

УДК 541.64:536.7:542.952

**К.Т. Шахмурзова, Ж.И. Курданова, С.Ю. Хаширова, А.А. Беев, М.Х. Лигидов,  
С.И. Пахомов, А.К. Микитаев**

**ПОЛИЭФИРКЕТОНЫ. ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ\***

(Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова)

**Шахмурзова Камила Тимуровна** – аспирант кафедры органической химии и высокомолекулярных соединений КБГУ. Область научных интересов: новые полимерные материалы: синтез и свойства, полимерные композиционные материалы. E-mail: shahmurzova.kamila@yandex.ru

**Курданова Жанна Иналовна** – мл. науч. сотр. УНИИД КБГУ. Область научных интересов: полимерные композиционные материалы, изучение структуры и физико-механических свойств полимерных композитов. E-mail: sannio7@mail.ru

**Хаширова Светлана Юрьевна** – проф., д.х.н., зав. кафедрой органической химии и высокомолекулярных соединений КБГУ. Область научных интересов: модификация и стабилизация полимерных материалов, синтез новых полимерных материалов. E-mail: new\_kompozit@mail.ru

**Беев Ауес Ахмедович** – проф., д.х.н., преподаватель кафедры химии КБГАУ. Область научных интересов: исследование физико-химических процессов синтеза и создание новых мономерных, олигомерных, полимерных соединений и композиционных материалов на их основе с повышенными эксплуатационными характеристиками. E-mail: difenol@mail.ru

**Лигидов Мухамед Хусенович** – проф., д.х.н., декан химического факультета КБГУ. Область научных интересов: исследование физико-химических процессов синтеза и создание новых полимерных материалов, модификация и стабилизация полимерных материалов. E-mail: ligidov1953@mail.ru

**Пахомов Сергей Иванович** – проф., д.х.н., сотрудник Национального исследовательского ядерного университета «МИФИ». E-mail: pakhomov@mon.gov.ru

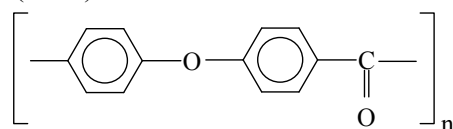
**Микитаев Абдулах Касбулатович** – проф., д.х.н., заслуженный деятель науки РФ. Область научных интересов: фундаментальные проблемы химии высокомолекулярных соединений, новые полимерные материалы: синтез и свойства. E-mail: mikitaev@mail.ru

*Проанализировано влияние условий синтеза на структуру и свойства получаемых полиэфиркетонов. Обозначены области применения полиэфиркетонов и направления совершенствования методик синтеза.*

**Ключевые слова:** синтез, полимеры, полиэфиркетоны

ВВЕДЕНИЕ

Среди синтетических полимеров в последние годы большое внимание уделяется полиэфиркетонам (ПЭК):



Несмотря на их высокую стоимость и сложность переработки, ПЭК обладают уникальным комплексом эксплуатационных свойств: это

деформационная теплостойкость, химическая, радиационная стойкость, термостойкость, огнестойкость, низкое водопоглощение, стойкость к пиролизу, сверхвысокая прочность и жесткость, термостабильность (до 350 °С). Благодаря высоким физико-механическим характеристикам [1] ПЭК нашли широкое применение в различных областях промышленности и производятся в промышленном масштабе в некоторых странах [2,3].

В настоящее время основными производителями полиэфиркетонов являются Victrex Europe GmbH (Германия), Dequssa AG (Германия), Victrex USA Inc (США), Victrex plc (Великобритания), Victrex PEEK (Япония) и Julin Univtrsitat (Китай).

\* Обзорная статья

К началу 21 века около половины мирового производства полиэфиркетонов приходилось на Европу, около 30% – на США и порядка 20% – на Китай и частично Индию [4]. К сожалению, до настоящего времени в нашей стране нет производства полиэфиркетонов.

#### ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИЭФИРКЕТОНОВ И ИХ СВОЙСТВА

Полиэфиркетоны могут быть получены ацилированием по реакции Фриделя-Крафтса с использованием кислот Льюиса (метод I), реакцией ароматического нуклеофильного полинитрозамещения [5-10] (метод II) или реакцией нуклеофильного замещения активированных дигалогенсодержащих соединений и бисфенолятов щелочных металлов (метод III) [11,12].

