiev I.N., Umarova T.M., Obidov Z.R. Corrosion of double aluminum alloys in neutral media. LAP LAMBERT Academic Publishing. 2011. 198 p. (in Russian).

- Ганиев И.Н., Обидов Ф.У., Умарова Т.М., Эшов Б.Б. // Докл. АН Респ. Таджикистан. 2003. Т. 46. № 1. С. 53 – 57; Ganiev I.N., Obidov F.U., Umarova T.M., Eshov B.B. // Dokl. AN Resp. Tajikistan. 2003. V. 46. N 1. P. 53 – 57 (in Russian).
- Ганиев И.Н. // ЖПХ. 2004. Т. 77. № 6. С. 939 943;
 Ganiev I.N. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2004. V. 77. N 6. P. 939 – 943 (in Russian).
- Фрейман Л.И., Макаров В.А., Брыксин И.Е. Потенциостатические методы в коррозионных исследованиях и электрохимической защите. / Под. ред. акад. Я.М. Колотыркина. Л.: Химия. 1972. 240 с.; Freiyman L.I., Makarov V.A., Bryksin I.E. Potettiostatic methods for corrosion studies and electro-chemical protec-

tion. / Ed. by acad. Yu.M. Kolotyrkin. L.: Khimiya. 1972. 240 p. (in Russian).

- Умарова Т.М., Ганиев И.Н. Анодные сплавы алюминия с марганцем, железом и редкоземельными металлами. Душанбе: Дониш. 2009. 232 с.; Umarova T.M., Ganiev I.N. Anodic alloys of aluminum with manganese, iron and rare-earth metals. Dushanbe: Donish. 2009. 232 p. (in Russian).
- Джайлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Азимов Х.Х. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 2. С. 97-98; Jailoev J.Kh., Ganiev I.N., Amonov I.T., Azimov Kh.Kh. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 2. C. 97-98 (in Russian).

УДК 544.636/638

Е.П. Гришина*'**, А.М. Пименова*, Л.М. Раменская*

ЧАСТОТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ЕМКОСТИ КОНДЕНСАТОРНЫХ АЛЮМИНИЕВЫХ ФОЛЬГ В ИМИДАЗОЛЬНЫХ ИОННЫХ ЖИДКОСТЯХ

(*Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН **Ивановский государственный химико-технологический университет) e-mail: epg@isc-ras.ru

Получены и проанализированы частотные характеристики эффективной емкости макетов конденсаторов, включающих высокоемкие алюминиевые фольги и ионные жидкости трифторметансульфонат, бис(трифторметилсульфонил)имид и гексафторфосфат 1-н-бутил-3-метилимидазолия в качестве электролитов. Экспериментально показана функциональная пригодность исследованных ионных жидкостей для применения в качестве электролитов для алюминиевых электролитических конденсаторов.

Ключевые слова: алюминиевая фольга, алюминиевые электролитические конденсаторы, эффективная емкость, частотные зависимости, имидазольная ионная жидкость

ВВЕДЕНИЕ

Частотная зависимость емкости – важная техническая характеристика конденсатора, которая определяется рядом факторов, в частности, последовательным активным сопротивлением конденсатора R_s , влияние которого проявляется в снижении емкости с частотой. При этом увеличение емкости конденсатора при заданном значении R_s сопряжено с возрастанием ее частотной зависимости [1, 2]. Значительный вклад в величину R_s вносит удельное сопротивление рабочего электролита конденсатора, поэтому оно должно быть как можно ниже. Вместе с тем, сопротивление

электролита является не единственным фактором, который определяет полученную емкость. Не менее важно оптимальное соотношение размеров пор электрода и ионов электролита, смачиваемость электродного материала [3]. В связи с этим при разработке новых рабочих электролитов (в том числе и на основе ионных жидкостей) или конденсаторных фольг важно установить частотное поведение емкости конденсатора с целью оптимизации системы пористый электрод/электролит. В таком аспекте ионные жидкости как электролиты для различных электрохимических устройств, включая электролитические конденсаторы [4-9], изучены недостаточно.

В данной работе представлены результаты исследования частотных характеристик эффективной емкости электролитических ячеек с алюминиевыми фольговыми электродами и ионными жидкостями – солями 1-*н*-бутил-3-метилимидазолия – в качестве рабочего электролита.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В экспериментах были использованы конденсаторные алюминиевые фольги, применяемые для производства алюминиевых оксидно-электролитических конденсаторов (АОЭК):

1) фольга марки А99, чистота алюминия \geq 99.99%, удельная емкость 2 мк Φ /см² (при частоте переменного тока f = 50 Гц), толщина 100 мкм, (КрАЗ, Россия);

2) травленая фольга марки Карра 204 – катодная фольга для АЭК, удельная емкость 85 мк Φ /см² (при частоте переменного тока f = 50 Гц), толщина 21 мкм, чистота алюминия ≥98 %, (Becromal S.P.A., Italy);

3) травленая фольга марки К3 — катодная фольга для АЭК, удельная емкость 200 мк Φ/cm^2 (при частоте переменного тока f = 50 Гц), толщина 45 мкм, чистота алюминия \geq 98 % (ОАО «Элеконд», Россия);

4) фольга марки WFC-206 – катодная фольга для АЭК, удельная емкость 245 мк Φ /см² (при частоте переменного тока f = 50 Гц), толщина 20 мкм, чистота алюминия ≥98 % (ЗАО ОКБ «Титан», Россия, www.okbtitan.ru.).

Перед проведением экспериментов фольгу обезжиривали этиловым спиртом и высушивали, затем выдерживали в течение 2 ч в ионной жидкости при комнатной температуре для пропитки (заполнения порового пространства) электролитом и стабилизации границы раздела фаз. Изменение сопротивления R и емкости С ячейки (макета конденсатора, МК), состоящего из двух идентичных электродов с геометрической рабочей поверхностью 0.3 см² каждый, параллельно расположенных на расстоянии 0.5 см, в течение 2 ч не превышало 2%. Частотную зависимость импеданса макета конденсатора измеряли при комнатной температуре (23±1°С) с помощью анализатора импеданса и амплитудно-фазовых характеристик Solartron SI 1260A (Solarton analytical, Великобритания) при напряжении на ячейке 10 мВ, частотный диапазон измерений 10⁻² - 10⁵ Гц.

В качестве рабочего электролита были использованы естественно аэрированные ионные жидкости – соли 1-*н*-бутил-3-метилимидазолия, которые имеют наименьшую коррозионную активность среди рассмотренных в работе [10]: трифторметансульфонат ([BMIm][OTf]), *бис*(трифторметилсульфонил)имид ([BMIm][N(Tf)₂]) и гексафторфосфат ([BMIm][PF₆]). Ионные жидкости производства Merk (Германия), содержание основного вещества >98%. По методу К. Фишера в ионных жидкостях определяли примесь воды, которая в солях с различными анионами составила, масс. %: 1.76 (OTf), 0.04 (N(Tf)₂⁻), 0.25 (PF₆⁻). Удельная электропроводность к применяемых ионных жидкостей при 25 °С имеет значения [11]: 0.19, 0.42 и 0.39 См·м⁻¹ соответственно для [BMIm][PF₆], [BMIm][OTf] и [BMIm][N(Tf)₂]. Помимо перечисленных ИЖ, для сравнительных исследований был взят рабочий электролит АОЭК на основе этиленгликоля (EG) с содержанием воды 17.8 масс.% и к=0.93 См·м⁻¹.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Исследуемые образцы конденсаторных фольг имеют существенно различающиеся характеристики поверхностного слоя, обусловленные наличием:

- естественной оксидной пленки на гладкой поверхности (А99);

- анодной оксидной пленки, сформированной в водном хлоридсодержащем растворе при потенциале травления (до ~ 2 В), на поверхности со структурой травления (Карра 204, КЗ);

- высокопористого Ti и TiN покрытия, нанесенного на «гладкую» алюминиевую фольгу методом электронно-лучевого испарения с последующей конденсацией в среде азота (WFC-206).

Реакционная способность этих фольг, поляризационные эффекты, возникающие на границе раздела фаз фольга|электролит в значительной степени обусловлены как свойствами электролита, так и свойствами поверхностной пленки. Поэтому, помимо большого различия величин декларируемой удельной емкости фольги (см. раздел «Методика эксперимента»), правомерно предположить и её различное поведение при наложении переменного напряжения. В данной работе изучено влияние частоты приложенного переменного напряжения *f* на величину эффективной емкости $C_{эф\phi}$ макета конденсатора (МК), которая была определена на основе экспериментальной зависимости импеданса (полного сопротивления, *Z*) ячейки [1]:

$$C_{3\phi\phi} = (2\pi fZ)^{-1},$$

где $Z=[(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2}$, Z' и Z'' действительная и мнимая составляющие импеданса соответственно. Величина $C_{s\phi\phi}$ учитывает влияние паразитарных емкостей различной природы и величины R_s на емкость МК. На рис. 1 для сопоставления приведены типичные зависимости емкости, рассчитанной на основании реактивного $(Z''=(2\pi fC)^{-1})$ и полного Z сопротивления МК. Из приведенных данных следует, что в области частот переменного тока $f \leq 1$ Гц обе зависимости располагаются очень близко, а при $f \approx 10$ Гц начинают заметно различаться. Приведенные данные характерны для МК с высокоемкими алюминиевыми фольгами, покрытыми анодной оксидной пленкой. МК с электродами из «гладкой» фольги А99 также обнаруживает подобное различие величин C и C_{add} , но расхождение их значений происходит в области частот, превышающих 10 Гц. Следует отметить, что в исследуемых системах приведенные характеристические частоты близки к частотному минимуму тангенса фазового угла tg φ (= Z"/Z', рис. 1б). Положение минимума на его частотной зависимости, как показано в таблице, зависит от величины емкости фольги, которая пропорциональна истинной площади поверхности электрода. При увеличении C минимум tg φ сдвигается в область все более низких частот переменного тока. Кроме того, при сопоставлении значений $tg \phi^{min}$ с результатами ускоренных коррозионных испытаний фольг А99, Карра 204, КЗ и WFC-206 в исследуемых ИЖ [12] было обнаружено, что при отсутствии коррозии $tg \phi^{min}$ практически не меняет своего значения и положения, а при наличии коррозионных разрушений значение $tg \phi^{min}$ возрастает в несколько раз.



Рис. 1. Частотные зависимости (*a*) - емкости (1) и эффективной емкости (2) и (*б*) - tgφ макета конденсатора, составленного из фольги Карра 204 и [BMIm][PF₆]

Fig. 1. Frequency dependencies of (a) – capacity (1) and effective capacity (2) and $tg \varphi$ of capacitor model including Karr foil 204 and [BMIm][PF₆]

Таблица

Частоты переменного тока (Гц), соответствующие минимуму $tg \phi$ в исследуемых системах *Table*. Frequencies of alternative current (Hz) corres-

Энонтронит	Фольга					
электролит	A99	Kappa 204	К3	WFC-206		
[BMIm][PF ₆]	25	0,3	0,1	0,1		
[BMIm][OTf]	60	0,8	0,4	0,3		
[BMIm][N(Tf) ₂]	10	0,8	0,4	0,3		
На основе ЭГ	-	0,8	0,4	отс.		



Рис. 2. Частотные зависимости (*a*) эффективной емкости макета конденсатора, составленного из фольги КЗ и электролитов [BMIm][PF₆] (1), [BMIm][N(Tf)₂] (2), [BMIm][OTf] (3) и EG (4), и (*б*) - их высокочастотный фрагмент

Fig. 2. Frequency dependencies of (a) – effective capacity of capacitor model including K3 foil 204 and electrolytes:

 $[BMIm][PF_6]$ (1), $[BMIm][N(Tf)_2]$ (2), [BMIm][OTf] (3) and EG (4), and (6) – their high-frequency fragment

На рис. 2 показаны зависимости $C_{3\phi\phi}$ -lg f, полученные для МК с фольгой КЗ в ионных жидкостях – солях 1-*н*-бутил-3-метилимидазолия с различными анионами, а также в рабочем электролите АОЭК на основе этиленгликоля. Очевидно, что как природа электролита, так и анион ИЖ не оказывают существенного влияния на характер этой зависимости для отдельных фольг. Это может говорить о том, что размеры ионов и ионных ассоциатов в ИЖ меньше размера пор в поверхностном слое фольги. Следует, однако, отметить, что $C_{$\phi\phi}$ МК во всем частотном диапазоне тем выше, чем выше удельная электропроводность применяемой ионной жидкости. Но электролит EG, несмотря на более высокую электропроводность, не обеспечивает ожидаемого более высокого, чем в ионных жидкостях, значения емкости МК. Вместе с тем при f>1 кГц различие в емкости исследуемых фольг пропорционально удельной электропроводности электролита (рис. 2б).



Рис. 3 (*a*) Частотные зависимости эффективной емкости макета конденсатора, составленного из фольги A99 (1), Карра 204 (2), КЗ (3) и WFC-206 (4) и ионной жидкости [BMIm][PF₆], и (*б*) – их высокочастотный фрагмент

Fig. 3. (a) Frequency dependencies of effective capacity of capacitor model including A99 foil (1), Karr 204 (2) foil, K3 foil and WFC-206 foil and [BMIm][PF₆]ionic liquid, and (δ) - their highfrequency fragment Существенно влияет на ход $C_{3\phi\phi}$ -lgf –зависимостей (рис. 3) морфология поверхностного слоя образцов фольги. В области низких частот (до 30 Гц) спад *С* и $C_{3\phi\phi}$ с ростом частоты переменного тока тем сильнее, чем выше емкость. При f > 1 кГц $C_{3\phi\phi}$, как это следует из рис. 3б, определяется преимущественно величиной R_s , свойства границы раздела фаз нивелируются.

В общем, для исследуемых фольг с оксидным слоем (А99, Карра 204, К3) на частотных зависимостях $C_{s\phi\phi}$ МК можно выделить три области, соответствующие трем участкам зависимости tg φ -lgf (рис. 16). Первая - область низких частот (с ниспадающей ветвью tg φ), характеризуется резким спадом $C_{s\phi\phi}$ и отражает частотное поведение емкости со значительным вкладом, обусловленным межфазной поляризацией [2]. Вторая область – частотный диапазон (с восходящей ветвью tg φ), характеризует вклад емкости диэлектрика в величину $C_{s\phi\phi}$. Третья область, где tg φ не зависит от частоты переменного тока, а $C_{s\phi\phi}$ определяется только величиной R_s .



Рис. 4. Частотные зависимости эффективной емкости макета конденсатора, составленного из фольги WFC-206 и электролитов $[BMIm][PF_6]$ (1), $[BMIm][N(Tf)_2]$ (2), [BMIm][OTf] (3) и EG (4)

 Fig. 4. Frequency dependencies of effective capacity of capacitor model including WFC-206 foil and [BMIm][PF₆] (1),
 [BMIm][N(Tf)₂] (2), [BMIm][OTf] (3) and EG (4) electrolytes

В ряду исследованных фольг, как видно на рис. 3, выделяется фольга WFC-206. МК с этой фольгой имеют значительно более высокие значения и более резкое снижение емкости вплоть до области f, где доминирует вклад R_S в величину $C_{3\phi\phi}$. Выявить причину такого различия позволяют приведенные на рис.4 частотные зависимости эффективной емкости МК с фольгой WFC-206 и ионными жидкостями и EG в качестве электролитов. Из данных рис. 1-3 следует, что характер зависимостей C_{эфф}-lgf для всех фольг с оксидной поверхностной фазой (А99, Карра 204, КЗ) в исследуемых электролитах одинаков. Для фольги WFC-206 ярко выраженный аналогичный характер таких зависимостей наблюдается только в электролите на основе EG (рис. 4). Этот электролит содержит воду в большом количестве (17.8 масс. %), и можно предположить, что вода способствует формированию оксидной фазы на поверхности данной фольги, а оксидный слой, в свою очередь, определяет характер частотной зависимости С_{эфф}. Вместе с тем, рассматриваемые ИЖ являются гидрофобными, содержание воды в них крайне низкое, недостаточное для формирования ощутимого слоя оксида на высокоразвитой поверхности, образованной пассивирующимися металлами (Ti и Al).

Таким образом, экспериментально показано, что исследованные ионные жидкости являются функционально пригодными для применения в качестве электролитов для алюминиевых электролитических конденсаторов и не искажают частотных характеристик алюминиевой конденсаторной фольги с поверхностной оксидной пленкой в рабочем диапазоне частот переменного тока.

Исследования методом импедансометрии выполнены на оборудовании центра коллективного пользования "Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований".

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта РФФИ № 13-08-00521.

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. Ренне В.Т. Электрические конденсаторы. Л.: Энергия. 1969. 592 с.;

Renne V.T. Electric capacitors. L.: Energy. 1969. 592 p. (in Russian).

- 3. Lota K., Sierczynska A., Acznik I., Lota G. // Chemik. 2013. V. 67. N 11. P. 1138–1145.
- 4. **Peng C., Yang L., Wang B., Zhang Z., Nan L.** // Chin.Sci. Bull. 2006. V. 51. N 21. P. 2824-2830.
- Mun J., Yim T., Choi C.Y., Ryu J.H., Kim Y.G., Oh S.M. // Electrochem. Solid-State Lett. 2010. V. 13. N 8. P. A109-A111.
- Kühnel R.-S., Balducci A. // J. Power Sources. 2014. V. 249. P. 163-171.
- Trombetta F., de Souza M.O., de Souza R.F., Martini E.M.A. // J. Appl. Electrochem. 2009. V. 39. N 12. P. 2315– 2321.
- Wang j., Yang L., Peng C. // Chin. J. Chem. 2009. V. 27. N 11. P. 2159-2165.
- Trombetta F., de Souza R.F., de Souza M.O., Borges C.B., Panno N.F., Martini E.M.A. // Corros. Sci. 2011. V. 53. N 1. P. 51–58.
- Пименова А.М., Гришина Е.П., Борзова Е.В., Кудрякова Н.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 10. С. 98-103;
 Рітепоvа А.М., Grishina Е.Р., Borzova E.V., Kudryakova N.O. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 10. P. 98-103 (in Russian).
- Борзова Е.В., Гришина Е.П., Пименова А.М., Кудрякова Н.О. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 9. С. 83-87;
 Borzova E.V., Grishina E.P., Pimenova A.M., Kudyiakova N.O. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. V. 56. N 9. P. 83-87 (in Russian).
- Борзова Е.В. Коррозионно-электрохимическое поведение конденсаторных алюминиевых фольг в имидазольных ионных жидкостях. Дис...к.т.н. Иваново. ИГХТУ. 2013. 129 с.;

Borzova E.V. Corrosion-electrochemical behavior of capacitor aluminum foils in imidazolium ion liquids. Candidate dissertation on engineering science. Ivanovo. ISUCT. 2013. 129 p. (in Russian).

Лаборатория «Структура и динамика молекулярных и ион-молекулярных растворов»

С.С. Никулин, Ю.Е. Шульгина, И.В. Останкова, Т.Н. Пояркова, Н.С. Никулина АКУСТИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ В ПРОИЗВОДСТВЕ ЭМУЛЬСИОННЫХ КАУЧУКОВ

(Воронежский государственный университет инженерных технологий) prostoyulianna@mail.ru

Установлено влияние ультразвуковой обработки на эффективность процесса коагуляции бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК в присутствии катионного электролита поли-N,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида.

Ключевые слова: акустическое воздействие, бутадиен-стирольный латекс, коагуляция, катионный полиэлектролит

ВВЕДЕНИЕ

Развитие и совершенствование производства синтетических каучуков продолжается и в настоящее время. Внедрение новых технологий сопровождается модернизацией существующих производств, заключающееся в изменении аппаратурного оформления процесса, методов управления и контроля технологическими процессами и др.

Однако, несмотря на внедрение разработок у действующих производств, присутствуют некоторые недостатки, к которым можно отнести: не достигается замкнутый цикл производства, исключающий газовые выбросы, водные сбросы, наличие твердых отходов.

Поэтому требуется дальнейшее совершенствование существующих технологий.

Одним из перспективных направлений в области коагуляции латексов, позволяющих снизить количество сбрасываемых загрязненных сточных вод, является применение катионных электролитов, таких как ВПК-402, нитрофлок, и др. [1].

В работе [2] показана возможность использования в технологии производства эмульсионных каучуков низкомолекулярных и высокомолекулярных четвертичных солей аммония, расход которых в 50-100 раз меньше, чем хлорида натрия. Однако данные соли обладают высокой себестоимостью, что в значительной степени сдерживает их использование в промышленности синтетического каучука.

В целях повышения эффективности процесса и снижения его стоимости возможно применение физических полей и акустических колебаний в технологическом процессе выделения каучуков из латексов.

В статьях [3,4] исследовали влияние магнитной обработки на процесс латекса СКС-30 АРК перед введением в него водных растворов коагулирующих агентов. Данное воздействие позволило снизить расход коагулирующих агентов N,Nдиметил-N,N-диаллиламмоний хлорида и полиN,N-диметил-N,N-диаллиламмоний хлорида в 1.5-2 раза.

В то же время практически отсутствуют сведения по применению акустического воздействия, в частности ультразвука, в технологии производства эмульсионных каучуков. Известно из литературных источников, что ультразвук находит широкое применение для диспергирования наполнителя в полимерной композиции для увеличения скорости полимеризации стирола, используется для очистки изделий от различных загрязнений, находит широкое применение в фармацее [5-8].

В работе [9] проведены исследования ультразвуковой модификации лигноцеллюлозного сырья в водной среде с вариацией интенсивности ультразвука и продолжительности обработки. Также опубликованы исследования по возможности получения олигомеров хитозана посредством обработки растворов полисахарида низкочастотным ультразвуком [10]. В статье [11] описаны результаты исследования влияния ультразвука на совместную переработку смесей полимеров, моделирующих отходы полимеров при вторичной переработке. В работе [12] исследовали влияние ультразвука на совместную переработку смесей полимеров, моделирующих отходы полимеров при вторичной переработке. В статье [13] рассмотрено влияние воздействия ультразвука при экструзии некоторых полимерных материалов через каналы сложной формы.

Исследователи [14] подвергали латекс СКС-30 АРК ультразвуковому воздействию с помощью генератора марки УЗГ 13-0.1/22. Наблюдалось снижение поверхностного натяжения и увеличение радиуса латексных частиц.

Поэтому с научной и практической точки зрения представляет интерес изучение влияния ультразвуковой обработки на эффективность процесса коагуляции бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК в присутствии четвертичных солей аммония.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При изучении процесса коагуляции использовали промышленный каучуковый бутадиенстирольный латекс СКС-30 АРК (ТУ 38.40355-99), характеристика исследуемого образца представлена в табл. 1.

Таблица 1 Характеристика бутадиен-стирольного латекса СКС-30 АРК

 Table 1. Characteristics of styrene butadiene latex

 SKS-30 ARK

Наименование показателя	Значение
Сухой остаток, %	20,4
Содержание связанного стирола, %	22,7
Поверхностное натяжение, мН·м ⁻¹	65,3
Радиус латексных частиц, нм	37

Латекс подвергали ультразвуковой обработке двумя способами:

– с помощью ультразвуковой ванны марки NETTYQ-9030. Кювету с латексом помещали в ультразвуковую ванну, наполненную водой, и проводили обработку в течение 5,15 мин при мощности 30 Вт (рис. 1);



Рис. 1. Влияние расхода коагулянта (q, кг-т⁻¹ каучука) и времени обработки ультразвуком на выход образующейся крошки каучука (Q, %). Концентрация дисперсной фазы - 20 мас%. Расход серной кислоты 12 кг-т⁻¹ каучука. Температура коагуляции 20 °C. Длительность обработки латекса ультразвуком, мин: 1 – 0, 2 – 5, 3 – 15

Fig. 1. Effect of the coagulant flow (q, kg ton⁻¹ of rubber) and time of ultrasonic treatment on yield of resulting crumb rubber (Q,%). The concentration of the dispersed phase - 20 %. Sulfuric acid consumption is 12 kg ton⁻¹ of rubber. The temperature of the coagulation is 20 °C. The duration of latex treatment with ultrasound, min: 1 - 0, 2 - 5, 3 - 15

 с помощью генератора марки УЗГ 13-0.1/22.
 В кювету, наполненную латексом, погружали излучатель ультразвука и проводили обработку в течение 1, 5, 10 мин при мощности 100 Вт (рис. 2).