Поликонденсацией по методу I в присутствии катализатора  $AlCl_3$  [13] можно получить ПЭК на основе 4,4'-дихлорангидрида дифенилосиддикарбоновой кислоты и 4-феноксibenzoилхлорида. Также по реакции Фриделя-Крафтса можно получить сополиэфиры ПЭК на основе дифенилового эфира и ароматических дикарбоновых кислот [14]. В работе [15] описан синтез ПЭК поликонденсацией 4-феноксibenzoилхлорида с хлорангидридами изо- и терефталевых кислот, 4,4'-дикарбоксидифенилфталида и 4,4'-дикарбоксидифенилоксида в среде нитробензола.

Синтез ПЭК реакцией ароматического нуклеофильного полинитрозамещения ароматических динитропроизводных хлорала, в частности 1,1-дихлор-2-ди-(4-нитрофенил)этилена и 4,4-динитробензофенона с ароматическими бисфенола-

ми, представлен в работе (схема 1) [16]. Условия синтеза и некоторые характеристики синтезированного ПЭК приведены в табл. 1.

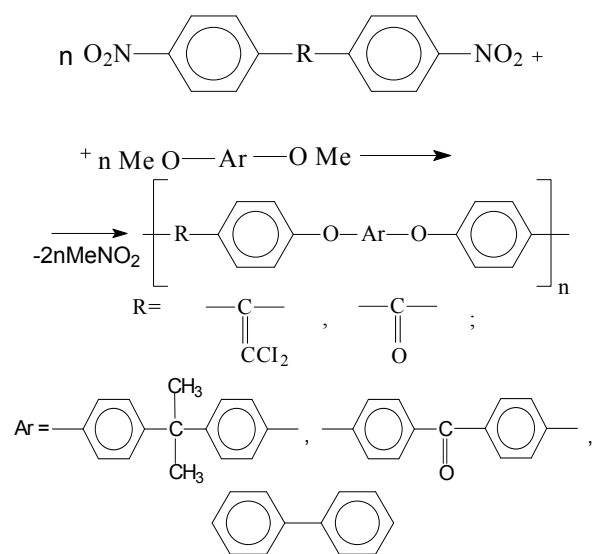


Схема 1  
Scheme 1

Полученные таким способом полиэфиры и полиэфиркетоны представляют интерес в качестве конструкционных пластмасс и пленочных материалов, способных работать длительное время при 200 °С.

Большинство работ посвящено получению ПЭК путем поликонденсационного взаимодействия бисфенолятов с 4,4'-дигалогензамещенными производными бисфенона [17-43], например, с 4,4'-дифтор- или дихлордифенилкетонем (схема 2).

Таблица 1

Условия синтеза и некоторые характеристики ПЭК на основе 4,4'-динитробензофенона (соотношение 4,4'-динитробензофенон:бисфенол - эквимольное)  
Table 1. The synthesis conditions and some characteristics of PEK on the basis of 4,4'-dinitrobenzophenone (ratio of 4,4'-dinitrobenzophenone: bisphenol - equimolar)

№ п/п	Бисфенол	Условия синтеза			$T_{\text{разм}}, ^\circ\text{C}$	$T_{10\%}, ^\circ\text{C}$	$\eta_{\text{пр}}, \text{дл/г}$	КИ	Содержание **, %	
		Растворитель	$T_{\text{реак}}, ^\circ\text{C}$	Время реакции, ч					С	Н
1		N-МП*	100	1	240-251	520	0,88	33,0	<u>83,00</u> 82,40	<u>5,01</u> 4,42
2					320-329	500	0,70	34,5	<u>83,08</u> 82,74	<u>6,12</u> 5,45
3					245-258	520	0,93	36,7	<u>80,14</u> 79,56	<u>3,97</u> 4,08

Примечание: \*N-МП – N-метил-2-пирролидон, \*\*в числителе найдено, в знаменателе вычислено

Notes: \* N- MP – N-methyl-2-pyrrolidone, \*\* value in a numerator was found, value in a denominator was calculated

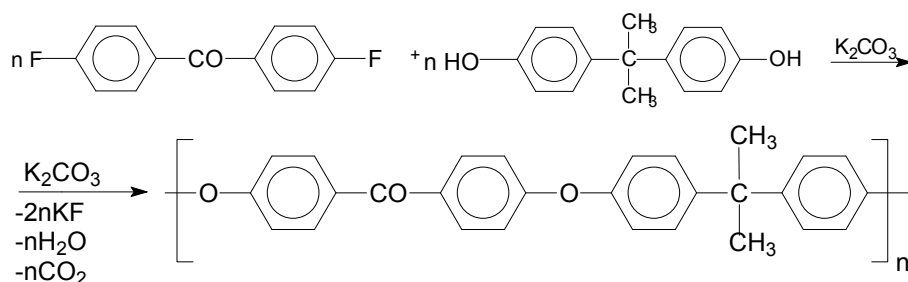


Схема 2  
Scheme 2

Учитывая ценные свойства ПЭК, актуальной задачей является совершенствование синтеза и регулирование свойств полимера. Авторы [44] опубликовали методику синтеза ПЭК. Этими же авторами [45] опубликованы данные по влиянию условий поликонденсации на синтез полиариленэфиркетонов. Использование в поликонденсации карбоната калия в определенных условиях приводит к образованию небольших количеств гель-фракций, что свидетельствует о протекании побочной реакции нуклеофильного замещения водорода в активированном ароматическом дигалогенпроизводном [46,47]. В связи с этим, авторы работы [45] для уменьшения вероятности образования гель-фракций в процессе поликонденсации использовали смесь карбонатов натрия и калия в различных условиях. Таким образом, они выявили, что варьирование условий поликонденсации (тип фенолята, продолжительность и температура синтеза, тип растворителя, введение монофункционального реагента) позволяет регулировать молекулярную массу полимеров, а также снизить вероятность образования трехмерных структур (табл. 2, рис. 1).

Таблица 2

**Влияние состава смеси  $K_2CO_3$ – $Na_2CO_3$  и температуры поликонденсации на  $\eta_{пр}$  ПЭК, синтезированных в дифенилсульфоне**

**Table 2. The influence of the composition of  $K_2CO_3$ – $Na_2CO_3$  mixture and temperature of polycondensation on  $\eta_{pr}$  of PEK synthesized in diphenyl sulfone**

Молярное соотношение $K_2CO_3:Na_2CO_3$	Значение $\eta_{пр}$ (дл/г) при температуре		
	280 °C	300 °C	320 °C
1,3 : 0	1,30	-	1,00
1,0 : 0,3	0,84	0,80	0,60
0,3 : 1,0	0,46	0,44	0,38
0 : 1,3	0,50	0,52	0,52

Примечание. Синтез проводили при ступенчатом подъеме температуры по следующему режиму: 200 °C - 0,5 ч, 230 °C - 0,5 ч, 250 °C - 0,8 ч, 280 °C - 3 ч (проведен отбор проб), 300 °C - 0,5 ч (проведен отбор проб), 320 °C - 1 ч [45]

Note. The synthesis was performed at a step temperature rise on the following mode: 200 °C - 0.5 h, 230 °C - 0.5 h, 250 °C - 0.8 h, 280 °C - 3 h (samples were collected), 300 °C - 0.5 h (samples were collected), 320 °C - 1 h [45]

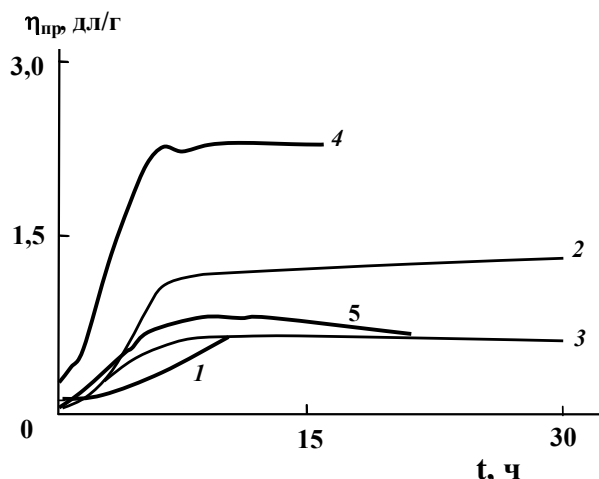
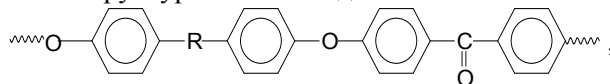


Рис. 1. Влияние продолжительности и температуры поликонденсации на  $\eta_{пр}$  ПЭК, синтезированных в N,N,N',N'-тетраметилмочевине при 185 °C (1) и при 200 °C (2,3), а также в диметилацетамиде при 185 °C (4,5) [45]