После чего проводили коагуляцию путем введения заданных количеств ~ 2 мас% водного раствора ПДМДААХ по методике, описанной в

работе [15]. Процесс коагуляции проводили при температуре 20±2 °С. После введения в латекс расчетного количества ПДМДААХ его перемешивали в течение 2 мин и вводили раствор серной кислоты (концентрация ~ 2 мас.%) до рН среды 2,5-3,0. Перемешивание продолжали дополнительно в течение 2-3 мин, после чего извлекали образовавшуюся крошку каучука из водной фазы (серум), измельчали, промывали дистиллированной водой и сушили в термостате при температуре 80-85 °С до постоянной массы.



Рис. 2. Влияние расхода коагулянта (q, кг т⁻¹ каучука) и времени обработки ультразвуком на выход образующейся крошки каучука (Q, %). Концентрация дисперсной фазы - 20 мас%. Расход серной кислоты 12 кг т⁻¹ каучука. Температура коагуляции 20 °C. Длительность обработки латекса ультразвуком, мин: 1 – 0, 2 – 1, 3 – 5, 4 – 10

Fig. 2. Effect of the coagulant flow (q, kg ton⁻¹ of rubber) and time of ultrasound treatment on yield of resulting crumb rubber (Q,%). The concentration of the dispersed phase - 20 %. Sulfuric acid consumption is 12 kg ton⁻¹ of rubber. The temperature of the coagulation is 20 °C. The duration of latex treatment with ultrasound, minutes: 1 - 0, 2 - 1, 3 - 5, 4 - 10

Полноту коагуляции (выделения каучука) оценивали визуально – по прозрачности серума и гравиметрически – по массе образующейся крошки каучука.

Среднюю молекулярную массу полимеров определяли вискозиметрическим методом, а также методом гель-проникающей хроматографии на приборе ВЭЖХ системы Knauer серии Smartline (детектор-рефрактометр). Радиус латексных частиц определяли с помощью спектрофотометра динамического и статического рассеивания света.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ полученных экспериментальных данных показал, что обработка латекса ультразвуком перед введением коагулянтов и серной кислоты приводит к снижению расхода ПДМДААХ с 3,5-4,0 до 1,7-3,0 кг·т⁻¹ каучука.

Продолжительность обработки латекса ультразвуком в течение 5 мин и более приводит к полному выделению каучука из латекса при мень-

шем расходе коагулянтов, чем при отсутствии ультразвуковой обработки.

Это может быть объяснено тем, что в процессе ультразвуковой обработки происходит частичная десорбция стабилизатора с поверхности латексных частиц в водную фазу латексной системы. Это явление, сопровождающееся снижением заряда [16] и толщины адсорбционного защитного слоя, неизбежно приводит к слипанию латексных глобул по гидрофобизированным участкам на поверхности частиц, вследствие уменьшения количества ПАВ на части их поверхности. Вследствие этого происходит частичная агломерация латексных глобул, что облегчает коагулирующее воздействие полимерного электролита и серной кислоты, и, как следствие, выражается в уменьшении его расхода на выделение каучука.

При этом имеет место эффект, связанный с интенсивным относительным движением латексных частиц под ультразвуковым воздействием.

Также происходит усиление процесса коагуляции за счет мостикообразования, свойственного полимерным флокулянтам.

Важным с практической точки зрения является и то, что обработка латекса магнитным полем не оказывает существенного влияния на молекулярную массу выделяемого каучука (табл. 2).

Таблица 2

Молекулярно-массовая характеристика бутадиенстирольного каучука СКС-30 АРК *Table 2.* Molecular weight characteristics of styrene butadiene rubber SKS-30 ARK

Показатель	Среднечисловая молекулярная масса каучука СКС-30 АРК, Mn		
Без обработки	88000		
После обработки	86500		

Интерес представляет изучение влияния ультразвуковой обработки на размер латексных частиц. Проводили обработку латекса СКС-30 ультразвуком с помощью ультразвукового генератора марки УЗГ 13-0.1/22. Мощность изменяли в диапазоне от 20 до 90 Вт, время обработки латекса 10 мин (табл. 3). Продолжительность обработки изменяли от 1 до 15 мин, мощность обработки 50 Вт (табл. 4). Анализ данных показал, что с увеличением мощности ультразвука и времени обработки возрастает радиус латексных частиц.

Учитывая тот факт, что в реальном производстве синтетического каучука, получаемого эмульсионной коагуляции, образуется мелкодисперсная крошка каучука, которая теряется со сточными водами, для снижения ее потери предлагается установить разделитель фаз, предложенный в патенте [17]. Концентрирование крошки каучука, содержащейся в серумной, промывной и отжимной водах, осуществляют путем подачи потоков в соответствующий разделитель фаз через сопло в зазор между корпусом и фильтрующим элементом при поддержании скорости потока концентрата 15-25 м/с. Разделитель фаз имеет установленную между цилиндрическим корпусом и фильтрующим элементом спиральную перегородку. Шаг спиральной перегородки уменьшается от сопла к выходу на величину, обратно пропорциональную массе отведенного фильтрата. Водную фазу можно использовать для приготовления растворов коагулянта и разбавления серной кислоты. Водную фазу, содержащую крошку каучука, возвращают в технологический процесс.

Таблица З

Зависимость радиуса латексных частиц от мощности ультразвуковой обработки *Table 3.* Dependence of radius of the latex particles on power of ultrasonic treatment

Mouria Br		Радиус латексных		
мощность, вт	00.1ac1b, 70	частиц, нм		
0	96,9	37		
20	97,1	39		
30	99,8	43		
50	99,0	48		
70	92,5	51		
90	97,0	54		

Таблица 4

Зависимость радиуса латексных частиц от продолжительности ультразвуковой обработки *Table 4.* Dependence of the radius of the latex particles on the duration of ultrasonic treatment

on the duration of diffasome freatment							
Продолжительность	Радиус латексных						
обработки, мин	частиц, нм						
0	37						
1	38						
3	42						
5	46						
10	48						
15	55						

Полученные из выделенной крошки каучука резиновые смеси после вулканизации подвергали физико-механическими спытаниям. В табл. 5 представлены результаты испытаний в сравнении с соответствующими показателями контрольного образца каучука (без ультразвуковой обработки) СКС-30 АРК по ТУ 38.40355-99. Все полученные образцы соответствуют предъявляемым требованиям.

Таблица 5

Физико-механические показатели вулканизатов Table 5. Physical and mechanical properties of vulcanizates

Показатели	Требования на каучук СКС-30 АРК по ТУ 38.40355-99	Без УЗ воздей- ствия	Ультразвуко воздействи		совое вие
Продолжитель- ность обработки.	_	_	5	10	15
мин			-		
Вязкость каучу- ка по Муни	40-65	56,0	55,0	58,0	57,5
Условная проч- ность при рас-	не менее 21 5	24.5	26.9	27.5	273
тяжении, МПа	21.5	21,5	20,7	27,5	_,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,
Относительное удлинение при разрыве, %	не менее 380	560	520	530	530
Относительная					
остаточная де- формация после разрыва, %	_	14	10	11	12
Коэффициент					
старения вулка-					
низата					
$(100 ^{\circ}\text{C}, /2 \text{H})$	_	0.53	0 50	0.63	0.62
- по прочности,		0,35	0,39	0,05	0,02
ному удлинению		0,55	0,40	0,40	0,42

выводы

Применение в качестве коагулянта четвертичных солей аммония позволяет исключить применение минеральных солей в технологии выделения каучука из латекса, уменьшению отходов, снижению загрязнения окружающей среды.

Обработка бутадиен-стирольного латекса ультразвуком в течение 5 мин и более позволяет снизать расход ПДМДААХ с 3,5-4,0 до 1,7-3,0 кг·т⁻¹ каучука.

Обработка ультразвуком не оказывает влияния на молекулярную массу выделяемого каучука.

С увеличением мощности ультразвука, используемого для обработки латекса, увеличивается радиус латексных частиц.

Повышение времени обработки коагулируемой системы приводит к увеличению размера латексных частиц.

Применение гидродинамического разделителя водных фаз позволяет снизить потери каучука в виде мелкодисперсной крошки, и использовать очищенную водную фазу в технологическом процессе производства эмульсионных каучуков.

ЛИТЕРАТУРА

- Гаршин А.П, Никулин С.С., Рыльков А.А., Слукина З.Д, Смурыгина В.П., Шаповалова Н.Н. // Произв-во и использ. Эластомеров. 1996. Т. 5. С. 8-10; Garshin A.P., Nikulin S.S., Ryl'kov A.A. Slukina Z.D., Smurygina V.P., Shapovalov N.N. // Proizv-vo i ispol'z. Elastomerov. 1996. V. 5. P. 8-10 (in Russian).
- Никулин С.С., Вережников В.Н. // Хим. пром-ть сегодня. 2004. № 4. С. 26-37; Nikulin S.S., Verezhnikov V.N. // Khim. prom-t' segodnya. 2004. N 4. P. 26-37 (in Russian).
- Никулин С.С., Шульгина Ю.Е., Пояркова Т.Н. // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 7. С. 974-979; Nikulin S.S., Shulgina Yu.E., Poyarkova T.N. // Zhurn.
- Prikl. Khimii. 2014. V. 87. N 7. P. 974-979 (in Russian).
- Никулин С.С., Шульгина Ю.Е., Пояркова Т.Н. // ЖПХ. 2014. Т. 87. № 11. С. 89-92;
 Nikulin S.S., Shulgina Yu.E., Poyarkova T.N. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2014. V. 87. N 11. P. 89-92 (in Russian).
- Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминисценция. М.: Химия. 1986. 300 с.; Margulis M.A. Sound chemical reactions and sonolumines-
- cence. M.: Khimiya. 1986. 300 р. (in Russian).
 6. Молчанов Г.И. Ультразвук в фармации. М.: Медицина. 1980. 176 с.;
- **Molchanov G.I.** Ultrasound in pharmacy. M.: Meditsyna. 1980. 176 p. (in Russian).
- Агранат Б.А. Основы физики и техники ультразвука. М.: Высшая школа. 1987. 352 с.;
 Agranat B.A. Bases of physics and techniks of ultrasound. M.: Vysshaya shkola. 1987. 352 p. (in Russian)
- Келлер О.К., Кротыш Г.С., Лубяницкий Г.Д. Ультразвуковая очистка. Л.: Машиностроение. 1977. 325 с.; Keller O.K., Krotysh G.S., Lubyanitskiy G.D. Ultrasound purification. L.: Mashinostroenie. 1977. 325 p. (in Russian).
- Прутенская Е.А., Сульман М.Г., Ожимкова Е.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 6. С. 97-98;

Prutenskaya E.A., Sulman M.G., Ozhimkova E.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 6. P. 97-98 (in Russian).

- Манаенков О.В., Каменщиков А.А., Кислица О.В., Степаненко Ю.В., Сульман М.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 10. С. 114-117; Manaenkov O.V., Kamenshchikov A.A., Kislitsa O.V., Stepanenko Yu.V., Sulman M.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 10. P. 114-117 (in Russian).
- Милушкин В.М., Ильин А.П. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 8. С. 103-105; Milushkin V.M., Il'in A.P. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 8. P. 103-105 (in Russian).
- Кирш И.А., Чалых Т.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2015. Т. 58. Вып. 3. С. 65-69;
 Kirsh I.A., Chalykh T.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2015. V. 58. N 3. P. 65-69 (in Russian).
- Киселева О.Ф., Панов А.А., Минскер К.С., Панов А.К. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2006. Т. 49. Вып. 2. С. 104-107; Kiseleva O.F., Panov A.A., Minsker K.S., Panov A.K. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2006. V. 49. N 2. P. 104-107 (in Russian).
- 14. Останкова И.В., Вережников В.Н., Корчагин В.И., Протасов А.В. // Матер. науч.-практич. конф. «Пробле-

мы и инновационные решения в химической технологии» «ПИРХТ». Воронеж: ООО «Издат-черноземье». 2013. С. 278-280;

Ostankova I.V., Verezhnikov V.N., Korchagin V.I., Protasov A.V. // Proceedings of Conf. «Problems and innovative solutions in chemical technology» «PIRHT». Voronezh: OOO «Izdat-chernozem'e». 2013. P. 278-280 (in Russian).

 Пояркова Т.Н., Никулин С.С., Пугачева И.Н., Кудрина Г.В., Филимонова О.Н. Практикум по коллоидной химии латексов. М.: Изд. дом Академии Естествознания. 2011. 124 с.;

Poyarkova T.N., Nikulin S.S., Pugacheva I.N., Kudrina G.V., Filimonova O.N. Practical works on colloid chemistry

of latexes. M.: Izd. dom Akademii Estestvoznaniya. 2011. 124 p. (in Russian).

- Никулин С.С., Пояркова Т.Н., Мисин В.М., Карманова О.В. // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 1. С. 130-136;
 Nikulin S.S., Poyarkova T.N., Misin V.M., Karmanova O.V. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2010. V. 83. N 1. P. 130-136 (in Russian).
- Распопов В.И., Распопов И.В., Никулин С.С. Патент РФ № 2144542. 2000;
 Raspopov V.I., Raspopov I.V., Nikulin S.S. RF Patent N 2144542. 2000 (in Russian).

Кафедра технологии органического синтеза и высокомолекулярных соединений

УДК 66.066; 66.048

В.О. Кудышкин, Р.Х. Мадиев, Е.К. Иванова, А.А. Сарымсаков, С.Ш. Рашидова

ТЕХНОЛОГИЯ РАЗДЕЛЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ ОТХОДА ПРОИЗВОДСТВА ЛИНЕЙНОГО ПОЛИЭТИЛЕНА

(Научно-исследовательский центр химии и физики полимеров при Национальном университете Узбекистана) e-mail: carbon@uzsci.net

Предложена технология переработки отхода производства линейного полиэтилена, включающая отделение низкомолекулярного полиэтилена методом центрифугирования и последующую перегонку фугата с выделением низкокипящей фракции с температурами кипения 125-240 °С и кубового остатка. В работе приводятся оптимальные технологические режимы процессов, необходимые для выбора и проектирования оборудования.

Ключевые слова: низкомолекулярный полиэтилен, отход, центрифугирование, перегонка, низкокипящая фракция, кубовый остаток

Промышленное производство полиэтилена низкого давления осуществляется с использованием катализаторов Циглера-Натта. В процессе производства помимо основного продукта образуется значительное количество низкомолекулярных фракций – восков. Для их удаления проводится отмывка горячим растворителем с последующим отжимом. Образующаяся при этом жидкая фракция является отходом производства и удаляется [1].

В Узбекистане на Шуртанском газохимическом комплексе функционирует производство линейного полиэтилена (сополимера этилена с бутеном - 1) мощностью 125 тыс.т/г. Синтез осуществляется по анионно - координационному механизму в присутствии катализаторов Циглера-Натта с использованием жидкофазной технологии полимеризации в растворе циклогексана. Преимуществом данной технологии является возможность производства линейного полиэтилена высокой, средней и низкой плотности за счет регулирования звеньев бутена -1 в основной полимерной цепи. В процессе производства образуется

жидкий отход в объеме 550-1100 т/г, представляющий из себя суспензию низкомолекулярного полиэтилена (НМПЭ) в смеси растворителей. До настоящего времени этот отход не использовался. Нами предложена простая технологическая схема переработки отхода, включающая выделение НМПЭ из суспензии посредством центрифугирования и последующую простую перегонку фугата с выделением низкокипящей фракции с температурами кипения 125 - 240 °С и кубового остатка. НМПЭ и кубовый остаток, получаемые по данной технологии, использованы для производства резино-битумной мастики, применяемой для гидроизоляции бетонных и металлических поверхностей. При этом низкомолекулярный полиэтилен играет роль пластификатора. Кубовый остаток применяется в качестве высококипящего растворителя. При применении этих компонентов формируется прочная и пластичная структура мастики и обеспечивается технологичность ее применения. [2,3]. Низкокипящая фракция с температурами кипения 125-240 °C может применяться в качестве сырья для производства дизельного топлива, а также в качестве растворителей для лакокрасочной продукции (аналог растворителя Нефрас) [3].

Целью настоящей работы являлось установление оптимальных режимов переработки отхода производства линейного полиэтилена, необходимых для подбора и проектирования основного технологического оборудования.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Характеристика отхода

Отход производства, содержащий НМПЭ, представляет собой суспензию желтого - коричневого цвета с резким характерным запахом. При отстаивании происходит расслоение и выделяется осадок, который представляет собой собственно НМПЭ. Размер частиц суспензии колеблется от 5.7 мкм до 200 мкм. Средний размер частиц 37 мкм. Жидкая фракция состоит из большого числа различных органических соединений, в основном производных циклоалканов с температурами кипения 125 - 280 °C.

Выделение НМПЭ из суспензии осуществляли методом центрифугирования на центрифуге MLW T23 с регулируемой частотой вращения. Радиус барабана центрифуги 0,15 м. В процессе центрифугирования определяли высоту осветленной части жидкости (s) в зависимости от условий центрифугирования (частота оборотов, время). Таким образом, определяли расстояние, пройденное частицами суспензии и, зная время, рассчитывали среднюю скорость центрифугирования. Выделенный НМПЭ представляет собой воск светлокоричневого цвета. Плотность НМПЭ определяли пикнометрическим методом по ГОСТ 15139. В качестве рабочей жидкости использовали этиловый спирт. Плотность НМПЭ составила 840 кг/м³. Плотность фугата определяли ареометром по ГОСТ 18481. Плотность фугата $\rho = 800$ кг/м³. Кинематическую вязкость суспензии определяли визкозиметром ВПЖ4. Кинематическая вязкость $\mu = 3,35$ мм²/с = =3,35 · 10⁻⁶ м²/с (при объемной доле НМПЭ 5%). Динамическая вязкость $\eta = \mu \rho = 3,35 \cdot 10^{-6} \cdot 800 = =2,68 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

Перегонку жидкой фракции отхода осуществляли при атмосферном давлении. При этом отбирали фракции с определенным диапазоном температур кипения.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Разделение суспензии под действием гравитации протекает с очень низкой скоростью порядка 10⁻⁷ м/с и не может быть использовано в практическом производственном цикле. Метод фильтрации применить также оказалось невозможным в виду забивания фильтрующего материала мелкими частицами суспензии. В связи с этим, нами для разделения суспензии был предложен метод центрифугирования с использованием центрифуги отстойного типа.

Теоретический расчет

Процесс разделения суспензий на центрифуге характеризуют фактором разделения, называемым критерием Фруда (Fr)

$$Fr=\frac{\omega^2 R}{g},$$

где ω – угловая скорость вращения центрифуги, рад/с; *R* – радиус барабана центрифуги, м; *g* – ускорение свободного падения, 9,81 м/с².

Для приближенного расчета скорости осаждения в центробежном поле (U) применимо уравнение Стокса, где вместо ускорения свободного падения подставляется ускорение в центробежном поле $\omega^2 R$

$$U = \frac{2}{9} \frac{Fr g r^2 \Delta \rho}{n}$$

где r – радиус частиц суспензии, м.; $\Delta \rho$ – разница плотности между НМПЭ и фугатом, кг/м³.

В табл. 1 приведены зависимости расчетной и экспериментально определенной средней скорости осаждения частиц суспензии в центробежном поле. s – высота осветленной части жидкости.

При частоте вращения центрифуги выше 2000 об/мин за 20 мин происходит полное осаждение частиц НМПЭ. Экспериментальная скорость центрифугирования оказывается существенно ниже, чем рассчитанная теоретически. Причина этого заключается в том, что в процессе центрифугирования происходит изменение концентрации частиц НМПЭ по высоте пробирки, а, следовательно, изменяется и вязкость среды, в которой осаждается частица НМПЭ. Зависимость вязкости суспензии от объемной доли НМПЭ имеет экспоненциальный характер. На рис.1 приведены расчетные зависимости скорости осаждения от объемной доли НМПЭ в суспензии.

Таблица 1

Зависимости экспериментальной и расчетной скорости осаждения частиц от фактора разделения. Время центрифугирования 20 мин *Table 1*. The dependence of the experimental and calcu-

lated sedimentation rate of particles on the separation factor. The centrifugation time is 20 min

Частота враще-	ω paπ/c	Fr	$U \cdot 10^4$, м/с		S CM
ния, об/мин	а, рад с	17	расч.	эксп.	5, C M
1000	104,74	168	0,4	0,39	4,69
1500	157,1	377	1,0	0,44	5,32
2000	209,4	670	1,8	0,48	5,73
3000	314,2	1510	4,0	-	5,69
4000	418,9	2683	7,1	-	5,77



Рис. 1. Зависимость расчетной скорости осаждения частиц при 3000 об/мин (1), 2000 об/мин (2) и динамической вязкости суспензии (3) от объемной доли НМПЭ в суспензии (α) Fig. 1. The dependence of particle sedimentation rate calculated at 3000 rpm (1), 2000 rpm (2) and the dynamic viscosity of the suspension (3) on the volume fraction of the suspension of LMPE (α)

Из рисунка видно, что с увеличением объемной доли НМПЭ в суспензии вязкость ее существенно возрастает. Одновременно с этим, снижается скорость осаждения частиц в центробежном поле.

На рис. 2 приведена зависимость высоты осветленной части жидкости от времени при постоянной частоте вращения ротора. Исходя из зависимости рис. 2, средняя скорость центрифугирования при 2000 и 3000 об/мин, определенная на начальном этапе центрифугирования (при 5 мин.) составила $1.06 \cdot 10^{-4}$ и $1.47 \cdot 10^{-4}$ м/с соответственно, что значительно ближе к расчетным данным, приведенным в табл. 1.



Рис. 2. Зависимость расстояния, пройденного осаждаемыми частицами, от времени центрифугирования. Частота вращения ротора центрифуги 3000 об/мин (1), 2000 об/мин (2) Fig. 2. The dependence of the distance traveled with particles being sedimented on the centrifugation time. The rotational speed

of the centrifuge rotor are 3000 rpm (1), 2000 rpm (2)

Таким образом, для разделения отхода методом центрифугирования необходимо обеспечить режим центрифугирования с фактором разделения Fr = 700-1500. При таких значениях Fr время центрифугирования составляет 20 мин. Следовательно, для эффективного разделения суспензии НМПЭ достаточно нормальной центрифуги (Fr<3000), отстойного типа периодического действия.