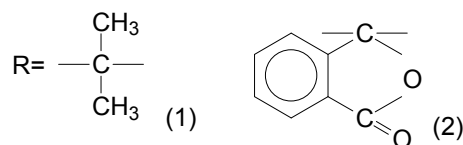
Fig. 1. Effect of temperature and polycondensation time on  $\eta$  of PEK synthesized in N, N, N', N'-tetramethylurea at 185 °C (1) and at 200 °C (2,3) and dimethylacetamide at 185 °C (4,5) [45]

При введении в основную цепь ПЭК различных групп, можно получить обширный ассортимент полимерных материалов с широким спектром физико-механических свойств. На основе химического строения повторяющегося звена возможно рассчитать различные физические свойства данного класса полимеров [48,49]. Создана компьютерная программа для проведения таких расчетов [50,51].

В работе [52] представлен ряд синтезированных ПЭК с различными группировками между ароматическими ядрами в основной цепи полимера, что позволяет выявить влияние этих группировок на свойства ПЭК, поскольку остальная химическая структура остается одной и той же:



где



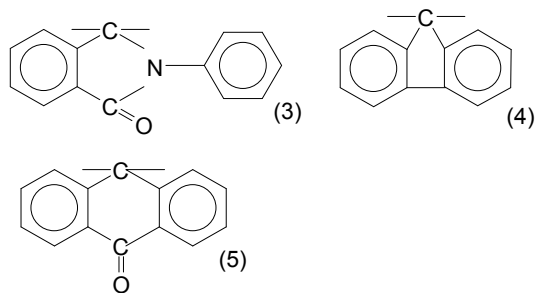


Схема 3  
Scheme 3

Механические свойства синтезированных ПЭК представлены в табл. 3.

Таблица 3

Механические свойства синтезированных ПЭК  
Table 3. Mechanical properties of the synthesized PEK

Поли- мер	$\sigma_{в.э.}$ , МПа	$\epsilon_{в.э.}$ , %	$\sigma_p$ , МПа	$\epsilon_p$ , %	$E \cdot 10^{-3}$ , МПа	$T_c$ , К	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
1	65,40	6,0	62,1	200	1,30	423/435	1,190/1,183
2	85,50	7,0	80,3	100	1,81	493/501	1,260/1,259
3	88,50	7,0	83,0	10	1,65	513/498	1,208/1,212
4	93,25	7,0	82,3	10	1,87	516/528	1,240/1,231
5	-	-	105,5	8	2,14	513/490	1,234/1,232

Авторы этой работы пришли к выводу, что введение в основную цепь ПЭК различных кардовых группировок способствует увеличению прочности и модуля упругости материалов.

Полимеры, содержащие в повторяющемся звене, по крайней мере, один элемент, входящий в состав боковой циклической группировки, было предложено называть кардовыми [53], от латинского слова «cardo», означающего петля, поскольку такие группировки можно было рассматривать, как петли в отношении основной цепи макромолекулы. Исследования в области кардовых ПЭК получили широкое развитие.

При синтезе полиариленэфиркетонов реакцией нуклеофильного замещения, способ введения кардовой (в том числе фталидной) группировки в полимерную матрицу основан на использовании в поликонденсации бисфенола, содержащего кардовую группировку [54]. В работах [55-58] предложены нетрадиционные способы получения ПЭК с использованием дигалогенидопроизводного, содержащего фталидную группировку, а также ПЭК на основе 1,1-дихлор-2,2-ди(4-оксифенил)этилена, 1,1-дихлор-2,2-ди(3,5-дибром-4-оксифенил)этилена. Введение кардовых циклических звеньев [4,16,59-61] способствует повышению температур стеклования и текучести, а также значительному улучшению растворимости ПЭК в органических растворителях.

Условия синтеза и свойства гомополимеров, содержащих карбоксильную, фталиминовою и гидроксильную группы в боковых заместителях также подробно изучены и описаны в работах [1,62-64]. Очевидно, что введение боковых функциональных групп в макромолекулу ПЭК должно придавать этому полимеру ценные специфические свойства. В работе [65] представлен синтезированный ПЭК с боковыми карбоксильными группами в каждом звене.

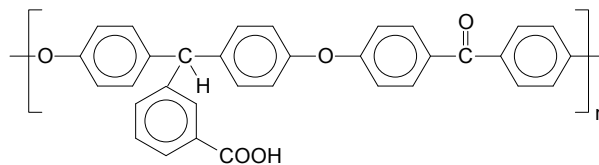


Схема 4  
Scheme 4

Введение этой группы (схема 4) является весьма перспективным, поскольку это приводит как к ионизации, так и к образованию водородных связей с различными группами. Авторы пришли к выводу, что ПЭК с боковыми карбоксильными группами в различных растворителях характеризуются различными типами поведения, т.е. могут проявлять свойства, как полиэлектролитов, так и иономеров, а также нейтральных соединений.

В работе [66] для синтеза полиариленфталидкетонов изначально были получены мономеры (I-VI) (схема 5). Далее на основе этих мономеров и псевдодихлорангидридов 4',4''-бис-(2-карбоксібенозил)дифенилоксида (полимеры 1-6) и 4',4''-бис-(2-карбоксібенозил)терефенила (полимеры 7-12) авторами данной работы были синтезированы новые полиариленфталидкетоны (схема 6).

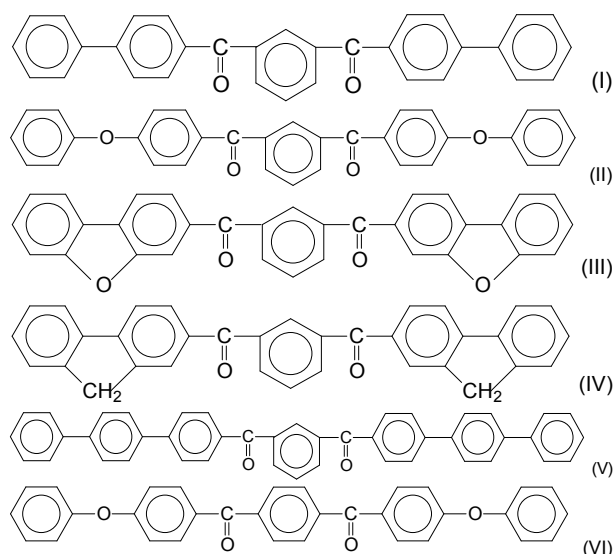


Схема 5  
Scheme 5

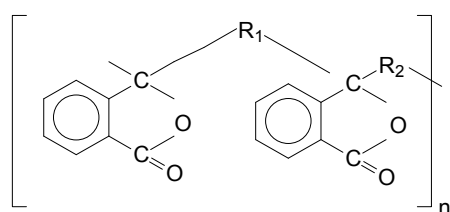


Схема 6  
Scheme 6

Кривые термогравиметрического анализа новых полиариленфталид-кетонов приведены на рис. 2.

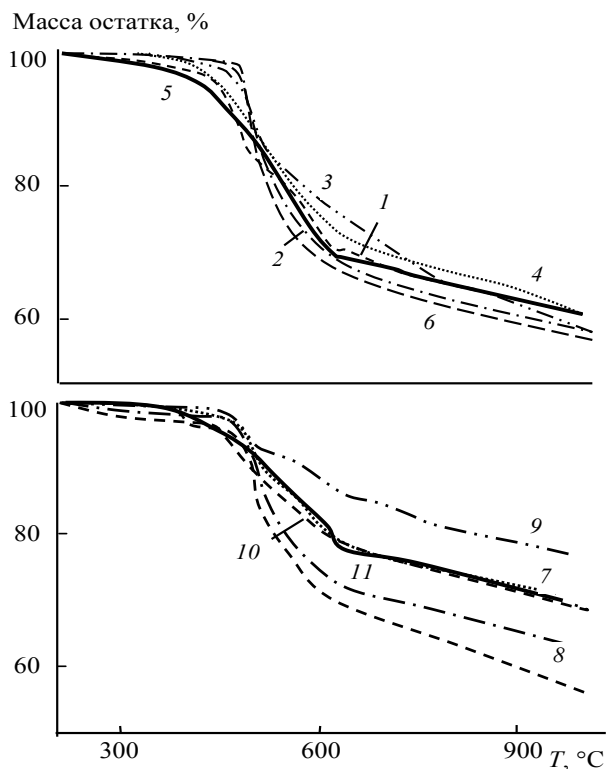


Рис. 2. Кривые ТГА полиариленфталидкетонов в инертной среде. Номера кривых соответствуют номерам полимеров, описанных выше [66]