Таблица 2

Температуры кипения, массовые доли перегнанных фракций (W_i) на 1 кг фугата и затрачиваемая теп-

лота на нагрев (Q_{1i}) и испарение (Q_{2i}) фракций *Table 2.* The boiling temperatures, mass fractions of distilled fractions (W_i) per 1 kg of supernatant and the consumed heat for heating (Q_{1i}) and evaporation (Q_{2i})

of fractions							
Температурный диапазон перегон- ки низкокипящей фракции, °С	<i>t</i> ₁ , °C	t _s , °C	<i>G</i> _i , кг	<i>W_i</i> , кг	<i>Q</i> 1i, кДж	<i>Q_{2i}</i> , кДж	
125-135	20	135	1	0,057	230	15	
135-145	135	145	0,943	0,088	19	24	
145-165	145	165	0,855	0,278	34	75	
165-240	165	240	0,577	0,132	87	35	

Помимо низкомолекулярного полиэтилена в составе отхода имеется жидкая часть, представляющая собой смесь различных органических соединений, (в основном циклоалканов), причем максимальное содержание одного компонента 6,62 % (бутил циклогексан). Такое содержание компонентов делает экономически нецелесообразной попытку выделения этих органических соединений в чистом виде. Поэтому было принято решение разделить их на низкокипящую фракцию и кубовый остаток. Разделение осуществляли методом простой перегонки. В табл. 2 приведены массовые доли фракций с различными диапазонами температур кипения.

Расход тепла (кДж) на нагрев раствора до температуры кипения (t_s) фракции определяется по формуле:

$$Q_{1i} = G_i c_1 (t_s - t_1),$$

где: *G*₁ – масса нагревающейся жидкости, кг; *с*₁ – удельная теплоемкость жидкой фракции отхода.

Известно, что для нефтей величина с₁ составляет 1,67 – 2,01 кДж/кг·К. Примем величину $c_1 = 2,00$ кДж/кг·К. t_s и t_1 – температура кипения и начальная температура фракций отхода приведены в табл. 2. Начальная температура фугата принята $t_1 = 20$ °C.

Расход тепла на упаривание раствора:

$$Q_{2i} = W_i r$$

r - удельная теплота парообразования вторичного пара, кДж/кг. Для среднедистиллятных топлив при температуре кипения 170-200 °С теплота испарения составляет 64 ккал/кг = 268 кДж/кг [4].

Величины Q_{1i} и Q_{2i} приведены в табл. 2. Общее количество теплоты, которое необходимо затратить на испарение фракции с температурами кипения 125 – 240 °C из 1 кг фугата составит:

$$Q = \sum Q_{1i} + \sum Q_{2i} = 519$$
 кДж.

При осуществлении перегонки в промышленных аппаратах нагрев может осуществляться за счет газовой горелки или посредством водяного пара высокого давления. Учитывая высокую пожароопасность отхода, было принято решение об использовании пара в качестве теплоносителя и произведена примерная оценка его необходимого количества.

Расход греющего пара на подогрев 1 кг фугата и испарение низкокипящей фракции:

$$D=1.03\,rac{Q}{r_1}$$
 ,

1,03 — коэффициент, учитывающий потери тепла в окружающую среду; r_1 - удельная теплота парообразования кДж/кг. При температуре пара T=370 °C (пар высокого давления) $r_1 = 411,6$ кДж/кг D = =1,30 кг/кг

Учитывая, что максимальная масса образующегося отхода составляет до 1100 т/г, а так-

же то, что в среднем 20 % в отходе составляет НМПЭ, то количество жидкой фракции раствора (фугата), поступающей на перегонку, составит не более 880 т/год или 2,41 т/сут. Таким образом, для осуществления простой перегонки максимальной суточной нормы жидкой фракции отхода НМПЭ требуется порядка 3,1 т пара высокого давления.

выводы

Установлены оптимальные технологические режимы разделения отхода производства линейного полиэтилена методом центрифугирования и последующей простой перегонки на 3 продукта - собственно низкомолекулярный полиэтилен, низкокипящую фракцию и кубовый остаток. Полученные результаты позволяют осуществить выбор центрифуги для разделения суспензии и необходимы для проектирования оборудования для перегонки фугата. Данная технология может быть реализована в других аналогичных производствах полиэтилена низкого давления. При этом обеспечивается полная переработка отхода, повышается КПД и доходность основной технологии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Веселовская Е.В., Северова Н.И., Дунтов Ф.И., Голосов А.П., Карасев А.Н., Гольденберг А.Л., Крейцер Т.В., Бухгалтер В.И. Сополимеры этилена. Л.: Химия. 1983. 224 с.;

Veselovskaya E.V., Severova N.I., Duntov F.I., Golosov A.P., Karasev A.N., Goldenberg A.L., Kreitser T.V., Bukhgalter V.I. Copolymers of ethylene. L.: Khimiya. 1983. 224 p. (in Russian).

- Рашидова С.Ш., Султанов А.С., Кудышкин В.О., Сарымсаков А.А., Мадиев Р.Х., Мансуров Б.М. Патент Узбекистан № IAP 2011 0317. 2014;
 Rashidova S.Sh., Sultanov A.S., Kudyshkin V.O., Sarymsakov A.A., Madiev R.Kh., Mansurov B.M. Uzbekistan Patent N IAP 2011 0317. 2014 (in Russian).
- Кудышкин В.О., Футорянская А.М., Мадиев Р.Х, Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш. Комплексная технология переработки отхода низкомолекулярного полиэтилена // Межвуз. сб. науч. тр. «Физико-химия полимеров. Синтез, свойства, применение». Вып. 19. Твер. гос. ун-т. 2013. С. 313-317;

Kudyshkin V.O., Futoryanskaya A.M., Madiev R.Kh., Sarymsakov A.A., Rashidova S.Sh. Integrated technology for processing of low molecular weight polyethylene waste // Interuniversity collection of scientific works. «Physical chemistry of polymers..Synthesis, properties, application». N 19. Tver. gos. un-t. 2013. P. 313-317 (in Russian).

 Кувшинский М.Н., Соболева А.П. Курсовое проектирование по предмету «Процессы и аппараты химической промышленности». М.: Высш. Шк. 1980. 223 с.; Kuvshinskyi M.N., Soboleva A.P. Course design on the subject of "Processes and apparatus of chemical industry". M.: Vyssh. shkola. 1980. 223 p. (in Russian).

Лаборатория синтеза перспективных полимеров

А.А. Галигузов*, А.П. Малахо*, В.В. Авдеев*, А.Д. Рогозин**

СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КАМЕННОУГОЛЬНЫХ ПЕКОВ: КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ, СТАБИЛЬНОСТЬ СВОЙСТВ ПРИ ХРАНЕНИИ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ

(*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, ** ФКП «Алексинский химический комбинат») agaliguzov@yandex.ru, malakho@yandex.ru, avdeev@highp.chem.msu.ru, post@alhk.ru

В настоящей работе представлены результаты исследования влияния качественного состава каменноугольных пеков на их стабильность при хранении и термическую стабильность. Было использовано три пека с различным поведением при хранении. Один из образцов проявлял тенденцию к слеживанию и комкованию. Установлено, что данный образец имеет низкую термическую стабильность, что показано на значительном изменении его свойств при термостатировании вследствие высокого содержания низкомолекулярных углеводородов из ряда нафталиновых и антраценовых производных, высокого содержания кислорода, высокого содержания тонкой дисперсной фракции.

Ключевые слова: каменноугольный пек, термический анализ, вязкость, элементный анализ, термическая стабильность, стабильность при хранении

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время применение каменноугольного пека в качестве сырьевого материала связано с продуктами различного назначения: в электродной, автомобильной, авиакосмической, ядерной промышленности, в черной и цветной металлургии [1-3].

Физико-химические характеристики гранулированного пека при хранении в течение периода более 6-ти месяцев в условиях окружающей среды значительно меняются, при этом такой пек становится непригодным как сырье [4].

Целью настоящей работы было исследование стабильности физико-химических свойств различных пеков и определение влияния качественно-количественного химического состава исходных пеков на их стабильность при хранении и термическую стабильность.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для проведения сравнительного исследования пеков и определения связи их характеристик с термической стабильностью было использовано три каменноугольных пека: ECTP1, ECTP2 и RCTP. Пеки ECTP1, ECTP2 были предоставлены ЧАО «Енакиевский коксохимпром», образец пека RCTP был предоставлен компанией RÜTGERS Basic Aromatics GmbH (Германия). С помощью ситового анализа был получен подрешетный продукт фракции -1мм. В результате хранения пеков ECTP1, ECTP2 и RCTP было выявлено их различное поведение: при хранении пеков (фр.-1 мм) в равных условиях в течение 7 дней пек ECTP2 проявил тенденцию к комкованию и слеживанию, в результате чего образовался плотный, твердый материал. Для трех указанных образцов был проведен комплексный сравнительный анализ: определение базовых характеристик (температуры размягчения (Тр), содержание α-фракции и α1фракции, коксовый остаток (CV), содержание летучих веществ (V)), определение профиля вязкости, термический анализ, GCMS-анализ толуолрастворимой фракции, элементный анализ, определение термостабильности (термостойкости). Был проведен анализ распределения фракции пеков (-1мм) по размерам частиц. Базовые характеристики пеков указаны в табл. 1.

Таблица 1

Характеристики пеков ECTP1, ECTP2 и RCTP *Table 1.* Characteristics of coal tar pitches ECTP1, ECTP2 and RCTP

Основные характе-	Обозначение пека						
ристики	ECTP1	ECTP2	RCTP				
Тр, (по методу «кольца и шара»), °С	88	89	110				
α-фракция, масс.%	25,3	28,4	26,4				
α1-фракция, масс.%	2,6	1,9	4,7				
CV, масс.%	48,9	51,4	58,9				
V, %	57,5	55,6	48,5				
Вязкость при T = 150°С, сП	438	538	3700				
Tonset, °C	223,8	210,5	250,1				

Примечание: Tonset – температура начала интенсивного разложения навески пека (согласно термическому анализу) Note: Tonset – the temperature of start of intensive decomposition of sample (according to thermal analysis) Определение профиля вязкости пеков проводилось согласно ASTM D4402/D4402M-12. Температурный профиль вязкости представлен на рис. 1.



Рис. 1. Температурный профиль вязкости пеков ECTP1 (1), ECTP2 (2), RCTP (3) Fig. 1. Viscosity-temperature profile of coal tar pitches of ECTP1,

Fig. 1. Viscosity-temperature profile of coal tar pitches of ECTP1, ECTP2 и RCTP

Термический анализ пеков был проведен на термогравиметрической установке TG 209 F3. GCMS-анализ был проведен на спектрометре DSQ Trace II. Элементный анализ пеков был проведен на энергомасс-анализаторе ЭМАЛ-2. Погрешность определения – в интервале 0,02 - 0,1 мас.%. Результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2
Элементный анализ пеков ЕСТР1, ЕСТР2, RCTP
Table 2. Elemental analysis of coal tar pitches ECTP1,
ECTP2 and RCTP

Эл.	Содержание, масс.%					
	ECTP1	ECTP2	RCTP			
C	95,5322	88,7327	95,489			
Ν	0,6282	1,7141	0,5495			
0	2,9164	7,2089	3,0561			
S	0,0545	1,5747	0,0605			
Ост.	0,8687	0,7696	0,8449			

Для определения термической стабильности (термостойкости) пеков был использован следующий метод [5]: навеску пека массой около 20-30 г со скоростью 1 °С/мин нагревали до температуры 265 °С и выдерживали в течение 4-5 сут в окислительной (ОА) и восстановительной атмосфере (ВА). Для каждого пека были определены базовые характеристики, снят профиль вязкости и проведен термический анализ.

Анализ распределения частиц пеков по размерам был проведен согласно ISO 13320:2009 с использованием метода лазерной дифракции на анализаторе размера частиц Cilas 1180 LD при обработке в ультразвуке в течение 5 с.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании толуол-растворимой фракции представленных образцов пеков методом GCMS был установлен относительный состав легколетучих компонентов. Данные по относительному содержанию компонентов представлены в табл. 3.

Таблица З

Содержание компонентов в толуол-растворимой фракции образцов каменноугольных пеков (по данным GCMS-анализа)

Table 3. Content of to	oluene-soluble	compone	ents of stu-
died coal tar pitches ((in accordance	to GCM	S-analysis)

	Обозн				
Соединение	ECTP1	ECTP2	RCTP	М, г/моль	
Нафталин	0,1	3,3	0,2	128,17	
2-Винилнафталин	0,5	1,0	1,0	154,0	
Дибензофуран	0,1	0,9	0,0	168,2	
Флуорен	0,6	1,7	0,3	166,2	
1.2.3.4-Тетрагидро-	0.2	0.8	0.1	182.2	
антрацен	0,2	0,8	0,1	162,2	
Антрацен	23,1	22,9	5,5	178,2	
Флуорантен	24,6	30,5	22,9	202,26	
Пирен	22,1	23,4	20,4	202,3	
2.3-Бензофлуорен	4,6	3,2	2,9	216,0	
Бензо[k]флуорантен	14,9	7,5	28,1	252,3	
Бензо[а]пирен	9,2	4,9	18,6	252,3	

Образец пека ЕСТР2 имеет большее содержание компонентов с низкой молекулярной массой относительно пеков ЕСТР1 и RCTP. Относительное содержание веществ, имеющих молекулярную массу менее 190 г/моль, в нем в 5 раз превышает аналогичный показатель в пеках ЕСТР1 и RCTP. Диапазон кипения таких соединений лежит в области относительно низких температур (от 217 до 300 °C). Пек RCTP из выбранного ряда является наиболее «тяжелым» - основная доля веществ, растворимых в толуоле, лежит в области молекулярных масс более 200 г/моль.

Важным отличием исходных пеков является различный элементный анализ. Пек ЕСТР2 характеризуется более высоким содержанием кислорода и серы – в 2,5 и 28 раз относительно пека ЕСТР1.

Результаты изменения свойств пека при анализе на термостабильность представлены в табл. 4.

Образец ЕСТР2 характеризуется относительно большей нестабильностью свойств как в восстановительных, так и в окислительных условиях термостатирования: по всем показателям значения относительного изменения выше по сравнению с пеками ЕСТР1 и RCTP. Сравнение значений вязкости показывает, что данная величина на 2 порядка выше значений двух других пеков (рис. 2).

Таблица 4 Изменение характеристик пеков ECTP1, ECTP2, RCTP в различных условиях термостатирования Table 4. ECTP1, ECTP2, RCTP coal tar pitches characteristics changes under different thermal treatment condition

condition							
Vapautopuotuko	ECTP1		EC	ГР2	RCTP		
ларактеристика	OA	BA	OA	BA	OA	BA	
Tp, °C	NA	NA	NA	NA	159	157	
α, wt%	52,9	63,5	67,4	71,2	41,8	45,9	
α1, wt%	4,1	4,2	5,4	5,6	5,5	5,6	
CV, wt%	67,3	65,6	72,8	74,4	69,3	68,6	
V, wt%	39,2	38,0	33,6	29,3	39,8	38,4	
Tonset, °C	280	310	330	320	300	300	



Рис. 2. Температурный профиль вязкости термостатированных пеков: ECTP1 в окислительной (1) и восстановительной (2) атмосфере, ECTP2 в восстановительной атмосфере (3), RCTP в окислительной (4) и восстановительной (5) атмосфере Fig. 2.Viscosity-temperature profile of thermal treated coal tar pitches: for ECTP1 under oxidizing (1) and reducing (2) atmosphere, for ECTP2 under reducing (3) atmosphere, for RCTP under oxidizing (4) and reducing (5) atmosphere

Пек ЕСТР2 при термостатировании имеет относительно большую потерю массы. Пек ЕСТР2 характеризуется относительно большим содержанием легких компонентов - при карбонизации в инертной атмосфере температуры начала выделения летучих следующие: пек ECTP1 - 223,8 °C, пек ЕСТР2 - 210,5 °С, пек RСТР - 250,1 °С. Образец ЕСТР2 имеет повышенный коксовый остаток по сравнению с пеком ЕСТР1. В пеке ЕСТР2 содержание кислорода на 4,3 абс.% и азота – на 1,1 абс.% больше, чем в пеке ЕСТР1. Атомы О и N в пеке находятся в составе полярных гетероциклических соединений и функциональных групп. При повышении содержания кислорода протекают реакции дегидрирования и последующей конденсации-полимеризации многокольчатых соединений в составе пека [6]:

 $2Ar\text{-}H + {}^{1\!\!/_2}O_2 \rightarrow Ar\text{-}Ar + H_2O$

Выход коксового остатка повышается вследствие дегидрирования ароматических соединений, в состав которых входят алкильные группы, и конденсация отдельных молекул в агломераты, связанные кислородными мостиками. Изменение свойств пеков связано с дистилляцией легкокипящих соединений пека, а также с частичным удалением водорода. Результаты термического анализа термостатированных пеков показывают, что относительное изменение температуры начала выделения летучих веществ максимально для пека ЕСТР2. В этом случае интервал интенсивного газовыделения смещается в область более высоких температур.

Дополнительной причиной резкого изменения формы хранения пеков от порошка до твердой скомковавшейся формы может быть повышенное содержание тонкой фракции. Пек ЕСТР2 характеризуется более высоким содержанием тонкой фракции: в случае пека ЕСТР2 50% частиц имеют диаметр, в 2 и 3,5 раза меньший относительно пеков ЕСТР1 и RCTP, в то время как диаметр 10% частиц для аналогичного пека в 5 и в 7 раз меньше относительно пеков ЕСТР1 и RCTP. Как правило, порошки пеков с повышенным содержанием тонкой фракции имеют тенденцию слеживаться и комковаться вследствие аутогезионных сил, возникающих между частицами при перераспределении материала в процессе хранения.

выводы

В настоящей работе были определены базовые характеристики различных пеков, проведен комплексный термический и элементный анализ, анализ фракционного состава, вязкости, определена термостабильность и анализ распределения частиц исходных порошков по размерам. В работе было использовано три пека с различными свойствами и поведением при хранении. Было установлено, что важную роль для увеличения стабильности пеков при хранении и термической стабильности играют содержание низкомолекулярных углеводородов из ряда нафталиновых и антраценовых производных, а также других легкокипящих фракций, содержание кислорода и содержание тонкой дисперсной фракции в порошках исходных пеков. Было показано, что порошок пека, при хранении которого происходит слипание частиц в течение 7 дней, относительно двух других образов, для которых подобная тенденция не наблюдалась, характеризуется максимальным среди данной выборки содержанием легкокипящих компонентов и содержанием кислорода. Содержание тонкой фракции в исходном порошке такого пека, в целом, больше относительно образ-

цов аналогов, что обуславливает тенденцию такого пека слеживаться и комковаться вследствие аутогезионных сил, возникающих между частицами при перераспределении материала в процессе хранения. С этими тремя показателями связано наибольшее изменение физико-химиче-ских свойств пеков после изотермической обработки в окислительных и восстановительных условиях. Наличие большего содержания кислорода в исходном образце способствует образованию пека с высоким выходом коксового остатка и значительному смещению температурного диапазона выхода летучих веществ при проведении анализа на термическую стабильность.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России) в рамках мероприятия 1.3 (Соглашение о предоставлении субсидии с Минобрнауки России № 14.579.21.0028 от «05» июня 2014 г.) Постановления Правительства России от 09 апреля 2010 г. N 218 «О мерах государственной подержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Номер контракта № 02.G36.31.0006.

Работа выполнена в рамках договора между ФКП «Алексинский Химический Комбинат» и

Кафедра химической технологии и новых материалов Химического факультета МГУ им. М.В.Ломоносова

МГУ им. М.В. Ломоносова по теме «Разработка технологии и организация производства термостойких композиционных пресс-материалов для серийного изготовления облегченных деталей сложной формы, используемых в аэрокосмической технике, наземном и морском транспорте» согласно Постановления Правительства РФ от 9 апреля 2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Договор № 02.G36.31.0006.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Morgan P.** Carbon Fibers and Their Composites.Boca Raton: Taylor & Francis. 2005. P. 991-992.
- Savage G. Carbon-Carbon composites. London: Chapman & Hall. 1993. P. 47.
- 3. **Marsh H.** Introduction to carbon technologies. Alicante: University of Alicante. 1997. P. 380.
- Янко Э.А. Аноды алюминиевых электролизеров. М.: Издательский дом «Руда и металлы». 2001. С. 126-130; Yanko E.A. Anodes of aluminum electrolyzers. М.: Izd. dom "Ryda i metally". 2001. Р. 126-130. (in Russian).
 Янко Э.А. Там же. С. 116;
- Янко Э.А. Там же. С. 116; Yanko E.A. Ibid. P. 116 (in Russian).
- Сидоров О.Ф. // Кокс и химия. 2002. № 9. С. 35-43; Sidorov O.F. // Koks i Khimiya. 2002. N 9. P. 35-43 (in Russian).

Б.Р. Киселев, Н.И. Замятина, Р.Э. Аллахвердиев, А.А. Мельников, Д.В. Смирнов

ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛОВ

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

Результаты проведенных исследований показали, что наиболее объективным способом определения энергетической активности смазочных материалов является работа адгезии (смачивания) ее на наклонных стальных поверхностях. По данному способу разработана методика, которая определяет коэффициент адгезии. Показатели коэффициентов адгезии дают возможность соответствующео выбора ПАВ для проектирования кинематически сложных и тяжело нагруженных трибосистем.

Ключевые слова: смазка, твердое тело, поверхностная энергия, присадка, ПАВ, адсорбция, адгезия, смачивание

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что формирующиеся на поверхностях трения адсорбированные слои смазочного материала повышают антифрикционность, уменьшая вероятность схватывания.

Эффективность адсорбции смазочного материала (СМ) носит ориентированный характер во многом зависящий от энергетической активности присадок, которые обуславливают свойства адгезии и смачивания на трущихся поверностях. Мощным средством изменения смачивания и адгезии являются поверхностно-активные вещества (ПАВ). В работе рассматриваются маслорастворимые серо-, фосфор- хлоросодержащие ПАВ, а также металлоплакирующие присадки, в которых используются маслорастворимые металлические соли органических кислот. Химическое строение, полярность маслорастворимых ПАВ и их межмолекулярное взаимодействие определяют функциональные свойства присадок. Характер адсорбции и ориентации полярных (OH, COOH, NH₂) и неполярных (CH₂) групп молекул ПАВ определяется взаимодействием их активных групп с адсорбентом (сталью) [1]. В зависимости от ориентации молекулы ПАВ по отношению к поверхности стали СМ способен изменять характер смачивания. Так, если молекулярный «ворс» направлен полярными группами к стальной поверхности, а противоположные концы являются неполярными, то смачивание хорошее, если ориентация молекул противоположная - смачивание плохое. Поскольку система стремится сократить запас поверхностной энергии, то тело пытается уменьшить площадь поверхности. Капля смазочного материала принимает сферическую форму, так как сфера имеет наименьшее отношение площади поверхности к объему. Поэтому поверхность находится в

растянутом состоянии, и если из нее выделить элемент, то действие оставшейся части на элемент можно заменить равнораспределенными по контуру силами натяжения. Мерой избыточной поверхностной энергии является коэффициент поверхностного натяжения, равный избыточной энергии в расчете на единицу площади поверхности [2].

Для определения адгезии и смачивания смазочных материалов на стальной поверхности необходимо знать поверхностные натяжения (σ) и краевые углы (θ) испытуемых смазок. Эти показатели являются необходимыми, но еще недостаточными показателями, характеризующими адгезию смазки и смачивания, так как θ зависит от шероховатости поверхностей, наличия загрязнения и примесей. Известно, что шероховатость приводит к увеличению площади фактического контакта смазочного материала на поверхности, который влияет на величину краевого угла [3]

 $\cos\theta^{\rm m} = \mathbf{R}_{\Lambda} \cos\theta, \qquad (1)$

где $\theta^{\text{ ш}}, \theta$ – краевые углы, соответственно на шероховатой и гладкой поверхностях; $R_{\Delta}>1$ - коэффициент Венцеля-Дерягина, зависящий от величины шероховатости.