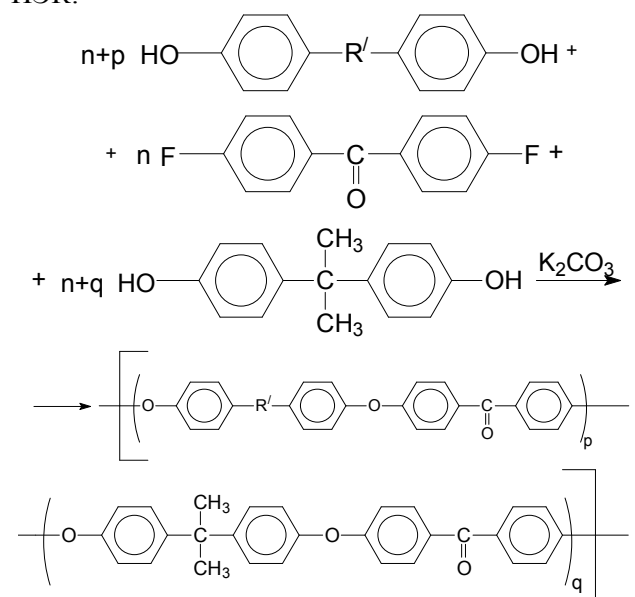
Fig. 2. TGA curves of polyarylenphthalidketones in an inert environment. Curves numbers correspond to the numbers of the polymers described above [66]

Благодаря наличию в своей структуре кардовых фталидных группировок, синтезированные полимеры обладают хорошей растворимостью в органических растворителях. Многочисленные случаи растворения полиариленфталидов при нагревании и выпадении их при охлаждении представляют огромный интерес для изучения и регулирования морфологии этих полимеров. Полиариленфталидкетоны являются тепло- и термостойкими полимерами, размягчающимися в интервале 225-320 °С и начинающими интенсивно разлагаться при температурах 425-475 °С [66].

Анализируя полученные результаты, в целом можно заключить, что введение кардовых

группировок между ароматическими ядрами в ПЭК способствует увеличению прочности и модуля упругости материалов.

В связи с бурным развитием производства ароматических полиэфиркетонов, авторами работы [67] был предложен синтез сополиариленэфиркетонов на основе терефталоил-ди-(*n*-оксибензойной кислоты). Синтез сополикетонтерефталоил-ди-(*n*-оксибензоатов) осуществляли методом акцепторно-каталитической поликонденсации олигокетонов дианового и фенолфталеинового рядов и терефталоил-ди-(*n*-оксибензоилхлорида). В работах [44,68] описаны методы синтеза сополимеров ПЭК:



где

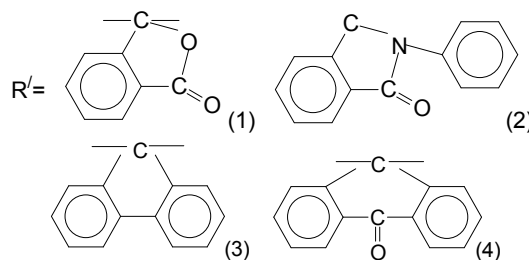


Схема 7  
Scheme 7

Синтезированные по схеме 7 аморфные кардовые сополимеры растворяются в обычных растворителях, таких, как диметилацетамид, хлороформ, *m*-крезол, циклогексанон и других, имеют температуры начала размягчения 170-210 °С, характеризуются относительно высокими значениями удельной ударной вязкости, показателем прочности при изгибе [69].

Авторами работы [70] методом высокотемпературной поликонденсации получены блоксополиэфиры на основе различных олигоэфиркетонов и 4,4-дифторбензофена (схема 8).

Образовавшиеся ПЭК блочного строения хорошо растворимы в органических хлорированных растворителях, из которых методом полива получают прочные пленки желтовато-коричневого цвета.

Синтез и свойства ненасыщенных ПЭК блочного строения представлены в работе [61]. Для снижения себестоимости ПЭК предложено использовать недорогие и достаточно доступные мономеры, в том числе и такой, как дихлорангидрид 1,1-дихлор-2,2-ди(п-карбоксифенил)этилена, получаемый утилизацией хлораля.