Работа адгезии на шероховатой поверхности (W_a) является вторым объективным показателем смачивания, который можно определить методом скольжения капель по наклонной плоскости, предложенный Ю.В. Найдичем и развитый Я.И. Френкелем [3]. Этот способ дает возможность рассмотреть условия смачивания шероховатой поверхности и предопределить характер движения смазочного материала по поверхности. При скольжении капли по наклонной плоскости остается след, который обусловлен адгезионным взаимодействием выступов шероховатости со смазочным материалом. Этот след представляет собой трапецию, большее основание которой равно D - диаметру капли, нанесенной на поверхность, меньшее равно d . Так как адгезионная сила нижнего слоя капли смазка – твердое тело ($Q_{\text{см-т}}$) больше молекулярной силы трения CM (F), то растекание будет происходить с прилипшего слоя к стальной поверхности (рис. 1).



Рис. 1. Растекание смазки на наклонной плоскости Fig. 1. Lubricant wetting on an inclined plane

Последующее растекание капли СМ происходит со следующего образованного нижнего слоя и т. д. Растекание капли СМ на наклонной поверхности определяется адгезионной силой натяжения на границе смазка-газ (Q_{см-г}), действующей по ширине капли. Работа адгезии [4] от этой силы равна

$$W_a = Q_{cM-r} (1 + \cos\theta^{m}), \qquad (2)$$

тогда условие равновесия капли запишется в виде равенства

$$Psin\beta = W_aL, \qquad (3)$$

где P = mg = $\upsilon\gamma g$ – вес капли; *m* – масса капли; g – ускорение свободного падения; υ – объем капли; γ – удельный вес материала; β – угол наклона плоскости; L – путь растекания капли.

Величина работы адгезии СМ на наклонных шероховатых плоскостях, соответствующих заданному классу точности изготовления пары трения, определяет уровень энергетической активности ПАВ смазочного материала, которая является мерой адсорбции. Как оказалось, измерить свободную энергию СМ значительно легче, чем экспериментально определить значения адгезии для сравнения различных ПАВ. Дело в том, что поверхностное натяжение капли СМ в зависимости от вида ПАВ имеет разные величины, а значит и разные массы при отрыве из сталагмометра, поэтому капля, наносимая на наклонную твердую поверхность, имеет разные пятна контакта. В этом случае по результатам проведения опыта трудно сделать сравнительный анализ эффективности адгезии СМ с разными ПАВ.

При использовании смазочных материалов большое значение имеет адгезионное взаимодействие с твердыми поверхностями и смачивание этих поверхностей. Представляет интерес рассмотреть способ определения относительных адгезионных взаимодействий смазочных материалов с шероховатой поверхностью стали. Ранее установлено, что в реальных условиях проведения опытов взвешивания капель сталагмометрическим методом СМ с разными ПАВ средняя масса капель имеет разброс до 12%. В связи с этим нарушается корректность сравнительного анализа энергетической активности растворенных ПАВ в СМ, поэтому в работе рассматривается задача определения наиболее объективного способа и разработки методики расчета коэффициента адгезии с целью возможного проведения сравнительных смазочных характеристик масел на стальных поверхностях.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для исследования поверхностной энергии смазочных материалов были приняты товарные масла, наиболее используемые в механических передачах: И-40; ИГП-114; ТАД-17; ZIC G5; МС-20, а также композиционные смазки, представляющие смесь маслорастворимых производных высших жирных предельных и непредельных кислот (стеариновой, рицинолевой и др.) и солей меди, олова, никеля, кобальта и железа [5]. Так как свободная энергия смазочного материала, отнесенная к единице площади поверхности (Дж/м² = = H_M/M² = H/M), эквивалентна поверхностному натяжению (Н/м,), поэтому для критерия оценки энергетической активности СМ на шероховатой поверхности принята работа адгезии, определяемая методом смачивания в процессе растекания капель по наклонной плоскости. Для определения объективного показателя адгезионных взаимодействий смазочных материалов с шероховатой поверхностью стали параллельно проводились опыты на стеклянных пластинках, которые являются адсорбционно инертным материалом. Стальные и стеклянные пластины шлифовались и полировались: сталь 45 - исходная шероховатость 8 класса, что $R_a = (0,63-0,32)$ мкм, силикатное стекло – шероховатость $R_a = (0,3-0,15)$ мкм. Перед испытанием пластины очищались мыльным раствором, промывались водой и обрабатывались ацетоном. Исследования проводились в эквивалентных условиях проведения испытаний как на стальных, так и на стеклянных пластинах, устанавливаемых под одним и тем же углом β=25°. Для оценки определения коэффициента адгезии смазочных материалов (Кал) производился расчет по результатам исследований на стальных пластинах относительно стеклянных:

$$K_{ad} = Q_{cM-r}^{cTeKNO} / Q_{cM-r}^{cTaJL}.$$
 (4)

Массы капель (m) испытуемого СМ, наносимые на сталь и стекло в первом приближении приняты равными, поэтому из формул (1–4) коэффициент относительной эффективности адгезии равен

 $K_{aa}=(1+\cos\theta_1^{m})/(1+\cos\theta_2^{m})\cdot S_1 (D_2+d_2)/(S_2(D_1+d_1)),$ (5) где S = 1/2L(D+d) - средняя площадь растекания смазок (трапеция), соответственно S_1 на стекле и S_2 на стали; D_1 , D_2 ; d_1 , d_2 – среднии начальные и конечные диаметры капель на поверхностях, соответственно на стекле и стали.

Капли смазочного материала наносились на твердые поверхности дозиметрическими пипетками, а взвешивание капель производилось путем стекания с конца капилляра и собирания их в емкость до тех пор, пока можно было достаточно точно определить вес. Для достоверности результатов измерений при вероятности 0,99 и коэффициента Стьюдента t = 3,4 определялись доверительные границы величины геометрии капель от среднего а0.99, а также количество повторяемых опытов (n = 7). Краевой угол смачивания определялся на микроскопе как угол между твердой поверхностью и касательной в точке соприкосновения трех фаз, отсчитываемой в сторону жидкой фазы. Краевой угол замерялся через 2 мин с момента нанесения капли смазки на твердую поверхность.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

Отметим, что испытуемые нефтяные смазочные материалы имеют плотность $\gamma = 0,881$ -0,9 г/см³, в среднем составляет $\gamma_{cp}=0,885$ г/см³. Поверхностные натяжения (о) изменяются в зависимости от вязкости смазочного материала и варьируются в пределах от 26,4 (ТАД-17) до 29,7 (MC-20+FeSt) мН/м. Состав присадок стеаратов металлов, вводимых в СМ, влияет на поверхностное натяжение химическим строением, полярностью и поляризуемостью молекул маслорастворимых ПАВ и их межмолекулярным взаимодействием, которые определяют в целом удельную избыточную свободную поверхностную энергию, а следовательно, функциональные свойства адгезии и смачивания. Чем больше поверхностное натяжение, тем соответственно больше свободная поверхностная энергия смазочного материала.

Для определения характеристик смачивания проведены замеры краевых углов СМ. Все смазочные материалы: И-40, ИГП-114, ТАД-17, ZIC G5, MC-20, MC-20+стеараты металлов (Сu, Sn, Ni, Co, Fe) имеют краевые углы на поверхности стали больше, чем на стекле (табл. 1), что определяет более высокую адгезионную составляющую Q_{cM-T} стали в сравнении со стеклом. Например, в масле И-40 нет присадок, поэтому $K_{cM}^{max} = = \theta_{cталь}^{m} / \theta_{стекло}^{m} = 1,05$, а масло ИГП-114 имеет пакет серо-, фосфор- хлоросодержащих присадок – $K_{cM}^{max} = 1,66$. Что касается маслорастворимых стеаратов в масле МС-20, то адгезионное действие CuSt на стальную поверхность максимально.

Таблица 1

		8	
N⁰	Вид	Стекло	Сталь
	смазки	θ _{ср} ^ш , град.	θ _{ср} ^ш , град.
1	И-40	16,0	16,8
2	ИГП-114	13,6	22,6
3	ZIC G-5	17,0	22,4
4	ТАД-17	12,3	20,0
5	MC-20	18,0	19,6
6	CuSt [*]	22,3	27,2
7	SnSt [*]	24,6	28,6
8	NiSt [*]	17,7	21,1
9	CoSt [*]	26,1	27,7
10	FeSt*	23,6	26,3
	-de	=0 (

Краевые углы смазочных материалов *Table 1*. Contact angles of the lubricants

Примечание: * данные стеараты 5% масс в растворе с маслом MC-20

Note: * given stearates of 5% wt in a solution with MS-20 oil

Результаты испытаний растекания смазочных материалов приведены в табл. 2.

Время растекания смазочных материалов на стальной пластине одинаково и равно 12 мин. Исключением (7 мин) являются масло ТАД-17 и MC-20+NiSt, так как они имеют максимальные скорости течения V=6,57-6,7 мм/мин на стальной поверхности, хотя вязкость у них совершенно разная. Это говорит о том, что в масле ТАД-17 величина поверхностного натяжения мала, а в смазке MC-20+NiSt резко уменьшаются силы натяжения $Q_{см-r}$ и $Q_{см-r}$. Расчетные величины относительных коэффициентов адгезии CM сведены в табл. 3.

Наибольший коэффициент относительной адгезии товарных масел имеет смазка ИГП-114 ($K_{aa}^{max} = 1,42$); наименьший – масло И-40 без присадок ($K_{aa}^{min} = 1,2$). Это подчеркивает роль энергетической способности присадок. По результатам исследования можно утверждать, что СМ с маслорастворимыми присадками, например стеаратов SnSt и CuSt, имеют более высокую энергетическую способность ($K_{aa}^{max} = 1,45-1,65$) в сравнении с маслами, имеющими химически-активные присадки. Присадка FeSt характеризуется наименьшим K_{aa} , так как адгезионная связь одно-именных элементов мала.

Таблица 2

		I ubie 2	2. Mean values of me	ilcators of ful	ficants spile	lung	
Вид	Время	Путь,	Скорость течения,	Начальная	Конечная	Общая длина	Площадь рас-
смазки	течения, мин	ММ	мм/мин	ширина, мм	ширина, мм	следа, мм	текания, мм ²
Стеклянная поверхность							
ZIC G-5	12	24	2,0	5,4	3,9	56	260,4
ИГП-114	12	26	2,17	6	4,7	69	369,15
ТАД-17	12	59,6	4,96	7,0	4,4	70	399
И-40	12	25,5	2,12	5,4	3,9	56	260,4
MC-20	12	61,3	4,16	9,1	6,3	64	492,8
CoSt*	15	25,3	2,5	6,7	4,1	69	372,6
NiSt [*]	12	53,2	4,43	8,2	5,3	67,5	455,6
CuSt [*]	15	41,3	2,75	8,8	5,3	68	479,4
SnSt*	15	15,5	1,03	8,8	4,2	48	312
FeSt [*]	12	39	3,25	7,6	3,5	64	355,2
			Стальная поверх	кность			S_2
ZIC G-5	12	31	2,58	5,6	4,7	40	206
ИГП-114	12	26,5	2,21	5,4	3,6	50	225
ТАД-17	7	47	6,7	7,8	6	53,5	369,15
И-40	12	26	2,17	5,2	3,9	47	213,85
MC-20	12	50	5,1	8,2	7,3	51,5	399,12
CoSt*	12	39,5	3,3	7,6	5	53,4	336,42
NiSt [*]	7	46	6,57	8,0	6,6	51	372,3
CuSt*	12	44	3,66	7,8	5,8	47,8	325
SnSt [*]	12	21,7	1,81	7,1	5,1	29,6	180,56
FeSt*	12	30,2	2,52	5,7	3,6	53	246,45

Результаты опытов средних величин показателей растекания смазочных материалов *Table 2.* Mean values of indicators of lubricants spreading

Примечание: * данные стеараты 5% масс в растворе с маслом МС-20

Note: * given stearates of 5% wt in a solution with MS-20 oil

	Таблица З
Коэффициент относительной адгезии	смазочных
материалов	

СМ	ZICG-5	ИГП-114	ТАД-17	И-40	MC-20
К _{ад}	1,41	1,42	1,23	1,2	1,24
CM	MC-20+	MC-20+	MC-20+	MC-20+	MC-20+
CIVI	+CoSt	+NiSt	+CuSt	+SnSt	+FeSt
К _{ад}	1,3	1,34	1,45	1,65	1,22

выводы

Для установления объективных данных адгезии ПАВ смазочных материалов рекомендуется проводить испытания СМ параллельно на стальных и стеклянных наклонных плоскостях по предложенной методике, которая сводится к расчету коэффициента адгезии (К_{ад}). Данный способ позволяет с вероятностью 0,99 определить адгезию присадок, которая является мерой энергетической активности СМ на стальных пластинах, что важно при проектировании кинематически сложных и тяжело нагруженных трибосистем. Установлено, что металлоплакирующие смазочные материалы с присадками медно-оловянного комплекса имеют наиболее высокую энергетическую активность.

ЛИТЕРАТУРА

 Кужаров А.С., Онищук Н.Ю. Долговечность трущихся деталей машин. М.: Машиностроение. 1985. Вып. 3. 58 с.;
 Киzharov A.S., Onishchuk N.Yu. // Dolgovechnost'

Kuzharov A.S., Unishchuk N.Yu. // Dolgovechnosť trushchikhsya detaleiy mashin. M.: Mashinostroenie. 1985. N 3. 58 p. (in Russian).

- Адамсон А.А. Физическая химия поверхностей. М.: Мир. 1979. С. 340-365;
 Adamson А.А. Physical chemistry of surfaces. М.: Міг. 1979. Р. 340-365 (in Russian).
- Сумм Б.Д., Горюнов Ю.В. Физико-химические основы смачивания и растекания. М.: Химия. 1976. С. 139-145; Summ B.D., Goryunov Yu.V. Physical-chemical basics of wetting and spreading. М.: Khimiya. 1976. P. 139-145 (in Russian).
- Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивания. М.: Химия. 1974. С. 212-224;
 Zimon A.D. Liquid adhesion and wetting. М.: Khimiya. 1974. P. 212-224 (in Russian).
 Киселев Б.Р., Замятина Н.И., Березин К.Г., Егоров С.А., Комарова Т.Г. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 9. С. 116-119;

Kiselev B.R., Zamyatina N.I., Berezin K.G., Egorov S.A., Komarova T.G. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 9. P. 116-119 (in Russian).

С.Л. Захаров, В.Н. Блиничев, А.В. Ефремов, А.С. Захаров

ВЛИЯНИЕ РАБОЧЕГО ДАВЛЕНИЯ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ РАЗДЕЛЕНИЯ ОБРАТНООСМОТИЧЕСКИХ МЕМБРАН ИЗ БОРОСИЛИКАТНОГО СТЕКЛА

(Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева) efremov_a@bk.ru

Изучено влияние рабочего давления раствора на селективность и производительность аппаратов с мембранами из боросиликатного стекла. Рассмотрены основные отличия нанофильтрации и низконапорного обратного осмоса от высоконапорного обратного осмоса.

Ключевые слова: обратный осмос, нанофильтрация, нанопористые мембраны, пористая структура, капиллярно-пористые мембраны

ВВЕДЕНИЕ

Процесс разделения растворов баромембраннными методами напрямую зависит не только от свойств мембран, но и от внешних факторов, таких как рабочее давление, температура разделяемой среды, гидродинамические условия и др. К настоящему времени влияние большинства внешних факторов на рассматриваемый процесс изучено достаточно полно, однако это относится только к процессам, проводимым при относительно невысоких давлениях до 3 МПа. При этом высоконапорные баромембранные процессы с движущей силой более 3-5 МПа остаются малоизученными.

Выбор рабочего давления обусловливается концентрацией разделяемого раствора, конструкцией аппарата и типом используемой в нем мембраны, гидравлическим сопротивлением и т.п. Для микрофильтрации рабочее давление составляет примерно 0,1 МПа, для ультрафильтрации 0,1-0,8 МПа, для нанофильтрации 0,8-1,5 МПа для обратного осмоса 1,5-10 МПа, из чего следует, что обратный осмос проводится при наибольших рабочих давлениях и позволяет осуществлять наиболее тонкое разделение растворов. При этом для промышленного применения обратного осмоса используются исключительно полимерные мембраны, что определяет ряд особенностей, свойственных высоконапорному обратному осмосу.

За последние годы область применения обратного осмоса расширилась, производительность промышленных установок увеличилась при снижении их стоимости, при этом схемы установок усложнились, включая в себя, как правило, несколько ступеней очистки. Расчет таких установок достаточно сложен и до сегодняшнего дня не разработан полностью. К основным сложностям следует отнести изменение свойств раствора в тонких порах обратноосмотических мембран под

действием поля поверхностных сил. Это касается, прежде всего, изменения вязкости, диэлектрических свойств, плотности, поверхностного натяжения разделяемых жидкостей и их растворяющей способности.

Кроме того, промышленный опыт использования обратного осмоса показал, что действующее в порах мембраны поле поверхностных сил не только меняет свойства раствора, но и влияет на кинетику процесса. Зависимость сил, действующих между частицами самой мембраны, от состояния раствора приводит к тому, что в ходе процессов переноса может меняться пористая структура. Типичным примером этого могут служить известные явления набухания и усадки, меняющие структуру обратноосмотических мембран. При этом усадка мембраны тем выше, чем выше рабочее давление в аппаратах обратного осмоса.

В этом состоит одна их ключевых трудностей исследования данного процесса. На сегодняшний день попытки создания нанопористых структур для промышленного использования из металла, керамики, графита и других материалов неорганической природы окончились безрезультатно, и на рынке для обратного осмоса представлены исключительно полимерные мембраны, подверженные усадке при воздействии высоких давлений среды. Это обстоятельство определяет верхнюю границу рабочего давления современных обратноосмотических установок, составляющую около 8-10 МПа.

В литературе [1] эффект изменения проницаемости и селективности обратноосмотических полимерных мембран при изменении рабочего давления связывается с остаточной деформацией структуры селективного слоя (усадкой) и для селективности выражается экспериментальной зависимостью

$$\varphi = \frac{a_1 P}{a_2 P + 1},\tag{1}$$

где a_1 и a_2 – постоянные для данной системы «мембрана - раствор»; P – рабочее давление.

При этом исследования влияния величины рабочего давления на процесс баромембранного разделения мембранами с жесткой структурой проводились только для микро-, ультра- и нанофильтрации, а также при небольших рабочих давлениях (до 3 МПа) для обратного осмоса [2, 3]. При использовании мембран с жесткой структурой экспериментально отмечается линейный характер зависимости проницаемости от движущей силы процесса низконапорного обратного осмоса при неизменной селективности

$$G = A_1 (P - \Delta \pi), (\kappa \Gamma / \mathsf{M}^2 \cdot \mathsf{c}), \tag{2}$$

где A_1 – константа проницаемости растворителя, P – рабочее давление, $\Delta \pi$ – осмотическое давление.

В свою очередь процесс высоконапорного осмоса до сегодняшнего дня остается практически неизученным из-за трудностей, связанных с отсутствием соответствующих мембран, сложностью проектирования и изготовления аппаратов высокого давления. При этом представляет особый научный интерес ряд эффектов данного процесса, что делает актуальными его исследования.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ И РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования влияния рабочего давления на процесс высоконапорного обратного осмоса был спроектирован и изготовлен аппарат патронного типа (рис. 1) с герметично вмонтированными обратноосмотическими B-Si мембранами в форме капилляров.

Корпус аппарата был изготовлен из стали 12Х18Н10Т с внутренним диаметром $d_{6H} = 13$ мм и длиной l = 200 мм. Корпус содержал два штуцера для ввода разделяемой среды и вывода концентрата. В-Si мембраны имели наружный диаметр $d_{H} = =0,5-1,5$ мм, внутренний диаметр $d_{6H} = 0,15-0,8$ мм и длину l = 120-250 мм. Капилляры вклеивались в трубную решетку с одной стороны, а с противоположной стороны заделывались эпоксидной смолой. В качестве уплотнения применялась прокладка 4 из отожженной меди марки М2. В трубную решетку 3 герметично вклеивались капилляры 2 с использованием эпоксидной смолы.

Для изучения влияния высоких давлений на основные характеристики разделения B-Si мембран использовалась установка, представленная на рис. 2, включающая в себя лабораторный аппарат (рис. 1). В качестве исходного использован 0,05M раствор AlCl₃.



Рис. 1. Лабораторный аппарат с B-Si мембранами: 1 – корпус, 2 – микропористые капилляры, 3 – трубная решетка, 4 – прокладка

Fig. 1. Laboratory set-up with B-Si membranes. 1- body, 2 – microporous capillaries, 3 – tube grid, 4 – washer



Рис. 2. Схема лабораторной установки с использованием сжатого азота: 1 – манометр, 2 – термометр, 3 – баллон со сжатым азотом, 4 – капиллярная ячейка, 5 – вентиль Гоффа, 6 – ультратермостат, 7 – емкость для фильтрата Fig. 2. Scheme of the laboratory set-up with compressed nitrogen using. 1 – manometer, 2 – thermometer, 3 – balloon with compressed air, 4 – capillary cell, 5 – Goff valve, ultra thermostate,

7 – volume for filtrate

На рис. 3. представлены результаты экспериментов в аппарате с пористыми В-Si мембранами. Исследование структурных характеристик капиллярно-пористых стеклянных мембран проводилось низкотемпературной адсорбцией, адсорбцией паров бензола при комнатной температуре, адсорбцией паров воды, ртутной порометрией. Результаты исследований структурных характеристик показали, что средний радиус пор составляет 10-15 Å у партии B-Si мембран № 4, 12-19 Å – у № 5 и 22-27 Å – у № 2.

Результаты эксперимента свидетельствуют о том, что производительность аппарата J с B-Si мембранами линейно возрастает (см. верхний график рис. 3а)) с ростом давления.

Селективность при этом незначительно возрастает, что соответствует заключениям Дерягина и Чураева [4, 5]. При малых давлениях исходного раствора (до 5 МПа), в соответствии со свойствами связанной воды [4], работают только крупные поры с размером от 10^{-7} до $0,5 \cdot 10^{-8}$ м. Это объясняется свойствами воды в микрокапиллярах [4, 5]. При давлении 10 МПа включаются в работу поры порядка $0,5 \cdot 10^{-8} - 10^{-9}$ м. В силу этих же свойств избыточные давления в 15 – 20 МПа включали в работу поры наименьших размеров ($10^{-9} - 10^{-10}$ м), обеспечивая максимальный эффект процесса разделения обратным осмосом.



Рис. 3. Влияние величины движущей силы на производительность (а) и селективность (б) аппаратов с В-Si мембранами при разделении водного раствора AlCl₃ с концентрацией 0,05M. В-Si мембрана: 1 - партия №2, 2 - партия №4, 3 - партия №5

Fig. 3. Fig. 3. The influence of the driving force on the productivity (a) and selectivity (6) of devices with B-Si membranes at the separation of an aqueous solution of AlCl₃ of 0.05 M concentration. 1- B-Si membrane (lot N2), 2- B-Si membrane (lot N4), 3-B-Si membrane (lot N5)

Следует заметить, что величины J и φ не меняются во времени при эксплуатации B-Si мембран. В связи с этим мембрана партии №5 более эффективна по сравнению с мембраной партии №2 при разделении 0,05М раствора AlCl₃. Экспериментальные данные позволили нам выдать заводам-изготовителям мембран техническое задание на получение мембран, в которых доля пор размером от 10^{-8} до 10^{-9} м была бы максимальной, а доля пор от 10^{-7} до 10^{-8} была бы минимальной. Поры размером даже в 1 мкм должны отсутствовать в обратноосмотических мембранах. Такие практически значимые рекомендации стали возможны после проведения нами обширного количества экспериментов, которые проводились одновременно на 5 секциях параллельно с применением B-Si мембран.

Проведенные эксперименты показали, что потоки растворителя и растворенного вещества через мембрану будут меняться с изменением рабочего давления в аппарате обратного осмоса. Связано это с тем, что поры в B-Si мембранах имеют различные радиусы [6] и, соответственно, разную селективность, что для потоков растворителя и растворенного вещества, физический смысл которых подробно представлен в работах [6], может быть выражено уравнением

 $G = G_{\min} + G_{\max} = \alpha_1 P - \Delta \pi + \alpha_2 P$, (кг/м²·с) (3) где G_{\min} – поток через мелкие поры; G_{\max} – поток через крупные поры; α_1 и α_2 – константы; π – величина осмотического давления.

Для высоконапорного обратного осмоса $\Delta \pi << P$, поэтому допустимо принять, что $(P - \Delta \pi) \approx P$.

Для потока растворенного вещества

$$G'_{P} = G'_{\min} + G'_{\max} = \frac{D}{\delta_{k}} X_{1} - X_{2} + \alpha'_{2} P X_{1}, (K\Gamma/M^{2} c), (4)$$

где G_{min}^{I} – перенос растворенного вещества диффузией; G_{max}^{I} – перенос растворенного вещества через крупные поры; δ_{k} – толщина стенки капилляра; D – коэффициент диффузии растворенного вещества; X_{I} – концентрация исходного раствора; X_{2} – концентрация раствора, прошедшего через мембрану; α_{2}^{I} – константа.

В настоящее время не представляется возможным экспериментально определить величины $G_{min}, G_{max}, G^{I}_{min}$ и G^{I}_{max} в уравнениях (3) и (4). Исследования затруднены не только изменением [4] структуры и состава граничных слоев жидкостей, влияющих на скорость их течения через мелкие поры под действием градиента давления, но и по причине возникающих при этом дополнительных эффектов: капиллярного осмоса, электроосмоса и др.

При этом замечено [4], что задачи массообмена в пористых телах должны решаться с учетом одновременного действия всех перечисленных градиентов.

Преобразуя выражение (4) с учетом того, что для разбавленных растворов величина π определяется линейно, получим:

$$G_P = z\Delta\pi + \alpha'_2 P X_1, \tag{5}$$

где:

$$z = \frac{D}{\delta_{\kappa}} \cdot \frac{1}{\nu \Phi RT}.$$
 (6)

Здесь v – количество ионов, образующихся при диссоциации одной молекулы; Φ – практический осмотический коэффициент; R – газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Эксперименты с использованием B-Si мембран с жесткой структурой позволили сделать предположение, что с повышением рабочего давления движущая сила потока растворителя $P - \Delta \pi$ растет значительно быстрее, чем движущая сила для потока растворенного вещества $\Delta \pi$, подтверждающее рост селективности с повышением рабочего давления, характерный для высоконапорного обратного осмоса.

Таким образом, выявлено, что наиболее эффективно работает B-Si мембраны, которые имеют размеры пор от 10^{-8} до 10^{-10} м, которые рекомендованы заводам-изготовителям мембран к изготовлению, при этом мембраны с размером пор $\geq 10^{-7}$ м для обратного осмоса считать неэффективными.

ЛИТЕРАТУРА

- Дытнерский Ю.И. Мембранные процессы разделения жидких смесей. М.: Химия. 1975. 229 с.;
 Dytnerskiy Yu.I. Membrane processes of separation of liquid mixtures. M.: Khimiya. 1986. 229 p.
- Дытнерский Ю.И. Обратный осмос и ультрафильтрация. М.: Химия. 1978. 352 с.;
 Dytnerskiy Yu.I. Reverse osmosis and ultra filtration. М.:
- Khimiya. 1995. 352 р.
 3. Свитцов А.А. Введение в мембранную технологию. М.: ДеЛи принт. 2007. 208 с.;
 Svittsov А.А. Introduction to Membrane Technologies. М.: DeLi Print. 2007. 208 р. (in Russian).
- Чураев Н.В. Физикохимия процессов массопереноса в пористых телах. М.: Химия. 1990. 272 с.; Churaev N.V. Physics and Chemistry of Mass Transfer in Porous Bodies. M.: Khimiya. 1990. 272 p. (in Russian).
- Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М. Поверхностные силы. М.: Наука. 1985. 396 с.;
 Deryagin B.V., Churaev N.V., Muller V.M. Surface Forces. M.: Nauka. 1985. 396 p. (in Russian).
- Захаров С.Л., Ефремов А.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 9. С. 112-113;
 Zakharov S.L., Efremov A.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 9. P. 112-113 (in Russian).

УДК 621.867.4-492.2

А.Б. Капранова, И.И. Верлока, А.И. Зайцев

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ УСТРОЙСТВА ДЛЯ СОВМЕЩЕНИЯ СМЕШИВАНИЯ И ДЕАЭРАЦИИ ПОРОШКОВ

(Ярославский государственный технический университет. kap@yars.free.net, compvii@rambler.ru, zaicevai07@mail.ru)

Рассмотрен пример многофакторной оптимизации при расчете центробежного устройства с криволинейными лопастями для совмещения процессов смешивания и уплотнения порошков. Использован «принцип минимакса»: максимальность для производительностей - смесителя и деаэратора, порозности смеси, давления газа в ее порах, и минимальность для мощности привода, коэффициента неоднородности, площади поперечного сечения среды, толщины ее слоя.

Ключевые слова: оптимизация, параметры, процесс, целевая функция, устройство, совмещение процессов, смешивание, деаэрация, порошок, смесь, производительность, мощность, порозность, коэффициент газопроницаемости, коэффициент неоднородности

В настоящей работе приводится пример решения многофакторной оптимизационной задачи, возникающей при проектировании нового центробежного устройства, предназначенного для реализации двух совмещенных технологических операций по переработке сыпучих сред (смешивания [1] и уплотнения [2]). При этом основными оптимизируемыми параметрами являются следующие: конструктивные {x_i} (радиусы цилиндрических поверхностей R_0 и r_0 - корпуса и основы радиального крепления лопастей; характерные расстояния, описывающие изгиб эвольвентной лопасти - r_{01} , r_{N1} , ρ_1 , ρ_2 ; число лопастей N; их высоту h) и один режимный из набора {y} (угловая скорость вращения рабочей зоны ω) [3]. Формирование целевой функции, соответствующей проблеме поиска указанного набора оптимальных параметров $\{x_i^*, y_i^*\}$ нового центробежного устройства дополнительно осложняется необходимостью учета ряда функциональных критериев, влияющих на качество готовой продукции и интегральные характеристики совмещаемых процессов. Одновременно наблюдаются взаимоисключающие условия протекания совмещаемых процессов - дополнительное насыщение газом ингредиентов при их циркуляционном движении (при смешивании) и минимизация объема несущей фазы уплотняемой смеси без упругопластической деформации частиц (при деаэрации). Проблема совмещения данных операций может быть решена с помощью конструктивного выбора профиля криволинейных лопастей, формирующих ячейки центробежного устройства.

Предлагается сформировать набор целевых функций W_s с детерминированием в них выделенных критериев (не более двух в одной W_s) и разделением по значимости учета наборов оптимизируемых параметров устройства $\{x_{si}, y_{si}\}$, чтобы реализовывалась или двухфакторная, или однофакторная задачи. Отдельно проанализируем выбираемые функциональные критерии. Профиль лопатки аппарата оценивается с помощью минимизации двух функциональных критериев: общей площади поперечного сечения материала $S_2(x_i, y)$ [2] и толщины его слоя $l_c(x_i, y)$ [4] в ячейке аппарата, которые могут участвовать в формировании W_1 в зависимости от $\{x_{1i}\}=\{R_0, r_0\}$ в виде

$$W_{1} = \{ [S_{2}^{(a)} - S_{2}(x_{1i}, x_{m}(x_{1i}), x_{3i}^{(a)}, y^{(a)})]^{2} (S_{2}^{(a)})^{-2} + [I_{c}^{(a)} - I_{c}(x_{1i}, x_{m}(x_{1i}), x_{3i}^{(a)}, y^{(a)})]^{2} (I_{c}^{(a)})^{-2} \}^{1/2}$$
(1)

при $\{x_i\} = \{x_{1i}, x_m(x_{1i}), x_{3i}\}; \{x_m\} = \{r_{01}, r_{N1}, \rho_1, \rho_2\}, m=1,...,4; \{x_{3i}\} = \{N, h\}; x_i^{(a)} = (x_{imin+}x_{imax})/2; y_i^{(a)} = (y_{imin+}+y_{imax})/2; S_2^{(a)} = S_2(x_{1i}^{(a)}, x_m(x_{1i}^{(a)}), x_{3i}^{(a)}, y^{(a)}); l_c^{(a)} = l_c(x_{1i}^{(a)}, x_m(x_{1i}^{(a)}), x_{3i}^{(a)}, y^{(a)}); n_c^{(a)} = l_c(x_{1i}^{(a)}, x_m(x_{1i}^{(a)}), x_{3i}^{(a)}, y^{(a)}).$ Причем составляющие набора $\{x_m\} = \{r_{01}, r_{N1}, \rho_1, \rho_2\}, m=1,...,4$ являются функциями $x_m = x_m(x_{1i}),$ полученными из условий экстремума в форме $\partial l_c / \partial x_m = 0.$

Отыскание пределов изменения искомых параметров лопатки в виде неравенств $x_{imin} \le x_{1i} \le \le x_{imax}$ и $x_{3imin} \le x_{3i} \le x_{3imax}$ осуществляется с помощью: автономного ограничения на режимный параметр $\omega_{\min} \le \omega \le \omega_{\max}$ согласно условию для числа Фруда $Fr = \omega^2 r_1/g$ (например, экспериментально

установлено 21 \leq Fr \leq 45) и функциональных зависимостей $x_m = x_m(x_{1i})$ [3]. Поиск $\{x_{3i}^*\} = \{N^*, h^*\}$ выполняется с помощью W_3 при условиях максимальности порозности уплотняемого материала $\alpha_2^{(2)q}$ и давления газа в порах, определяемого начальным приближением $P_1^{(0)q}$ [2]

$$W_{3} = \{\sum_{q=1}^{n} ([P_{1}^{(0a)q} - P_{1}^{(0)q}(x_{1i}^{*}, x_{m}(x_{1i}^{*}), x_{3i}, y_{W2}^{*})]^{2} \times (P_{1}^{(0a)q})^{-2} + [\alpha_{2}^{(2a)q} - \alpha_{2}^{(2)q}(x_{1i}^{*}, x_{m}(x_{1i}^{*}), x_{3i}, y_{W2}^{*})]^{2} \times (\alpha_{2}^{(2a)q})^{-2})\}^{1/2},$$

$$(2)$$

где $P_1^{(0a)q} = P_1^{(0)q} (x_{1i}^*, x_m(x_{1i}^*), x_{3i}^{(a)}, y_{W2}^*); \alpha_2^{(2a)q} = = \alpha_2^{(2)q} (x_{1i}^*, x_m(x_{1i}^*), x_{3i}^{(a)}, y_{W2}^*); y_{W2}^*$ - оптимальное значение режимного параметра, соответствующее решению задачи с целевой функцией W_2 . Эффективность работы проектируемого устройства определяется его производительностью и мощностью привода в зависимости от ω . Однако данные критерии могут быть рассчитаны с позиций применения аппарата, как уплотнителя, как смесителя, как установки с совмещением технологических операций смешивания порошковых компонентов и деаэрации их смеси. В связи с этим моделируются две функции цели: W_2 и W_4 с одним режимным параметром ω

$$W_{2} = \{\sum_{q=1}^{u} ([Q^{(a)q} - Q^{q}((x_{1i}^{*}, x_{m}(x_{1i}^{*}), x_{3i}^{(a)}, y_{W2}))]^{2} \times (Q^{(a)q})^{-2} + [N^{(a)q} - N^{q}((x_{1i}^{*}, x_{m}(x_{1i}^{*}), x_{3i}^{(a)}, y_{W2}))]^{2} \times (N^{(a)q})^{-2}\}^{1/2}$$
(3)

$$W_{4} = \{ [Q_{s}^{(a)} - Q_{s}(x_{1i}^{*}, x_{m}(x_{1i}^{*}), x_{3i}^{*}, y_{W4})]^{2} (Q_{s}^{(a)})^{-2} + \\ + [V^{(a)} - V(x_{*}^{*}, x_{1}^{*}, x_{3i}^{*}, y_{W4})]^{2} (V^{(a)})^{-2} \}^{1/2},$$
(4)

Где $Q^{(a)q} = Q^q(x_{1i}^*, x_m(x_{1i}^*), x_{3i}^{(a)}, y_{W2}^*); N^{(a)q} = N^q(x_{1i}^*, x_m(x_{1i}^*), x_{3i}^{(a)}, y_{W2}^*); N^{(a)q} = N^q(x_{1i}^*, x_m(x_{1i}^*), x_{3i}^{(a)}, y_{W2}^*); Q_s^{(a)} = Q_s(x_{1i}^*, x_m(x_{1i}^*), x_{3i}^{(a)}, y_{W4}^*); V_c^{(a)} = V_c(x_{1i}^*, x_m(x_{1i}^*), x_{3i}^{(a)}, y_{W4}^*); y_{W2}^*; y_{W4}^* = y^* - OII$ тимальные значения для W₂ и W₄. Функция W₂ для деаэратора и задается критериями производительности Q^q и мощности привода N^q [5]; W_4 - для смесителя с минимальным значением коэффициента неоднородности тонкодисперсной среды V_c , а также максимальной производительностью Q_s для установки с совмещением операций [1]. При этом к входным данным помимо физико-механических характеристик q-го порошкового материала добавляются динамические характеристики процессов (коэффициенты газопроницаемости [6] и макродиффузии [7]). Расчет целевых функций согласно формулам (1)-(4) позволяет разбить оптимизационную задачу на несколько этапов в соответствии с их числом. На каждом этапе методом случайного поиска с алгоритмом наилучшей пробы со 100 начальными точками производится отыскание локализации точки оптимума целевой функции и градиентным способом проверяется условие прекращения расчетов

$$\nabla W(x_{z+1}; y_{z+1}) - \nabla W(x_z; y_z) = \delta_w < 0$$
 (5)

При неудачной проверке - возврат к предыдущей позиции. После первых 50 начальных значений точек не произошло увеличения точности вычисления оптимума в каждом проведенном цикле. Решения оптимизационной задачи $\{x_{1i}^*\}$ с условием (5) достигается при минимизации W_1 (рис. 1); $\{x_m^*\}$ - согласно зависимостям $x_m = x_m(x_{1i})$; $x_{3i}^*\}$ - при минимизации функции W3; y_{W2}^* - при использовании W_2 ; ω^* - при применении W_4 .



Рис. Зависимость целевой функции W_1 от набора конструктивных параметров $\{x_{1i}\}$

Fig. The dependence W_1 of target function on set of design parameters $\{x_{1i}\}$

В примере получения смеси из каолина ГОСТ 2135-75 и технического углерода П803 ГОСТ 7885-86, данные о физико-механических характеристиках которых содержатся в работе [6], искомые оптимальные значения показателей центробежного аппарата при значениях $W_1 = 2,311 \cdot 10^{-11}$, $W_2 = 1,441 \cdot 10^{-10}$, $W_3 = 8,790 \cdot 10^{-10}$, $W_4 = 1,572 \cdot 10^{-9}$ и $\omega^* = 35,31$ с⁻¹ равны: $r_0^* = 7,2 \cdot 10^{-2}$ м, $R_0^* = 2,66 \cdot 10^{-1}$ м, $r_{01}^* = 9,9 \cdot 10^{-2}$ м, $r_{N1}^* = 1,09 \cdot 10^{-1}$ м, $\rho_1^* = 1,26 \cdot 10^{-1}$ м, $\rho_2^* = 1,66 \cdot 10^{-1}$ м, $N^* = 6,021$, $h^* = 1,61 \cdot 10^{-1}$ м.

Приведенная инженерная методика использована при создании опытно-промышленных образцов центробежных аппаратов с криволинейными лопастями, которые прошли успешные испытания в качестве: смесителя сыпучих материа-

Кафедра теоретической механики

лов, уплотнителя порошков, а также как устройства для получения высококачественных деаэрированных смесей тонкодисперсных сред на опытных производствах ЗАО «Лакокраска» (г. Ярославль) с показателями для производительности Q=90 кг/ч и коэффициента неоднородности $V_c=(14-21)$ %.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части (проект № 626, № госрегистрации 01201460402).

ЛИТЕРАТУРА

 Капранова А.Б., Зайцев А.И. Моделирование процесса смешивания сыпучих сред в центробежном устройстве. Ярославль: ЯГТУ. 2010. 80 с.;
 Каргапоvа А.В., Zaitsev A.I. Modeling the mixing process

of granular materials in a centrifugal device. Yaroslavl: YSTU. 2010. 80 p. (in Russia).

 Капранова А.Б., Зайцев А.И. Моделирование процесса деаэрации порошков в центробежном устройстве. Ярославль: ЯГТУ. 2010. 100 с.;
 Каргапоvа А.В., Zaitsev A.I. Modeling the deaeration process of powders in a contributed device. Verselault

process of powders in a centrifugal device. Yaroslavl: YSTU. 2010. 100 p. (in Russia).

- Капранова А.Б. // Математ. моделирование. 2009. Т. 21. Вып. 4. С. 44-58;
 Каргароуа А.В. // Matematicheskoe Modelirovanie. 2009.
 - **Kapranova A.B.** // Matematicheskoe Modelirovanie. 2009. V. 21. N 4. P. 44-58 (in Russian).
- Капранова А.Б., Зайцев А.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 8. С. 79-80; Каргапоvа А.В., Zaitsev А.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 8. P. 79-80 (in Russian).
- Капранова А.Б., Зайцев А.И., Лебедев А.Е. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. Вып. 4. С. 110-112;
 Каргапоvа А.В., Zaitsev А.І., Lebedev А.Е. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2007. V. 50. N 4. P. 110-112 (in Russian).
- 6. Капранова А.Б., Зайцев А.И. Механическое уплотнение тонкодисперсных материалов. М.: Экон-информ. 2011. 247 с.;

Kapranova A.B., Zaitsev A.I. Mechanical compaction of fine materials. M.: Ekon-inform. 2011. 247 p. (in Russia).

7. Капранова А.Б. // Математ. моделир. 2009. Т. 21. Вып. 3. С. 83-94;

Kapranova A.B. // Matematicheskoe modelirovanie. 2009. V. 21. N 3. P. 83-94 (in Russian).

А.Б. Голованчиков, А.А. Шагарова

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕЧЕНИЯ ВЯЗКОПЛАСТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИОННОЙ МАССЫ В ШНЕКОВОМ РЕАКТОРЕ С МАЛОВЯЗКИМ ПРИСТЕННЫМ СЛОЕМ

(Волгоградский государственный технический университет) E-mail: shagarang@mail.ru

Проведены исследования структуры потока в инековом реакторе с вязкопластичной реакционной средой. Выполнен сравнительный анализ кривых отклика инекового реактора с вязкопластичной реакционной средой и типовых моделей структуры потоков. Показано, что увеличение степени конверсии в инековом реакторе с вязкопластичной реакционной массой достигается при подаче в пристенный слой «смазки» из маловязкой жидкости, при этом степень конверсии возрастает на 7-8% при расходе маловязкой жидкости, составляющем менее 6% от расхода реакционной массы.

Ключевые слова: структура потока, шнековый реактор, вязкопластичная реакционная среда, степень конверсии

В работах [1-2] показано, что при подаче в пристенный слой шнекового аппарата маловязкой жидкости структура потоков основной высоковязкой жидкости переходит от режима реального вытеснения к режиму практически идеального вытеснения с безградиентным профилем скорости.

Реологические свойства перерабатываемых реакционных масс (суспензии, пластичные смазки, расплавы и растворы полимеров) во многих случаях описываются вязкопластическим уравнением состояния. Поэтому представляет интерес рассмотреть переработку таких материалов в шнековом реакторе с создаваемым маловязким пристенным слоем.

Физическая модель такого течения показана на рис. 1 и представляет собой цилиндрический канал радиуса R и длины l, внутри которого осесимметрично с угловой скоростью ω вращается и движется в осевом направлении со скоростью uстержень радиуса $R_{\rm B}$. Основной поток вязкопластичной жидкости с параметрами τ_0 и η движется в кольцевом зазоре радиусом R_r , поток маловязкой жидкости μ движется в пристенном кольцевом слое $R_{\mu} - R_r$. Дифференциальное уравнение в напряжениях для осевого течения вязкопластичной реакционной массы в шнековом реакторе при небольшой скорости вращения шнека вдоль оси Zимеет вид [3]:

$$-\frac{\partial p}{\partial z} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial \mathbf{v} \cdot \boldsymbol{\tau}_{rz}}{\partial r} = 0 \tag{1}$$

В шнековых реакторах, работающих в режиме свободного выхода (внешнее давление отсутствует), т.е. $\frac{\partial p}{\partial z} = 0$ [4].



Рис. 1. Схема течения реакционной массы в шнековом реакторе: *а* – эпюра касательных напряжений и профиль скорости для вязкопластичной жидкости, *б* – эпюра касательных напряжений для вязкопластичной жидкости с кольцевым пристенным слоем вязкой жидкости

Fig. 1. Diagram of the reaction mass flow in a screw reactor: a - plot of tangential stresses and velocity profile for viscoplastic liquid, δ-plot of tangential stresses for viscoplastic liquid with ring wall layer of viscous liquid

Тогда зависимость касательных напряжений от радиуса принимает вид гиперболы:

$$\tau_{rz} = \frac{C_1}{r},\tag{2}$$

где С₁ – постоянная интегрирования.

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2015 том 58 вып. 12

Для реакционной массы с реологическим уравнением состояния Шведова-Бингама:

$$\tau_{rz} = \tau_0 \pm \eta \frac{dV}{dz},\tag{3}$$

где τ_0 – предельное напряжение сдвига, Па, η - пластическая вязкость, Па·с,

необходимо обеспечить градиентное (бесстопорное течение) в кольцевом зазоре между цилиндрической стенкой и радиусом R_H и шнеком радиусом R_B , то есть при $\mathbf{r} = R_H$ $\tau_{rz} = \tau_0$. Тогда:

$$C_1 = \tau_0 \cdot R_H \tag{4}$$

Решая совместно уравнения (2) и (3) с учетом (4) после интегрирования получаем уравнение для профиля скорости реакционной массы с учетом граничного условия прилипания: $r = R_H V = 0$.

$$V = -\frac{\tau_0}{\eta} \, \mathbf{R}_H - r \, \mathbf{\dot{f}} + \frac{\tau_0 \cdot R_H}{\eta} \ln \! \left(\frac{R_H}{r} \right) = 0. \tag{5}$$

Тогда минимальная скорость продольного движения U реакционной массы в бесстопорном (градиентном) режиме течения будет описываться формулой:

Таким образом, бесстопорное течение в шнековом реакторе с вязкопластичной реакционной массой возможно при продольной скорости $U_z > U$.

В таблице приведены результаты расчетов касательных напряжений, скорости и градиентов скорости вязкопластичной реакционной массы при $\tau_0 = 1\Pi a$, $\eta = 0, 1\Pi a \cdot c$, $R_H = 0, 1M$ и $R_B = 0, 04M$. Особенностью рассматриваемого течения является то, что при $r = R_B V = U$.