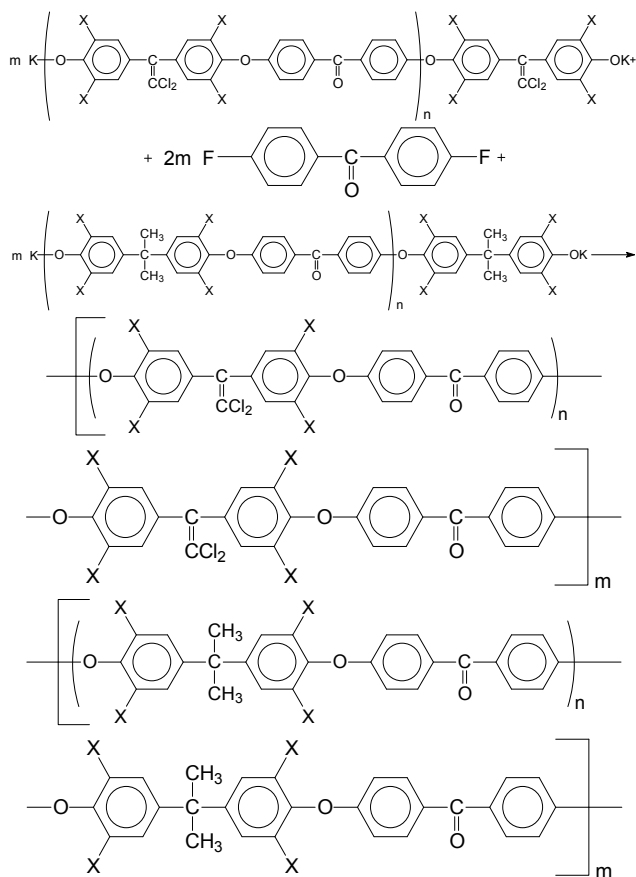


Схема 8  
Scheme 8

Несколькими группами ученых были получены гребнеобразные ПЭК, включающие различные гидрофобные фрагменты в боковых ответвлениях [10,11,64-70].

В работе [71] представлены результаты исследования синтеза гребнеобразных гомо- и сополиариленэфиркетонов, содержащих достаточно протяженные гидрофильные фрагменты в боковых ответвлениях макромолекул.

Полиариленэфиркетоны могут быть получены на основе монометилового эфира полиэтиленгликоля (МПЭГ). В табл. 4 представлены физико-механические свойства исходных и модифицированных гомо- и сополиариленэфиркетонов.

Разработанные авторами полиариленэфиркетоны обладают комплексом интересных и полезных свойств, которые могут быть достигнуты благодаря сочетанию фрагментов основной полимерной цепи, состоящей из жесткоцепных ароматических элементов, с фрагментами боковых ответвлений, представляющих собой алифатические гидрофильные гибкоцепные структуры.

Из анализа приведенных сведений по процессам синтеза и исследованию свойств полиэфиркетонов различного строения можно заключить, что наиболее перспективным методом их получения является поликонденсация бисфенолятов с 4,4'-дигалогензамещенными производными бисфенона.

Однако, во многих случаях, предлагаемые новые методы синтеза полиэфиркетонов не приводят к желаемым результатам и требуют своего дальнейшего развития и совершенствования.

Таблица 4

Физико-механические свойства исходных гомо- и сополиариленэфиркетонов  
Table 4. Physical and mechanical properties of the starting homo- and copolyaryleneetherketones

ПАЭК	M <sub>n</sub> МПЭГ	Гпр модифицированного ПАЭК (CHCl <sub>3</sub> ), дд/г	Гпр исходного ПАЭК (ДМАА), дд/г	T <sub>н.р.</sub> , °C	σ <sub>p</sub> , МПа	ε <sub>p</sub> , %	E·10 <sup>-3</sup> , МПа
I (p: q= 0:1)	-	-	0,45	210	100	12	1,9
III (p: q= 0:1)	550	0,64	0,56	35	24	340	4
	750	0,56	0,45	25	20	340	3,9
	1100	1,98	0,46	5	-	-	-
	2000	0,59	0,46	45	-	-	-
	5000	0,76	0,56	60	-	-	-
Ia (p: q= 0:1)	-	-	0,65	230	89	45	2,1
IIIa (p: q= 0:1)	2000	0,67	0,65	65	35	60	1,3
	5000	0,69	0,65	60	-	-	-
Iб (p: q= 0:1)	-	-	0,51	170	85	180	2,0
IIIб (p: q= 0:1)	2000	0,57	0,51	-	49	300	1,0
	5000	0,53	0,51	55	-	-	-

#### ПРИМЕНЕНИЕ

Полиэфиркетоны легко перерабатываются прессованием, литьем под давлением, экструзией, способны к повторной переработке.