Таблица

Зависимость кинетических и динамических параметров от радиуса при бесстопорном течении вязкопластичной реакционной массы в шнековом реакторе *Table*. The dependence of kinetic and dynamic parameters on the radius at the flow no stop of viscoplastic reaction mass in a screw reactor

Наименование параметра	Обозначение и размерность		Вели	чина па	араметр	a	
Радиус	r, м	0,04	0,052	0,064	0,076	0,088	1
Скорость	V, м/с	0,316	0,174	0,0863	0,0344	0,0078	0
Градиент скорости	dv/dr, c ⁻¹	-15	-9,23	-5,62	-3,16	-1,36	0
Касательные напряжения	$\tau_{\rm rz}$, Па	2,5	1,923	1,562	1,316	1,136	1

Расход реакционной массы определяется из уравнения неразрывности:

$$q_{v} = 2\pi \int_{R_{v}}^{R_{H}} V \cdot r \cdot dr$$

которое после интегрирования с учетом уравнения (5) принимает вид:

$$q_{\nu} = 2\pi \frac{\tau_0}{\eta} \left[-\frac{R_H \cdot R_B^2}{2} \ln \left(\frac{R_H}{R_B} \right) - \frac{R_H}{4} \, \left(R_H^2 - R_B^2 \right) \right] + \frac{R_H^3 - R_B^3}{3} = 0$$
(7)

а средняя скорость описывается формулой:

$$V_c = \frac{q_v}{\pi \left(\mathbf{R}_H^2 - R_B^2 \right)}.$$
 (8)

Определим функцию отклика реакционной массы в шнековом реакторе с профилем скорости, описываемым уравнением (5).

Так как элементарная площадь под графиком функции отклика характеризует долю расхода в кольцевом сечении *r* толщиной *dr* [5]:

$$C \cdot d\theta = \frac{2\pi \cdot V \cdot dr}{\pi \left(\mathbf{k}_{H}^{2} - R_{B}^{2} \right) V_{c}}, \qquad (9)$$

где θ - безразмерное нормированное время: $\theta = \frac{t}{t_c}$

ИЛИ $\theta = \frac{V}{V}$

Тогда:
$$d\theta = -\frac{V_c}{V^2} dV$$
 и функция отклика, вы-

раженная через скорость и её градиент, может быть записана в виде:

$$C = -\frac{2r \cdot V^3}{\langle \mathbf{k}_H^2 - R_B^2 \, \dot{V}_c^2 \cdot \langle \mathbf{V} / dr}, \qquad (10)$$

График С-функции отклика шнекового реактора с вязкопластичной реакционной массой представлен на рис. 2. Здесь же для сравнения приведены графики С-функций отклика типовых моделей структуры потоков.

Как видно из графиков (рис. 2) структура потока вязкопластичной жидкости в шнековом реакторе крайне неудачная: доля молекул реакционной массы, находящихся в реакторе время меньшее среднего времени пребывания составляет 82%, в реакторе идеального смешения – 63%, в трубчатом реакторе с ламинарным потоком - 75%.

Определим конечную относительную концентрацию реагирующего компонентва A в шнековом реакторе с вязкопластичной реакционной массой для простой элементарной реакции $A \xrightarrow{k} R$ и интегральным кинетическим уравнением в безразмерном виде:

$$C_a = \exp \mathbf{(k \cdot t_c \cdot \theta)}, \qquad (11)$$

где $C_a = c_A / c_{A0}$ - безразмерная относительная концентрация компонента A, c_A и c_{A0} - соответственно текущая и начальная размерная концентрация компонента A, моль/м³.



Рис. 2. Графики функций отклика: 1 - шнековый реактор с вязкопластичной реакционной массой, 2 - идеальный смеситель, 3 – идеальный вытеснитель, 4- течение вязкой жидкости в трубе, 5 – шнековый реактор с вязкопластичной реакцион-

ной массой и вязким пристенным слоем толщиной 0,01м Fig. 2. Graphs of response functions: 1-screw reactor with viscoplastic reaction mass, 2-the perfect mixer. 3-the perfect plug, 4-for viscous fluid in the pipe, 5-screw reactor with viscoplastic reaction mass and viscous wall layer of 0.01 m thickness

Конечная безразмерная концентрация компонента A на выходе из шнекового реактора описывается уравнением модели реального вытеснения:

$$C_{a\kappa} = \int_{\theta_0}^{\infty} C \cdot C_a d\theta, \qquad (12)$$

где θ_0 – время запаздывания (время пребывания в реакторе самых быстрых молекул):

$$\theta_0 = \frac{V_c}{U} \, .$$

Для сравнения конечные безразмерные концентрации в реакторах идеального вытеснения и смешения описываются соответственно формулами [6]:

$$C_{ab} = \exp\left\{k \cdot t_{c}\right\}$$

$$C_{ac} = \frac{1}{\left\{k \cdot t_{c}\right\}}$$
(13)

Несобственный интеграл в уравнении (12) для удобства численных расчетов на ЭВМ можно преобразовать в определенный интеграл с учетом выражений (10) и (11):

$$C_{a\kappa} = \int_{R_B}^{R_H} \frac{2r \cdot V \cdot \exp\left(-k \cdot t_c \frac{V_c}{V}\right) \cdot dr}{R_H^2 - R_B^2 V_c}.$$
 (14)

Результаты расчетов конечных относительных концентраций исходного компонента А для различных значений параметра $k \cdot t_c$ представлены на рис. 3.

Анализ графических зависимостей, представленных на рис. 3, показывает, что степень конверсии в шнековом реакторе с вязкопластичной реакционной массой при градиентном течении сравнима со степенью конверсии реактора идеального смешения, причем при малых параметрах $k t_c (k t_c < 3)$ она даже меньше, чем в реакторе идеального смешения.

Для увеличения степени конверсии в шнековом реакторе с вязкопластичной реакционной массой необходимо «улучшить» структуру потока. Этого можно достичь, подавая в пристенный слой «смазку» из маловязкой жидкости.

Рассмотрим такое двухслойное кольцевое течение маловязкой жидкости в пристенном слое толщиной $\delta = R_H - R_r$ и вязкопластичной реакционной массы в кольцевом слое $\Delta = R_r - R_B$ (рис. 1, б).



Рис. 3. Зависимость относительной безразмерной концентрации от параметра *k t*_c: 1 – шнековый реактор с вязкопластичной реакционной массой, 2 – идеальный вытеснитель,

3 – идеальный смеситель, 4 – трубчатый реактор с вязкой реакционной массой, 5 – шнековый реактор с вязкопластичной реакционной массой и пристенным слоем вязкой жидкости толщиной 0,01м

Fig. 3. The dependence of relative dimensionless concentration on parameter $k \cdot t_c$: 1-screw reactor with viscoplastic reaction mass, 2-perfect plug, 3- perfect mixer. 4-tube reactor with viscous reaction mass, 5-screw reactor with viscoplastic reaction mass and wall

layer of viscous liquid of 0.01 m thickness

Для касательных напряжений, описываемых уравнением (2), и вязкой жидкости в пристенном слое с реологическим уравнением:

$$\tau = \pm \mu \frac{dV_r}{dz}.$$
 (15)

После их совместного решения получаем:

$$V_{\scriptscriptstyle g} = -\frac{c_3 \cdot \ln r}{\mu} + c_4,$$

где *c*₃ и *c*₄ – постоянные интегрирования.

Для основного потока реакционной массы с реологическим уравнением Шведова-Бингама (3) формула профиля скорости приобретает вид:

$$V = \frac{\tau_o \cdot r}{\eta} - \frac{c_1}{\eta} \ln r + c_2.$$

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2015 том 58 вып. 12

71

Для определения постоянных интегрирования воспользуемся граничными условиями:

 $r = R_{H}, V_{g} = 0; r = R_{B}, V = U; r = R_{r}, V_{g} = V = V_{r}; \tau_{r} = \tau_{0}.$ Последнее условие обеспечивает градиентное течение реакционной массы в кольцевом зазоре $\Delta = R_{r} - R_{B}.$

Система уравнений для профиля скоростей обеих жидкостей с учетом граничных условий приобретает вид:

$$V_{e} = \frac{\frac{\tau_{0} \, \mathbf{R}_{r} - R_{B}}{\eta} \frac{\tau_{o} \cdot R_{r} \left(\frac{R_{r}}{R_{B}}\right)}{\ln\left(\frac{R_{H}}{R_{r}}\right)} + U \ln\left(\frac{R_{H}}{r}\right); \quad (16)$$

$$V = \frac{\tau_{0}}{\eta} \, \mathbf{I} - R_{B} = \frac{\tau_{0} \cdot R_{r}}{\eta} \ln\left(\frac{r}{R_{B}}\right) + U$$

Минимальная скорость U продольного движения реакционной массы в бесстопорном режиме течения можно определить, проинтегрировав уравнение неразрывности:

$$q_{v} = 2\pi \prod_{R_{B}} \left[\frac{\tau_{0}}{\eta} \left(-R_{B} \right) - \frac{\tau_{0} \cdot R_{r}}{\eta} \ln \left(\frac{r}{R_{B}} \right) + U \right] r dr$$

откуда:

$$U = V_c + \frac{2\tau_0}{\eta \langle \mathbf{k}_r^2 - R_B^2 \rangle} \left[-\frac{\langle \mathbf{k}_r^3 - R_B^3 \rangle}{3} + \frac{R_B \langle \mathbf{k}_r^2 - R_B^2 \rangle}{2} + \frac{R_r^3 \ln(\frac{R_r}{R_B})}{2} - \frac{R_r \langle \mathbf{k}_r^2 - R_B^2 \rangle}{4} \right]$$

Результаты расчетов функции отклика для вязкопластичной реакционной массы с маловязким пристенным слоем толщиной $\delta=0,01$ м по уравнению (10) для профиля скорости, описываемым вторым уравнением системы (16), представлены на рис. 2 (кривая 5), а зависимость конечной относительной концентрации компонента A от параметра $k t_c$, рассчитанная по уравнению (14), – на рис. 3 (кривая 5).

Как видно из рис. 2 график функции отклика при течении вязкопластичной реакционной массы с маловязким пристенным слоем по структуре потока сдвигается вправо к структуре потока лами-

Кафедра процессов и аппаратов химических производств

нарного течения вязкой жидкости в трубе, и доля молекул реакционной массы, находящихся в реакторе время меньше среднего, уменьшается с 82% до 70% при одинаковом расходе $q_v=1,8\cdot10^{-3}$ м³/с. Поэтому степень конверсии становится близкой к степени конверсии в трубчатом реакторе с ламинарным потоком вязкой жидкости (кривые 4 и 5 на рис. 3).

Таким образом, подача в пристенный слой шнекового реактора вязкой жидкости, когда реакционная масса обладает вязкопластичными свойствами, позволяет увеличить степень конверсии на 7-8%, при расходе маловязкой жидкости, составляющем менее 6% от расхода реакционной массы.

ЛИТЕРАТУРА

- Голованчиков А.Б., Шагарова А.А., Дулькина Н.А. // Хим. пром-ть. 2009. Т. 86. № 1. С. 37-44; Golovanchikov А.В., Shagarova А.А., Dulkina N.A. // Khim. prom-t. 2009. V. 86. N 1. P. 37-44 (in Russian).
- Голованчиков А.Б., Шагарова А.А., Дулькина Н.А. // Хим. пром-ть сегодня. 2009. № 8. С. 32-36; Golovanchikov А.В., Shagarova А.А., Dulkina N.A. // Khim. prom-t. segodnya. 2009. N 8. Р. 32-36 (in Russian).
- Мидлман С. Течение полимеров. М.: Мир. 1971. 259 с.; Middlman S. The flow of polymers. М.: Mir. 1971. 259 p. (in Russian).
- Торнер Р.В. Основные процессы переработки полимеров. М.: Химия. 1972. 453 с.;
 Thorner R.V. Basic processes of polymer processing. М.: Khimiya. 1972. 453 р. (in Russian).
- Закгейм А.Ю. Введение в моделирование химикотехнологических процессов. М.: Химия. 1982. 288 с.; Zakgeiym A.Yu. Introduction to the modelling chemicaltechnological processes. М.: Khimiya. 1982. 288 p. (in Russian).
- Кафаров В.В. Методы кибернетики в химии и химической технологии. М.: Химия. 1976. 463 с.;
 Kafarov V.V. Methods of cybernetics in chemistry and chemical engineering. М.: Khimiya. 1976. 463 p. (in Russian).

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОТВЕРЖДЕНИЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА БАЗЕ ПРОПАРГИЛ-МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФЕНОЛ-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

(*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, **ЗАО «ИНУМиТ») e-mail: kalugin_denis@mail.ru

Провели моделирование кинетики неизотермического процесса отверждения композиционных материалов, армированных углеродным и стеклянным волокном, на базе пропаргил-модифицированных фенол-формальдегидных смол с различной энтальпией отверждения. Моделирование проводили для композиционного материала с содержанием связующего 40% масс. Было показано, что в зависимости от типа армирующего наполнителя изменяется предельное значение удельной энтальпии отверждения связующего, позволяющее проводить процесс отвеждения композита без некотролируемого выделения тепла и термодеструкции образца. Для композиционного материала на основе углеродного волокна данное значение составляет 620Дж/г, для материала на основе стекловолокна – 460Дж/г, что связано с различными теплофизическими характеристиками данных наполнителей.

Ключевые слова: пропаргил-модифицированная фенольная смола, термостойкость, моделирование, отверждение

ВВЕДЕНИЕ

Процесс отверждения пропаргил-модифицированных фенольных смол сопряжен со значительным выделением тепла, что может привести к потере контроля над процессом отверждения[1]. Для модельных экспериментов была использована смола с энтальпией отверждения 855 Дж/г [2]. В случае полимерной матрицы с низкой теплопроводностью существует серьезный риск перегрева, что приводит к разложению образца и образованию дефектов. Математическое моделирование позволяет определить оптимальные условия для процесса отверждения и избежать неконтролируемого перегрева композиционного материала.

Реальные условия отверждения для процесса инжекционного формования предполагают быстрое отверждение в форме до конверсии не менее 45-50% [3]. Этого достаточно, чтобы композиционный материал имел достаточную устойчивость формы, которая обеспечивает извлечение из формы без пространственных деформаций. Целью моделирования была оптимизация процесса отверждения для соблюдения вышеперечисленных условий в процессе формования композиционного материала.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Процесс синтеза смолы детально описан ранее [4]. В одногорлую колбу, снабженную обратным холодильником, поместили новолачную смолу (10,6 г, 0,1 моль) и растворили в 50 мл диметилацетамида. Затем при постоянном перемешивании добавили карбонат калия (13,8 г, 0,1 моль), после чего не выключая перемешивания постепенно в течение 10 мин прилили пропаргил хлорид (4,47 г, 0,06 моль). Реакционную смесь нагрели до 60 °С и при постоянном перемешивании оставили на ночь. Затем реакционную смесь отфильтровали от неорганических солей и упарили на роторном испарителе при 1 мм.рт.ст при 100 °С в течение 4 ч. Получили темную вязкую смолу с выходом 95%. M_w =6000, M_w/M_n =5,8. 1H-NMR (600 MHz, (CH₃)₂SO, δррт) 3,4-4,0 (m, 2,46H, -CH₂-, C≡CH), 4,5-4,8 (m, 1,2H, OCH₂), 6,5-7,2 (m, 3H, ArH).

В табл. 1 приведены суммарные данные по термических характеристикам синтезированных смол.

Таблица 1 Термические характеристики синтезированных смол Table 1. Thermal parameters of synthesized resins

<i>Tuble 1.</i> Thermal parameters of synthesized resins							
		Х	Каракте	ристи	Свойства отвер-		
Pr,		отверждения				жденн	ых смол
Смола	%	T _i ,	T _{max} ,	T _{end} ,	ΔH,	v °C	т °C
		°C	°C	°C	Дж/г	1 _c , C	$1_{5\%}, C$
PN-25	25	193	235	270	239	52.3	316
PN-49	49	198	228	263	730	58.7	379
PN-60	60	202	236	278	855	64	387
PN-86	86	203	235	289	1030	63.0	423

Анализ неизотермической кинетики был проведен с использованием программного обеспечениея NETZSCH Thermokinetics 3.0 [5]. Данный подход описан Опферманном [6]. В программном пакете используются модельно-независимые методы анализа, а также аппроксимация с помощью различных моделей.Анализ проведен по данным дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученным на оборудовании DSC 204 F1 Phoenix®.

Для проведения анализа 5-7 мг образца нагревали со скоростью 2,5; 5; 10 К/мин в интервале температур 30-350 °С в атмосфере аргона при скорости потока газа 100 мл/мин. Для выбранных условий эксперимента предварительно провели калибровку температуры и чувствительности.

Теплопроводность и теплоемкость композиционного материала измеряли с помощью прибора NETZSCH LFA 457 в соответствие со стандартом ASTM E-1461 [7]. Теплофизические характеристики композиционных материалов представлены в табл. 2.

Таблица 2 Теплофизические характеристики композиционных материалов на основе углеродных и стеклянных волокон с массовой долей связующего 40% масс *Table 2*. Thermal properties of carbon and glass fibers based on composite materials with resin content of

40% mass

Наполнитель	Плотность компо- зита, г/см ³	k, Вт/м·К	С, Дж/г•К
Углеродное волокно	1,6	0,36	1,4
Стекловолокно	1,8	0,31	1,0

Спектры ЯМР записывали на приборе Bruker Avance 600 при 600МГц для ¹Ни 125МГц для ¹³С спектров с использованиеДМСО-d6 в качестве растворителя.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства синтезированных смол

Из табл. 2 видно, что все синтезированные смолы независимо от содержания (Pr, %) пропаргильных групп имеют сопоставимые температуры начала (T_i), максимума (T_{max}) и конца (T_{end}) отверждения. С ростом содержания пропагильных групп увеличиваются значения коксового остатка (Y_c) и температуры, при которой наблюдается потеря массы в размере 5% (Т_{5%}), однако при этом также растет и значение удельного тепловыделения при отверждении (ΔH). С точки зрения процесса формования композиционного материала должен быть найден копромисс между термическими свойствами отвержденной смолы и удельного тепловыделения (содержания пропаргильных звеньев), которое позволит безопасно проводить процесс прессования.

Описание математической модели

Математическая модель описывает термические процессы, происходящие при отверждении композиционного материала на базе смолы PN-60. Для моделирования процесса перераспределения тепла в композиционном материале при его отверждении было использовано программное обеспечение COMSOL Multiphysics [8].

Процесс распределения тепла описывается уравнением теплопроводности с учетом выделения тепла при отверждении смолы:

$$\rho C_p \frac{\partial T}{\partial t} = \sum_{i=1}^3 k \frac{\partial^2 T}{\partial x_i^2} + \rho_r H_U \frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}$$
(1)

где, T – температура, t – время, x_i – декартовы координаты, k–коэффициент теплопроводности, ρ – плотность композита, C_p –удельная теплоемкость, ρ_r –плотность связующего, H_u –теплота, выделяющаяся при отверждении смолы (с учетом содержания в композите), α –степень конверсии, $d\alpha/dt$ – скорость отверждения.

Скорость выделения тепла была определена на основании исследования кинетики процесса отверждения. Доля отвержденной смолы α , прямо пропорциональна выделившемуся теплу ΔH : $\alpha = \Delta H / \Delta H_0$, где ΔH_0 – общее количество теплоты, выделяющееся при полном отверждении смолы.

Кривые отверждения ДСК-анализа могут быть описаны уравнением Аррениуса:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E/RT} f(\alpha)$$
 (2)

Статистический анализ кривых ДСК показал, что наилучшее описание достигается с применением одностадийной модели с уравнением n-го порядка. Функция $f(\alpha)$ в данном случае имеет вид

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^{i}$$

Коэффициент корреляции составляет 0,999. Анализ кинетики неизотермического процесса отверждения смолы позволил определить кинетическую модель и кинетические параметры процесса, которые представлены в табл. 3.

Система уравнений (1-2) решается при следующих граничных (3) и начальных (4) условиях:

$$T(t)|_{G} = F(t) = \begin{cases} 160 + \frac{t}{3}, 0 \le t \le 60 \\ 180, t \ge 60 \end{cases}$$
(3)

T(t=0) = 160, (4)

где T – температура, °C, t – время, c, G – граница композиционного материала.

Функция F(t) соответствует технологическим условиям процесса отверждения: температура на поверхностях композиционного материала повышается от 160 °C до 180 °C в течение 1 мин, затем следует изотермическая выдержка при 180 °C.

Совместное решение уравнений (1-2) проведено методом конечных элементов.
Математическое моделирование позволило оценить распределение тепла в образце композиционного материала размером 40 см×40 см×30 мм.

Таблица 3 Кинетические параметры процесса отверждения смолы

Table 3. Kinetic parameters of curing process for the propargylated resin

Параметр	Значение	Погрешность
$\log A(c^{-1})$	11,6	1,3
Е (кДж/моль)	134	12
Порядок реакции	1,62	0,11

Исследование кинетики отверждения и математическое моделирование процесса

Предложенная кинетическая модель использовалась для моделирования тепловых процессов, проходящих при отверждении смолы (ур-е (1)). При расчете выделяющегося тепла была учтена плотность смолы (1,26 г/см³) и ее содержание в композите (40% масс).

Предложенная кинетическая модель позволила рассчитать температурное поле в композите в каждый момент времени, а также временную зависимость степени отверждения. Моделирование для смолы с удельным тепловыделением 855 Дж/г показало резкое неконтролируемое повышение температуры в центральной части композита через 1080 с после начала процесса отверждения. Это явление имеет взрывной характер, приводит к перегреву и разрушению материала. В то же время степень отверждения у поверхности материала составляет лишь ~20%.



Рис. 1. Зависимость температуры композиционного материала на основе углеродного волокна на поверхности (1) и центральной части (2) при его отверждении от времени. Энтальпия отверждения связующего 620 Дж/г

Fig. 1. The dependence of temperature of composite materials based on carbon fibre on the surface (1) and the central part (2) at curing on the time. A curing enthalpy of binder is 620 J/g Для смолы с меньшим значением удельной теплоты отверждения возможно достижение плавного отверждения без резкого повышения температуры и без перегрева. На рис. 1 показана зависимость температуры в центральной части композита и на его поверхности от времени при удельном тепловыделении смолы 620 Дж/г. Спустя 60 мин после начала нагрева степень конверсии в центральной части композита составляет 60%, в приповерхностной зоне – 40% (рис. 2). Этого достаточно, чтобы образец имел устойчивую форму и мог быть извлечен из оснастки без геометрических деформаций.



Рис. 2. Зависимость глубины конверсии отверждения композиционного материала на основе углеродного волокна на

поверхности (1) и центральной части (2) от времени. Энтальпия отверждения связующего 620 Дж/г

Fig. 2. The dependence of conversion depth of composite material based on carbon fibre on the surface (1) and the central part (2) at curing on the time. A curing enthalpy of binder is 620 J/g



Рис. 3. Зависимость температуры композиционного материала на основе стеклянного волокна на поверхности (1) и центральной части (2) при его отверждении от времени. Энтальпия отверждения связующего 460 Дж/г

Fig. 3. The dependence of temperature of composite materials based on glass fibre on the surface (1) and the central part (2) at curing on the time. A curing enthalpy of binder is 460 J/g

Для композиционного материала со стекловолокном при тепловыделении 855 Дж/г уже на 755 с после начала нагрева происходит неконтролируемый перегрев детали. Снижение тепловыделения до величины 460 Дж/г позволяет избежать такого резкого перегрева и контролируемо провести процесс отверждения детали (рис. 3).

При этом через 3000с после начала нагрева в центре достигается степень превращения выше 70%, на поверхности степень превращения составляет 40% (рис. 4).



Рис. 4. Зависимость глубины конверсии отвеждения композиционного материала на основе стеклянного волокна на поверхности (1) и центральной части (2) от времени. Энтальпия отверждения связующего 460 Дж/г

Fig. 4. The dependence of conversion depth of composite material based on glass fibre on the surface (1) and the central part (2) at curing on the time. A curing enthalpy of binder is 460 J/g

Такой результат объясняется тем, что композит со стекловолокном обладает меньшей теплоемкостью и меньшей теплопроводностью, чем композит с углеродным волокном. Это приводит к более сильному перегреву внутренних частей композита со стекловолокном. Поэтому для проведения процесса отверждения композита со стекловолокном необходимо снизить величину общего тепловыделения при отверждении связующего.

Таким образом, на основании математического моделирования были получены ограничения для значения энтальпии отверждения смолы, которое позволяет провести отверждение композиционных материалов с высоким выходом без неконтролируемого повышения температуры и повреждения образца.

выводы

Были синтезированы пропаргил-модифицированные фенол-фомальдегидные смолы согласно предложенной реакции Вильямсона с использованием пропаргил хлорида и карбоната калия в качестве основания. Варьируя количество пропаргил хлорида, возможно получать модифицированные смолы с разной степенью модифика ции. Исследование кинетики отверждения совместно с математическим моделированием позволило определить, что для контролируемого отверждения композиционного материала с углеродным волокном необходимо, чтобы связующее имело удельное тепловыделение не более 620 Дж/г, для композиционного материала со стекловолокном удельное тепловыделение должно составлять не более 460 Дж/г. В этом случае композиционные материалы не испытывают перегрева и термодеструкции, а высокая степень конверсии позволяет извлекать деталь из формы без геометрических изменений образца.

Работа выполнена при финансовой поддержке Правительства Российской Федерации (Минобрнауки России), в рамках мероприятия 1.3 (Соглашение о предоставлении субсидии с Минобрнауки России № 14.579.21.0028 от 05.06.2014 г.) Постановления Правительства России от 09.04.2010 г. № 218 "О мерах государственной подержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства". Номер контракта № 02.G36.31.0006.

Работа выполнена в рамках договора между ФКП «Алексинский ХимическийКомбинат» и МГУ им. М.В. Ломоносова по теме «Разработка технологии и организация производства термостойких композиционных пресс-материалов для серийного изготовления облегченных деталей сложной формы, используемых в аэрокосмической технике, наземном и морском транспорте» согласно Постановления Правительства РФ от 9.04.2010 г. № 218 «О мерах государственной поддержки развития кооперации российских высших учебных заведений и организаций, реализующих комплексные проекты по созданию высокотехнологичного производства». Договор № 02.G36.31.0006.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. LiuF., LiW., WeiL., ZhaoT. // J.Appl.Polym.Sci. 2006. 102. P. 4207-4212.
- Reghunadhan Nair C.P., Bindu R.L., Krishman K., Ninan K.N. // Europ.Polym. J. 1999. 35. P. 235-246.
- 3. Applied Plastics Engineering Handbook. Ed. Myer Kutz. Elsevier. 2011.
- Bulgakov B., Kalugin D., Babkin A., Malakho A., Avdeev V. // J. Chem. Chem. Eng. 2013. 7. P. 199-208.
- NETZSCH. Thermokinetics Software. http://www.netzschthermal-analysis.com/us/products-solutions/advancedsoftware/thermokinetics.html.
- 6. **Opfermann J.** // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. 60. P. 641-658.
- 7. Standard Test Method for Thermal Diffusivity by the Flash Method; ASTM E1461-13.
- 8. COMSOL Multiphysics Software. http://www.comsol.com.

Химический факультет,

кафедра химической технологии и новых материалов

T 58 (12)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

УДК 621.7.044

В.В. Саяпова

ВОЗМОЖНЫЕ ПУТИ УТИЛИЗАЦИИ ШЛАМОВ ЭХО

(Уфимский государственный авиационный технический университет) e-mail: vilija08@mail.ru

Рассмотрены экологические проблемы электрохимической размерной обработки (ЭХО) различных сплавов. Изучены некоторые методы утилизации шламов. Наиболее приемлемым в настоящее время решением проблемы утилизации шламов, образованных после ЭХО титановых сплавов, является их использование в строительной промышленности. Так как качественный и количественный состав шламов после ЭХО никельхромовых сплавов очень сложен, то отмытый от солей и высушенный шлам лучше направлять на металлургические заводы для извлечения отдельных элементов или использовать в качестве катализаторов.

Ключевые слова: электрохимическая размерная обработка, электролит, шлам, утилизация

Электрохимическая размерная обработка (ЭХО) металлов и сплавов основана на анодном растворении труднообрабатываемых материалов в проточном электролите и широко внедряется на машиностроительных заводах [1]. Металл, снимаемый при механической обработке в виде стружки, при электрохимических методах выделяется в виде шлама, который представляет собой рыхлые и тонкодисперсные осадки гидроксидов металлов.

Учитывая, что шламы ЭХО - специфичные отходы, которые образуются на участках электрохимической размерной обработки, они практически не утилизируются, а складируются. Способы ликвидации шламов путем захоронения не отвечают современным требованиям малоотходных и безотходных технологий. При захоронении шламов без надежной гидроизоляции также происходит интенсивное загрязнение поверхностных и подземных вод.

При утилизации шламов ЭХО остро встает вопрос экономической выгодности сбора и переработки отходов. Использование шламов и потребление в качестве вторичного сырья требует дополнительных капиталовложений и не всегда обеспечивает высокую доходность как для других отходов. Например, использование 1 т макулатуры экономит 3,5 м³ древесины; 1 т изношенных шин – 0,33 т синтетического каучука и т.д. [2]. Рассматривая классификацию отходов по уровню рентабельности переработки, становится ясно, что шламы ЭХО нельзя считать очень доходными отходами [3]. Поэтому проблемы утилизации шламов ЭХО становятся более острыми и актуальными.

В табл. 1 приведены основные характеристики шламов ЭХО. Как видно из табл. 1, шламы не являются пожароопасными, не имеют запаха и содержат большой спектр химических элементов.

Как видно из табл. 1, шламы безвозвратно уносят с собой большие количества таких ценных металлов, как хром, никель, кобальт, титан и другие. (Кобальт становится стратегическим материалом: его стоимость растет с каждым годом, он уже дороже никеля в 1,5 раза.)

Учитывая, что шламы образуются практически на всех крупных промышленных предприятиях страны, где используется метод ЭХО (табл. 2), встает вопрос об их утилизации и применение в самых различных отраслях народного хозяйства.

Шламы после электрохимической обработки различных сплавов отделяли от раствора, высушивали, определяли элементный состав рентгеноспектральным методом на электронном микроскопе JSM-64901LV фирмы JEOL (Япония) [4,5] и проводили исследования по их утилизации.

Наиболее приемлемым в настоящее время решением проблемы утилизации шламов, образо-

Показатель	Шламы после ЭХО ни- кельхромовых сплавов	Шламы после ЭХО титановых сплавов	Шламы после ЭХО сплавов на основе железа
Органолептические	темно-зеленого	серого цвета без запаха	рыжего цвета
(внешний вид, цвет, запах)	цвета оез запаха	-	оез запаха
Показатели опасности:			117
класс опасности	IV	IV	IV
пожароопасность		не горюч, не взроопасен	
ядерная опасность		нет	
Количественные:			
элементный состав	Ni,Cr,Co,W,Ti,Al	Ti	Fe
фазовый состав	Ni(OH) _{2,} Cr(OH) ₃ ,Co(OH) ₂	Ti(OH) ₂ ,Ti(OH) ₃	Fe(OH) ₂ ,Fe(OH) ₃
Эксплуатационный	стабилен, устойчив к различным видам внешн		иних воздействий
Экономические показатели:			
материалосодержание	никель		N/0H0D0
(по ценным компонентам)	кобальт	Титан	железо
	никель-1350 тыс. руб.		
отпускная цена металла (1т)*	кобальт-1550 тыс. руб.	титан-1119 тыс. руб.	железо-32 тыс. руб.
	хром-540 тыс. руб.	17	1 5
отпускная цена шлама (1т)**	10-15 тыс. руб.	12-18 тыс. руб.	5-6 тыс. руб.

Характеристика шламов ЭХО *Table 1*. Characteristics of slimes formed after DECM

Примечания: *- представлены цены на металлы, отпускаемые заводами России за 2014 г (Информация взята с сайта http://www.infogeo.ru/metalls/price/?act=price)

**- цены на шламы средние, так как нет единого стандарта по концентрации и качеству отходов ЭХО

Notes: * is the metals cost from Russian plants for 2014 year (data from http://www.infogeo.ru/metalls/price/?act=price)

** - slime cost is average since there is no the single standard on concentration and quality of DECM wastes

<i>Table 2.</i> The plants, where slimes are formed after DECM			
Город	Шламы		
	ОАО КМПО «Казан-		
Казанн	ское моторострои-	титановый,	
Казань	тельное производст-	никельхромовый	
	венное объединение»		
	ОАО УМПО «Уфим-		
Vda	ское моторострои-	титановый,	
5 ψ α	тельное производст-	никельхромовый	
	венное объединение»		
Самара	ОАО « Кузнецов»	титановый,	
Camapa	оло «нузнецов»	никельхромовый	
	Пермский моторо-		
Пермь	строительный ком-	титановый,	
110pmb	плекс ОАО «Перм-	никельхромовый	
	ские моторы»		
Рыбинск	ОАО НПО "Сатурн"	титановый,	
	ono mio curpn	никельхромовый	
	Российская самолето-	титацорый	
Москва	строительная корпора-	питановый,	
	ция МиГ (РСК «МиГ»)	пикслыхромовыи	
С Поторбить		титановый,	
C-merepoypr	ОАО КЛИМОВ	никельхромовый	
	Уральский турбинный		
	завод (УТЗ)	TUTOLODIU	
Екатеринбург	Уральский завод гра-	титановыи, никал хроморий	
	жданской авиации	пиксльхромовыи	
	(УЗГА)		

	Таблица 2
Предприятия, где образуются шламы	ЭХО
Table 2. The plants, where slimes are formed af	ter DECM

	Производственное	никельхромовый,
Тула	объединение «Тула-	шламы на основе
	машзавод»	железа
	Новосибирское авиа-	
Новосибирок	ционное производст-	титановый,
повосноирск	венное объединение	никельхромовый
	им. В.П. Чкалова,	
Varanopor	Ульяновский авиаци-	титановый,
у ЛЬЯНОВСК	онный завод	никельхромовый

ванных после ЭХО титановых сплавов, является их использование в строительной промышленности. Такой аспект утилизации и переработки шламов наиболее целесообразен, так как в отходах электрохимической обработки содержатся компоненты, которые при введении в сырьевые смеси для различных строительных материалов могут существенно улучшать их качественные характеристики.

Установлено, что наиболее перспективным методом является введение шламов в бетонные растворы и в сырьевую массу при производстве керамзита. В связи с этим проводились работы по возможности утилизации титановых шламов в составе строительных растворов.Учитывая то, что на УМПО (Уфимское моторостроительное производственное объединение) имеется цех по производству бетонных растворов, наиболее целесообразна была утилизация шлама непосредственно на производственном объединении без вывоза шлама на другие предприятия.

Какого бы состава шламы ни были, их введение в цементные смеси в количестве до 1% (в расчете на сухое вещество) от массы цемента не ухудшает ни свойств исходной смеси, ни свойств конечных изделий, а в подавляющем большинстве случаев даже улучшает [6,7]. Шламы улучшают свойства цементных материалов, будучи введенными даже в количестве до 5 - 7%. С учетом полученных результатов разработана природоохранная технология утилизации титановых шламов, позволяющая вводить в состав бетонной смеси шлам с той влажностью, с которой он образуется (от 20 до 80%) без сушки и помола, негативно влияющих на экологическую обстановку производства. Эколого-экономическая эффективность за счет внедрения технологии утилизации титановых шламов в составе строительных растворов на 2005 г. составила 138939 тыс.руб/г.

При утилизации титановых шламов также экономически выгодным было бы извлечение чистого титана из шлама электрохимическими методами. Однако процесс электроосаждения из электролитов различного состава имеет целый ряд недостатков: низкий выход титана по току, высокая температура процесса, использование в качестве катодов металлов с высоким перенапряжением водорода, невозможность получения на электродах осадков титана большой толщины, высокая энергоемкость процесса и т.д.

Методы утилизации титановых шламов для производства красителей являются дорогими и нерентабельными.

Для шламов, образованных после ЭХО многокомпонентных никельхромовых сплавов проблема утилизации стоит более остро. Шлам представляет собой полиметаллическое сырье, состав которого меняется в зависимости от природы сплава и электролита (табл.3). Один из методов утилизации шламов ЭХО никельхромовых сплавов - электрохимическое восстановление, извлечение металла. Для этого необходим сложный ряд технологический операций, которые требуют площадей и капиталовложений на промывку от солей, отделение шлама от раствора, растворение шламов, затраты на электроэнергию и оборудование (электроды, электролизер, дополнительные реагенты). Так как с каждым годом цены на металлы растут и на машиностроительных заводах накапливается достаточно большое количество шламов, извлечение из них всех или основных металлов (никеля, кобальта, молибдена, вольфрама, хрома и др.) в виде чистых элементов или их солей является весьма желательным, мы продолжаем вести данные исследования. Однако практическое осуществление таких схем остается маловероятным, т.к. для этого потребовалось бы повторить сложную технологию производства каждого элемента. Поэтому с точки зрения экологической эффективности выгоднее утилизировать шламы ЭХО.

В настоящее время шламы в исходном влажном виде с большими трудностями продаются на никелевые заводы. Шлам содержит до 70-75% влаги и представляет собой аморфную пасту, с которой сложно работать:он вызывает зависание в бункерах всей шихты, в состав которой входит шлам, замазывает транспортерные ленты,снижает производительность агломерационных машин, а зимой замерзает в монолит. Кроме того, в шламах содержится большое количество солей (табл. 3), которые мешают извлечению металлов. Поэтому для дальнейшей утилизации встает вопрос об отмывке и сушке шламов.

Таблица 3

Химический состав шламов, образованных после ЭХО сплава ЖС6У в различных электролитах *Table 3*. The chemical composition of the slimes formed after DECM of ЖС-6У alloy in different electrolytes

Т	Химический состав, %			
мен	Шлам до	Шлам до	Шлам после	Шлам после
лег	промывки	промывки	промывки	промывки
C	(15% NaCl)	(15% NaNO ₃)	(15% NaCl)	(15% NaNO ₃)
Ni	11	19	41,4	39,3
Co	-	-	7,4	7,6
Cr	-	-	5,5	3,3
W	-	-	2,6	3,7
Mo	-	-	-	-
Ti	-	-	2,1	2,3
Fe	-	-	0,5	0,3
Al	-	-	2,5	3,1
0	-	-	35,4	31,4
Na	38	37	-	-
Cl	51	-	-	-
N	-	44	-	-

Отмытый и высушенный шлам можно использовать в качестве катализаторов для нефтехимических производств. Известно, что многие нефтехимические процессы переработки и синтеза происходят в присутствии гетерогенных катализаторов, представляющих собой смесь оксидов хлоридов или гидроксидов различных металлов [8]. По своему составу шламы близки к составу данных катализаторов, и мы продолжаем исследования по использованию шламов ЭХО в качестве катализаторов в тех производствах, где используются многокомпонентные гетерогенные катализаторы на основе оксидов никеля, кобальта, железа, титана и вольфрама.

Электрохимическое извлечение железа из железосодержащих сплавов является нерентабельным, так как данный металл не стоит дорого (табл.1), поэтому, данные шламы можно использовать при производстве пигментов, в качестве присадок к стеклу, использовать при производстве строительных материалов. Большой интерес представляет использование железосодержащих шламов в качестве катализаторов для нефтехимических производств [9]. Шламы с высоким содержанием железа при определенной подготовке (промывка, высушивание, брикетирование) могут использоваться в качестве добавок в металлургических производствах. Железосодержащие и алюминийсодержащие отходы также можно использовать при производстве коагулянтов.

При анодном растворении твердых вольфрам-кобальтовых сплавов типа ВК-12, ВК-15, ВК-20 содержание вольфрама доходит до 90% и вольфрамовая компонента в виде вольфрамат-анионов переходит в раствор, а ионы кобальта накапливаются в шламе. Так как шлама образуется мало, при высокоскоростном анодном растворении твердых вольфрам-кобальтовых сплавов не стоит задача отделения шлама от раствора и его утилизация, а более острой экологической проблемой является нейтрализация щелочного раствора после ЭХРО и его очистка от вольфрамат-ионов.

ЛИТЕРАТУРА

 Саушкин Б.П. Физико-химические методы обработки в производстве газотурбинных двигателей: учебное пособие. / Под ред. Б.П. Саушкина. М.: Дрофа. 2002. 656 с.;

Кафедра общей химии

Saushkin B.P. Physical-chemical methods of proceesing in a production of gas-turbine engines. Tutorial. / Ed. By B.P. Saushkin. M.: Drofa. 2002. 656 p. (in Russian).

- Папенов К.В. Экономика природопользования. М.: ТЕИС. 2006. 928 с.;
 Papenov K.V. Economics of nature management. М.: TEIS. 2006. 928 p. (in Russian).
- Елкина Л.Г., Иванова Е.Ю., Шохова П.А. // Вестн. УГАТУ. Уфа. 2012. Т. 16. N 8 (53). С. 165-169;
 Elkina L.G., Ivanova E.Yu., Shokhova P.A. // Vestnik UGATU. Ufa. 2012. V. 16. № 8 (53). Р. 165-169 (in Russian).
- Саяпова В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2013. Т. 56. Вып. 4. С. 64-68; Sayapova V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim.
- Текhnol. 2013. V. 56. N 4. Р. 64-68 (in Russian).
 Саяпова В.В. // Экология и пром-ть России. 2013. №1. С. 56-57;
- **Sayapova V.V.** // Ekologiya i promyshlennost Rossii. 2013. N 1. P. 56-57 (in Russian).
- Амирханова Н.А., Саяпова В.В., Смирнова Е.А., Галеева Л.Ш., Черняева Е.Ю. // Цемент и его применение. 2007. № 5. С. 80-83;
 Amirkhanova N.A., Sayapova V.V., Smirnova E.A., Galeeva L.Sh., Chernyaeva E.Yu. // Tsement i ego primenenie. 2007. N 5. P. 80-83 (in Russian).
- Амирханова Н.А., Саяпова В.В., Смирнова Е.А., Оратовская А.А., Черняева Е.Ю. // Экология и пром-ть России. 2008. № 4. С. 8-10;
 Атігкhanova N.A., Sayapova V.V., Smirnova E.A., Oratovskaya A.A., Chernyaeva E.Yu. Ekologiya i promyshlennost Rossii. 2008. № 4. Р. 8-10 (in Russian).
- Суханов В.П. Каталитические процессы в нефтепереработке. М.: Химия. 1979. 344 с.;
 Sukhanov V.P. Catalytic process in oil processing. М.: Khimiya. 1979. 344 p. (in Russian).
- Левашова А.И. Железосодержащие катализаторы синтеза углеводородов на основе ультрадисперсных порошков. Дис ... к.т.н. Томск. 1986. 134 с.; Levashova A.I. Iron-containing catalysts of hydrocarbons

Levashova A.I. Iron-containing catalysts of hydrocarbons synthesis on the basis of ultra-dispersive powders. Candidate dissertation on engineering science. Tomsk. 1986. 134 p. (in Russian).

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 58 (12)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2015

СОДЕРЖАНИЕ

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

Гиричева Н.И., Ищенко А.А., Юсупов В.И., Баграташвили В.Н., Барашкова А.В.,	
Гиричев Г.В.	2
Перестроика структуры циклического кластера воды (H_2O) ₅ в процессах ионизации	3
Лакина Н.В., Долуда В.Ю., Шкилева И.П., Бурматова О.С., Сальникова К.Е.	7
Исследование оиокатализатора переэтерификации в среде сверхкритического диоксида углерода	/
Куроанова М.А., Исмаилов И.И. А итипалии на осново болостописники и основности соотникати соотникати и	10
Антипирены на основе оорсодержащих кремнииорганических соединении	10
Бутина Ю.В., Данилова Е.А., Кудаярова Т.В.	14
Синтез 5-амино-2-оснзоил-5-имино-1,2,4-тиадиазолина	14
завадский А.Е. Рентгенографический метод экспресс анализа изменения удельной поверхности целлюлозных	
волокон	18
Гаркушин И.К., Колядо А.В., Аленова С.М., Сукочев Ф.К.	
Исследование трехкомпонентной системы себациновая кислота – азелаиновая кислота –	
адипиновая кислота	22
Ефремов А.М., Беляев С.В., Титова Е.С.	
О влиянии температуры газа на кинетику нейтральных частиц в газоразрядной плазме хлористого	
водорода	25
Чередниченко А.Г.	
Способ очистки разнолигандных координационых соединений европия на основе 1,10-фенантро-	•
лина для использования в ОСИД-технологии	29
Косенко Н.Ф., Пимков Ю.В., Филатова Н.В.	
Синтез и физико-химическое исследование муллитообразующей суспензии	32
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ	
(неорганических и органических веществ.	
теоретические основы)	
Котов В.Л., Ковкова Н.Ю., Кривцов А.К.	
Электроосаждение мягких припоев из кислых электролитов на основе пентагидрата хлорида	
олова (IV). Сообщение 1. Сплав олово-индий	35
Джайлоев Дж.Х., Ганиев И.Н., Амонов И.Т., Азимов Х.Х.	
Анодное поведение сплава Al+2,18% Fe, легированного кальцием в среде электролита NaCl	38
Гришина Е.П., Пименова А.М., Раменская Л.М.	
Частотные зависимости емкости конденсаторных алюминиевых фольг в имидазольных	
ионных жидкостях	42
Никулин С.С., Шульгина Ю.Е., Останкова И.В., Пояркова Т.Н., Никулина Н.С.	
Акустическое воздействие в производстве эмульсионных каучуков	47
Кудышкин В.О., Мадиев Р.Х., Иванова Е.К., Сарымсаков А.А., Рашидова С.Ш.	
Технология разделения компонентов отхода производства линейного полиэтилена	51

Галигузов А.А., Малахо А.П., Авдеев В.В., Рогозин А.Д.

Сравнительные характеристики каменноугольных пеков: качественный анализ, стабильность	
свойств при хранении и термическая стабильность	55
Киселев Б.Р., Замятина Н.И., Аллахвердиев Р.Э., Мельников А.А., Смирнов Д.В.	
Энергетическая активность смазочных материалов	
Захаров С.Л., Блиничев В.Н., Ефремов А.В., Захаров А.С.	
Влияние рабочего давления на характеристики разделения обратноосмотических мембран	
из боросиликатного стекла	63
Капранова А.Б., Верлока И.И., Зайцев А.И.	
Оптимизация параметров устройства для совмещения смешивания и деаэрации порошков	66
Голованчиков А.Б., Шагарова А.А.	
Моделирование течения вязкопластической реакционной массы в шнековом реакторе	
с маловязким пристенным слоем	69
Булгаков Б.А., Калугин Д.И., Бабкин А.В., Макаренко И.В., Малахо А.П.	
Математическое моделирование процесса отверждения композиционных материалов на базе	
пропаргил-модифицированных фенол-формальдегидных смол	73
ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ	
ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ	

Саяпова В.В.	
Возможные пути утилизации шламов ЭХО7	7

ИЗВЕСТИЯ ВЫСШИХ УЧЕБНЫХ ЗАВЕДЕНИЙ

T 58 (12)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2015

CONTENTS

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid and high-molecular compounds)

Giricheva N.I., Ischenko A.A., Yusupov V.I., Bagratashvili V.N., Barashkova A.V., Girichev G.V.	
Restructuring cyclic cluster of water (H ₂ O) ₅ at ionization processes	3
Lakina N.V., Doluda V.Yu., Shkileva I.P., Burmatova O.S., Salnikova K.E.	
Study of biocatalyst of transesterification in environment of supercritical carbon dioxide	7
Kurbanova M.A., Ismailov I.I.	
Fire retardant on basis of boron-containg silicon organic compounds	10
Butina Yu.V., Danilova E.A., Kudayarova T.V.	
Synthesis of 5-amino-2-benzoyl-3-imino-1,2,4-thiadiazoline	14
Zavadskii A.E.	
X-ray method of express analysis of changes in specific surface area of cellulose fibers	18
Garkusnin I.K., Kolyado A.V., Alenova S.M., Sukochev F.K.	
Research of three-component system of sebacic acid – azelaic acid – adipic acid	22
Efremov A.M., Belyaev S.V., Titova E.S.	
On influence of gas temperature on neutral species kinetics in hydrogen chloride gas discharge plasma	25
Cherednichenko A.G.	
Method of purification of hetero-ligand coordination compounds of europium on basis	
of 1,10-phenanthroline for OLED-technology	29
Kosenko N.F., Pimkov Yu.V., Filatova N.V.	
Synthesis and physicochemical study of mullite-forming suspension	32
CHEMICAL TECHNOLOGY	
(inorganic and organic substances	
Theoretical fundamentals)	
Theoretical fundamentals)	
Kotov V.L., Kovkova N.Yu., Krivtsov A.K.	
Electrodeposition of soft solders from acidic electrolytes on basis of tin chloride pentagidrate (IV).	
Communication I. Tin-indium alloy	35
Jailoev J.Kh., Ganiev I.N., Amonov I.T., Azimov Kh.Kh.	
Anodic behavior of Al+2.18% Fe alloy doped calcium in NaCl electrolyte	38
Grishina E.P., Pimenova A.M., Ramenskava L.M.	
Frequency dependences of capacitor aluminun foils in imidazolium ionic liquids	42
Nikulin S.S., Shulgina Yu.E., Ostankova I.V., Povarkova T.N., Nikulina N.S.	
Acoustic effects in producing emulsion rubbers	47
Kudvshkin V.O., Madiev R.Kh., Ivanova E.K., Sarvmsakov A.A., Rashidova S.Sh.	
Technology of waste components separation of linear polyethylene production	51
Galiguzov A.A., Malakho A.P., Avdeev V.V., Rogozin A.D.	
Comparative characteristics of coal tar pitches: qualitative analysis, thermal and storage stability	55
Kiselev B.R., Zamvatina N.I., Allakhverdiev R.E., Melnikov A.A., Smirnov D.V.	
Energy activity of lubricants	59
Zakharov S.L., Blinichev V.N., Efremov A.V., Zakharov A.S.	
Effect of operating pressure on separation parameters of reverse osmosis membrane	
from borosilicate glass	63

Kapranova A.B., Verloka I.I., Zaitsev A.I.

Optimization of parameters of device for combination of mixing and deaeration of powders	6
Golovanchikov A.B., Shagarova A.A.	
Simulation of viscoplastic reaction mass flow in screw reactor with low viscosity wall layer	9
Bulgakov B.A., Kalugin D.I., Babkin A.V., Makarenko I.V., Malakho A.P.	
Simulation of curing process of composite materials on basis of propargyl modified phenol-	
formaldehyde resins7	3

ECOLOGICAL PROBLEMS OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

Sayapova V.V.

Possible ways of utilization of dimen	sional electrochemical machining slimes	77
---------------------------------------	---	----

T 58 (12)

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

2015

A B S T R A C T S

N.I. GIRICHEVA, A.A. ISCHENKO, V.I. YUSUPOV, V.N. BAGRATASHVILI, A.V. BARASHKOVA, G.V. GIRICHEV

RESTRUCTURING CYCLIC CLUSTER OF WATER (H2O)5 AT IONIZATION PROCESSES

Changes of geometrical and electronic structure depending on ionic states were analyzed for cluster $(H_2O)_5$, which is a fragment of different hydrate skeletons polymorphic forms of ice and gas hydrates. The comparison of the properties of cyclic cluster with the properties of H_3O^+ cations μ $H_5O_2^+$ as well as with the properties of neutral species was carried out. It was shown that the $(H_2O)_5^-$ ion obtained by the addition of an electron to cyclic cluster possesses the shape of "envelope" while the $(H_2O)_5^+$ ion obtained by removing an electron exists as a system containing O-H fragment, two molecules of H_2O and $[H_2O...H...H_2O]^+$ fragment which is characterized by super strong hydrogen bonds.

Key words: water cluster, hydrogen bond, ionic species, structure, ionization energy

N.V. LAKINA, V.Yu. DOLUDA, I.P. SHKILEVA, O.S. BURMATOVA, K.E. SALNIKOVA STUDY OF BIOCATALYST OF TRANSESTERIFICATION IN ENVIRONMENT OF SUPERCRITICAL CARBON DIOXIDE

The article presents the results of a study of biocatalysts on the basis of lipase immobilized on the modified surface of magnetic nanoparticles. Analysis of experimental data obtained by IR spectroscopy of samples of biocatalysts showed that at the treatment of the surface of the magnetic nanoparticles with modifying and cross-linking agent the formation of strong covalent bonds between the respective functional groups takes place. Conducting the reaction of transesterification in supercritical conditions in the presence of biocatalysts has the highest efficiency compared to the transesterification reaction carried out at atmospheric pressure.

Key words: biocatalyst, lipase, FTIR spectroscopy, transesterification reaction, supercritical conditions

M.A. KURBANOVA, I.I. ISMAILOV

FIRE RETARDANT ON BASIS OF BORON-CONTAING SILICON ORGANIC COMPOUNDS

In given article a synthesis of oligomers boron-containing silicon organic compounds is considered. It is offered to apply these compounds as fire retardant for fire proof coverings on a basis of nitrogen-phosphorus and silicon-containing compounds. This appclication results in the increase of therro destruction and fire resistance. The comparison of bond energy of atoms of boron, silicon with bond energy of carbon atoms was carried out. The dependence of yield of boron-containing silicon organic compound on temperature and on reagents ratio was obtained. The introduction of sicicon-containing oligomer fire-retardant into covers was shown to improve their physical properties and to increase in a fire resistance.

Key words: fire retardants, coverings, oligomers, boron-containg silicon organic compounds, nitrogen, phosphorus, silicon, sodium methasilicate, thermo destruction, bond energy, modification, poly siloxane

Yu.V. BUTINA, E.A. DANILOVA, T.V. KUDAYAROVA SYNTHESIS OF 5-AMINO-2-BENZOYL-3-IMINO-1,2,4-THIADIAZOLINE

5-Amino-2-benzoyl-3-imino-1,2,4-thiadiazoline acylated into the cyclic atom of nitrogen was obtained by interaction of 3,5-diamino-1,2,4-thiadiazole and benzoylchloride. Qualitative composition of reaction mass was determined using the method of high performance liquid chromatography at change of temperature and time of acylation.

Key words: 3,5-diamino-1,2,4-thiadiazole, acylation, 5-amino-2-benzoyl-3-imino-1,2,4-thiadiazoline, high performance liquid chromatography

A.E. ZAVADSKII

X-RAY METHOD OF EXPRESS ANALYSIS OF CHANGES IN SPECIFIC SURFACE AREA OF CELLULOSE FIBERS

We have developed the methodology of express estimation of changes in the specific internal surface area (SISA) of cellulose fibers by low-angle X-ray scattering (LAXS). It was shown that the main source of

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2015 том 58 вып. 12

LAXS for dry fibers is the interfacial surface area of a polymeric matrix with microvoids rather than the boundary of the amorphous regions and crystallites. Mercerization of cotton fibers reduces the SISA only 13.7%, due to the preservation of their fibrillar structure. For viscose and siblon fibers, upon synthesis of which the morphological structure of the natural material is completely broken down, the SISA is only 13.1 - 13.7% of the analogous parameters for cotton.

Key words: X-ray analysis, low--angle X-ray scattering, cellulose fibers, heterogeneous structure, internal surface

I.K. GARKUSNIN, A.V. KOLYADO, S.M. ALENOVA, F.K. SUKOCHEV RESEARCH OF THREE-COMPONENT SYSTEM OF SEBACIC ACID – AZELAIC ACID – ADIPIC ACID

Phase equilibriums in three-component system of sebacic acid - azelaic acid - adipic acid were studied by differential thermal analysis (DTA). The eutectic composition containing (wt.%) adipic acid - 12.3% azelaic acid - 59% sebacic acid - 28.7% was revealed. The melting point of the alloy of eutectic composition in the ternary system was 87.7 °C, specific enthalpy of melting was 212 ± 12 J/g. The fields of phases crystallization were delimited. The study of binary systems of dibasic organic acids is of interest for practical use as a heat accumulating material.

Key words: differential thermal analysis (DTA), sebacic acid, azelaic acid, adipic acid, melting enthalpy, eutectic

A.M. EFREMOV, S.V. BELYAEV, E.S. TITOVA ON INFLUENCE OF GAS TEMPERATURE ON NEUTRAL SPECIES KINETICS IN HYDROGEN CHLORIDE GAS DISCHARGE PLASMA

The model-based investigation of the influence of gas temperature on the steady-state plasma composition and plasma chemical kinetics in hydrogen chloride was carried out. It was find that, under the conditions of both high ($\sim 10^5$ Pa) and low ($\sim 10 \Pi a$) pressures, the variation of gas temperature results in qualitatively similar changes in the densities of molecules, but shows the different impact on the densities of atomic species. The reason for the last effect is the different contributions of bulk and heterogeneous processes in the total decay rates for atoms.

Key words:hydrogen chloride, plasma, kinetics

A.G. CHEREDNICHENKO

METHOD OF PURIFICATION OF HETERO-LIGAND COORDINATION COMPOUNDS OF EUROPIUM ON BASIS OF 1,10-PHENANTHROLINE FOR OLED-TECHNOLOGY

The reaction of synthesis of coordination compounds of europium on basis of 1,10-phenanthroline for application in OLED-technology was studied. The method of purification of synthesized compounds by means of their thermal treatment in vacuum was proposed.

Keyword: europium complexes, organic compounds purification

N.F. KOSENKO, Yu.V. PIMKOV, N.V. FILATOVA SYNTHESIS AND PHYSICOCHEMICAL STUDY OF MULLITE-FORMING SUSPENSION

The mullite-forming suspension giving mullite $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ at a thermal treatment was offered. The optimum pH range is 5.5-7.3. The negative role of sodium ions fixing aluminum and silicon oxides into alkaline aluminosilicates was established. It needs Na⁺ ions separation. The mullite formation in the coprecipitation product is shifted to lower temperatures (up 250-280 °C) as compared with the mixture of Al(OH)₃ and H₂SiO₃.

Key words: mullite, mullite formation, coprecipitation, suspension, mechanical activation

V.L. KOTOV, N.Yu. KOVKOVA, A.K. KRIVTSOV ELECTRODEPOSITION OF SOFT SOLDERS FROM ACIDIC ELECTROLYTES ON BASIS OF TIN CHLORIDE PENTAGIDRATE (IV). COMMUNICATION I. TIN- INDIUM ALLOY

Polarization character was determined by temperature-kinetic method at electro-deposition of Sn-In alloy from acid citrate electrolyte on basis of of Sn^{4+} salts. A mechanism of joint discharge of alloy-forming metal ions was offered.

Key words: tin, indium, alloy, electrodeposition

J.Kh. JAILOEV, I.N. GANIEV, I.T. AMONOV, Kh.Kh. AZIMOV

ANODIC BEHAVIOR OF Al+2.18% Fe ALLOY DOPED CALCIUM IN NaCl ELECTROLYTE

Results of studies of anodic behavior of the Al +2.18% Fe alloy doped with calcium (0.005-0.5 wt.%) in the medium of NaCl electrolyte are presented.

Key words: Al +2.18% Fe alloy, calcium, potentiostatic method, corrosion, anodic behavior, pitting, NaCl medium

E.P. GRISHINA, A.M. PIMENOVA, L.M. RAMENSKAYA FREQUENCY DEPENDENCES OF CAPACITOR ALUMINUN FOILS IN IMIDAZOLIUM IONIC LIQUIDS

The effective capacitance frequency characteristics for capacitor models including high-capacity alumina foils and 1-n-butyl-3-methylimidazolium- bis(trifluoromethylsulfonyl)imide and -hexafluorophosphate ionic liquids as electrolytes were prepared and studied. The investigated ionic liquids were found experimentally to be useful for application as electrolytes for wet foil capacitors.

Key words: aluminum foil, wet foil capacitors, effective capacitance, frequency dependence, imidazolium ionic liquids

S.S. NIKULIN, Yu.E. SHULGINA, I.V. OSTANKOVA, T.N. POYARKOVA, N.S. NIKULINA ACOUSTIC EFFECTS IN PRODUCING EMULSION RUBBERS

The effect of ultrasonic treatment on the efficiency of the coagulation process of styrene butadiene latex SCS 30 ARC in the presence of a cationic poly electrolyte poly-N, N-dimethyl-N, N-diallilammony chloride was established.

Key words: acoustic influence, styrene-butadiene latex, coagulation, cationic polyelectrolyte

V.O. KUDYSHKIN, R.Kh. MADIEV, E.K. IVANOVA, A.A. SARYMSAKOV, S.Sh. RASHIDOVA TECHNOLOGY OF WASTE COMPONENTS SEPARATION OF LINEAR POLYETHYLENE PRODUCTION

The technology of the waste processing of linear polyethylene production was proposed. The technology includes the separation of low-molecular-weight polyethylene by centrifuging and subsequent supernatant distillation with the separation of low-boiling fraction with boiling points of 125-240 °C and bottoms. The paper presents the optimum technological modes of the processes necessary for the selection and design of equipment.

Key words: low-molecular-weight polyethylene, waste, centrifuging, distillation, low-boiling fraction, stillage bottom

A.A. GALIGUZOV, A.P. MALAKHO, V.V. AVDEEV, A.D. ROGOZIN COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF COAL TAR PITCHES: QUALITATIVE ANALYSIS, THERMAL AND STORAGE STABILITY

The article reports the results of a study of coal tar pitch characteristics influence on its thermal and storage stability. For current study three samples of coal tar pitches with different storage behavior were used. It was shown that one of the pitches exhibits a tendency to caking and clumping. It was found that the sample showed low thermal stability, which was confirmed by dramatic changes of its characteristics under thermal treatment due to high content of low-molecular weight hydrocarbons (naphthalene and its derivatives, anthracene and its derivatives) and high content of oxygen in initial coal tar pitch, as well as high content of fine fraction of parent pitch powder.

Key words: coal tar pitch, thermal analysis, viscosity, elemental analysis, thermal stability, stability at keeping

B.R. KISELEV, N.I. ZAMYATINA, R.E. ALLAKHVERDIEV, A.A. MELNIKOV, D.V. SMIRNOV ENERGY ACTIVITY OF LUBRICANTS

Result of carried out researches showed that the most objective method of determination of energy activity of lubricants is a work of adhesion (wetting) on steel surface. The method was developed for determination of adhesion coefficient. Parameters of adhesion coefficients give the possibility of surfactants choice for design kinematically complex and hard load tribo-system.

Key words: lubricant, solid, surface energy, additive, surfactant, adsorption, adhesion, wetting

ХИМИЯ И ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ 2015 том 58 вып. 12

S.L. ZAKHAROV, V.N. BLINICHEV, A.V. EFREMOV, A.S. ZAKHAROV EFFECT OF OPERATING PRESSURE ON SEPARATION PARAMETERS OF REVERSE OSMOSIS MEMBRANE FROM BOROSILICATE GLASS

The influence of the working pressure of the solution on the selectivity and performance of apparatus with membranes from borosilicate glass was studied. The main differences of nano-filtering and low-pressure reverse osmosis from the high-pressure reverse osmosis were considered.

Key words: reverse osmosis, nano-filtration, nano-porous membranes, porous structure, capillary-porous membranes

A.B. KAPRANOVA, I.I. VERLOKA, A.I. ZAITSEV OPTIMIZATION OF PARAMETERS OF DEVICE FOR COMBINATION OF MIXING AND DEAERATION OF POWDERS

The example of multi-factor optimization in a case of calculation of centrifugal device with curvilinear blades for combination of mixing and deaeration of powders was considered. "Minimax principle" was used: maximality for performance - mixer and deaerator, the porosity of the mixture, pressure of gas in pores, and minimality for drive power, coefficient of heterogeneity, cross-sectional area of medium, and the thickness of layer.

Key words: optimization, parameters, process, target function, device, processes combination, mixing, deaeration, powder, mixture, productivity, power, porosity, gas permeability coefficient, heterogeneity coefficient

A.B. GOLOVANCHIKOV, A.A. SHAGAROVA SIMULATION OF VISCOPLASTIC REACTION MASS FLOW IN SCREW REACTOR WITH LOW VISCOSITY WALL LAYER

The studies of flows structure were carried out for screw reactor with viscoplastic reaction medium. The comparative analysis of response curves of screw reactor with viscoplastic reaction medium and standard models of flows structure was done. The increase in the degree of conversion for screw reactor with a viscoplastic reaction mass was shown to achieve at feed to the wall layer the lubricant from low viscous liquid. At this the conversion degree increases by 7-8% at consumption of low-viscous liquid of 6% from consumption of reaction mass.

Key words: flow structure, screw reactor, viscoplastic reaction mass, conversion degree

B.A. BULGAKOV, D.I. KALUGIN, A.V. BABKIN, I.V. MAKARENKO, A.P. MALAKHO SIMULATION OF CURING PROCESS OF COMPOSITE MATERIALS ON BASIS OF PROPARGYL MODIFIED PHENOL- FORMALDEHYDE RESINS

Non-isothermal kinetic simulation analysis was carried for carbon fiber reinforced composite material based on propargylatednovolac resins with various curing enthalpy. The simulation study was performed for composites with 40% mass resin content. The limited specific cure enthalpy that allows performing composite curing process without uncontrolled overheating and sample thermal destruction was shown to depend on the type of reinforced fiber. This value for carbon fiber based on composite was found to be 600J/g, whereas for glass fiber – 460J/g. This is due to the difference of thermal properties of these fibers.

Key words: propargylated phenolic resin, thermal resistance, simulation, curing

V.V. SAYAPOVA

POSSIBLE WAYS OF UTILIZATION OF DIMENSIONAL ELECTROCHEMICAL MACHINING SLIMES

The ecological problems of dimensional electrochemical machining (DECM) of various alloys were considered. Several methods for the slime utilization were studied. Currently the most acceptable solution for the problem of recycling slimes formed after DECM of titanium alloys is their use in the construction industry. Since the qualitative and quantitative composition of slimes after DECM of nickel chrome alloys is very complicated, then washed from salt and dried slime is better to direct to metallurgical works to extract individual elements or used as catalysts.

Key words: dimensional electrochemical machining, electrolyte, slime, recycle

ОСНОВНЫЕ ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ СТАТЕЙ

В журнале "Известия высших учебных заведений. Серии "Химия и химическая технология" печатаются работы сотрудников высших учебных заведений РФ и РАН, а также стран СНГ и других иностранных авторов.

Основные рубрики журнала:

1. Химия неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная, высокомолекулярных соединений.

- 2. Химическая технология неорганических и органических веществ, теоретические основы.
- 3. Экологические проблемы химии и химической технологии.
- 4. Обзорные статьи.
- 5. Краткие сообщения.
- 6. Научные и методические проблемы.
- 7. Письма в редакцию.

8. Хроника.

Статьи, направляемые в журнал, должны удовлетворять следующим требованиям:

1. Работа должна отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного значения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование. Вопрос об опубликовании статьи, ее отклонении решает редакционная коллегия журнала, и ее решение является окончательным.

2. Статьи должны представлять сжатое, четкое изложение полученных автором результатов, без повторения одних и тех же данных в тексте статьи, таблицах и рисунках.

3. В начале статьи (над ее названием) в верхнем правом углу необходимо проставить индекс по универсальной десятичной классификации (УДК). Статья должна начинаться с инициалов и фамилии автора (не более 6 чел.), затем дается название статьи, под которым в скобках указывается название организации, в которой была выполнена работа, и адреса электронной почты (e-mail) авторов. Перед основным текстом печатается краткая аннотация полужирным курсивом, отражающая основное содержание статьи. Затем необходимо указать ключевые слова статьи. Текст статьи должен содержать вводную часть, методику эксперимента, результаты и их обсуждение, выводы. Заканчивается статья списком цитированной литературы. Под списком литературы слева указывается наименование кафедры, рекомендовавшей статью к опубликованию, а справа - слова: "Поступила в редакцию". Рукопись должна быть подписана всеми авторами с указанием даты отправки.

4. Все представленные статьи должны быть подготовлены 14 кеглем шрифта "Times New Roman", интервал –1,5. Объем статьи не должен превышать 10 страниц текста, включая список литературы, таблицы (не более 4, ширина - 8,4 см) и рисунки (ширина – 8 см), число которых - не более 4, включая рисунки, помеченные буквами, а, б и т.д. Поля: верхнее-2 см, левое-3 см, нижнее-2 см, правое-1.5 см. В раздел "Краткие сообщения" принимаются статьи объемом не более 3-х страниц текста, 1 таблицы и 2-х рисунков. В раздел "Обзорные статьи" принимается материал, объемом не более 30 страниц. В разделе "Письма в редакцию" публикуются статьи, содержащие принципиально новые результаты заявочного характера. В заголовок статьи и аннотацию не следует вводить формулы и сокращения, даже общеупотребительные. Следует избегать употребления необщепринятых сокращений. При первом упоминании сокращенного термина обязательно приводится его расшифровка в полном виде. Рукописные вставки не допускаются.

5. В редакцию представляются электронный носитель с материалами статьи и два экземпляра их распечатки. Содержание электронного носителя и распечатки должно быть идентичным. В случае обнаружения несоответствия между электронным и распечатанным вариантом, статья рассматриваться не будет (в случае нечначительных разногласий верным будет считаться электронная версия материала). Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

К статье должны быть приложены:

- <u>Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таб-</u> лицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

Оформление литературных ссылок

ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian). (см. http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html).

ОБЯЗАТЕЛЬНО указание DOI для источников литературы.

- <u>Для журнальной статьи</u> должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, сокращенное название журнала, год, номер тома, номер или выпуск, страницы и DOI: 10.6060/2012.01.01. Например: **Мартынов М.М.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 5. С. 123-125; **Martynov M.M.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 5. P. 123-125 (in Russian).
- <u>Для книг</u> должны быть указаны фамилии и инициалы всех авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгено-графия полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 р.
- <u>Тезисы докладов и труды конференций</u>: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- <u>Диссертации</u>: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*nepebodumcя*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- <u>Авторские свидетельства и патенты</u>: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.

• 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. <u>НЕ ДОПУСКАЕТСЯ</u>: применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; <u>формирование рисунка средствами MS Word</u>.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются <u>только с дистрибутивами</u> <u>редакторов</u>. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.

Рисунки и формулы по ширине не должны превышать 8 см, при этом их шрифт должен соответствовать 10 шрифту MS Word. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать t, мин (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с толщиной линий не менее 0,75 пт.

<u>Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией</u> не рассматриваются и не возвращаются

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: CTJ.isuct.ru