ПЭК применяются в медицине, для изготовления: оборудования, требующего периодической стерилизации (рукоятки инструментов, держатели ампул, зонды и т. д.); подшипниковых колец и подшипников для бормашинок, колб (цилиндры) для выращивания и уничтожения бактерий;

инструментов или крепежных элементов, находящихся под воздействием рентгеновского излучения, а также медицинских имплантатов с уникальными свойствами.

Благодаря высоким физико-механическим показателям, а именно стойкости к истиранию, химической стойкости и механической прочности, ПЭК применяют в качестве вентилях компрессоров, уплотнительных и опорных колец химического и нефтеперерабатывающего оборудования [72].

В связи с обостряющейся проблемой глобального энергетического кризиса, наиболее остро стоит вопрос о поисках альтернативных источников энергии, таких как топливные элементы (ТЭ). В последние годы в мире наблюдается устойчивая тенденция к переходу от классических топливных элементов с жидким электролитом к топливным элементам на основе полимерных протонообменных мембран, в частности, мембран из полиэфиркетонов [73-76].

Таким образом, ПЭК представляют собой весьма перспективный класс полимеров, интерес к таким полимерам не ослабевает, и они находят широкое промышленное применение в таких областях, где требуются высокая теплостойкость, хорошие электроизоляционные, механические и др. эксплуатационные показатели.

Выяснение закономерностей образования ПЭК и взаимосвязи их строения со свойствами открывает широкие возможности для получения новых полимерных материалов с комплексом ценных заданных эксплуатационных характеристик.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Донецкий А.М., Салазкин С.Н., Горшков Г.В., Шапошникова В.В.** // Докл. РАН. 1996. Т. 350. № 2. С. 213-215;  
**Donetskiy A.M., Salazkin S.N., Gorshkov G.V., Shaposhnikova V.V.** // Doklady RAN. 1996. V. 350. N 2. P. 213-215 (in Russian).
2. **Johson R.N., Farnham A.G., Clending R.A., Hale W.F., Merriam C.N.** // J. Polym. Sci. 1967. V. 5. N 9. P. 2375-2397.
3. **Maiti S., Mandal B.K.** // Progr. Polym. Sci. 1986. V. 12. P. 111.
4. **Хараев А.М., Бажева Р.Ч.** // Пласт. массы. 2013. № 8. С. 13-19;  
**Kharaev A.M., Bazheva R.Ch.** // Plast. massy. 2013. N 8. P. 13-19 (in Russian).
5. **Русанов А.Л., Токекоши Т.** // Успехи химии. 1991. Т. 60. С. 1449-1472;  
**Rusanov A.L., Tokekoshi T.** // Uspekhi khimii. 1991. V. 60. P. 1449-1472 (in Russian).
6. **Maitu S., Mandal B.K.** // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1986. V. 24. P. 2447.

7. **White P.M., Tokikoshi T., Williams F.** // Sci. Polymer Chem. Ed. 1981. V. 19. P. 1635.
8. **Radlmann E., Schmidt W., Nischk G.E.** // Macromol. Chem. 1969. 130. P. 45-54.
9. Patent USA. N 3763210. 1981.
10. Patent USA. N 4767838. 1988.
11. **Kobunsi H.** // High Polym. Jap. 1986. V. 35. N 4. P. 380.
12. **Hergentother P.M.** // Polymer J. 1987. V. 9. N 1. P. 73.
13. **Litter M.S., Marvel C.S.** // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1986. V. 23. N 8. P. 2205-2223.
14. Patent USA. N 4704448. 1987.
15. **Гилева Н.Г., Золотухин М.Г., Салазкин С.Н., Султанова В.В., Херхольд Х.Х.** // Acta Polym. 1988. Т. 39. № 8. С. 452-455;  
**Gileva N.G., Zolotukhin M.G., Salazkin S.N., Sultanov V.V., Herhold H.H.** // Acta Polym. 1988. V. 39. N 8. P. 452-455 (in Russian).
16. **Кумыков Р.М., Булычева Е.Г., Иттиев А.К., Микитаев А.К., Русанов А.Л.** // Пласт. массы. 2008. № 3. С. 22-24;  
**Kumykov R.M., Bulycheva E.G., Ittiev A.K., Mikitaev A.K., Rusanov A.L.** // Plast. massy. 2008. N 3. P. 22-24 (in Russian).
17. Patent USA. N 4110314. 1978.
18. Application Germany. N 2731816. 1979.
19. Application Germany. N 2749645. 1980.
20. Patent Japan. N 5541248. 1981.
21. Patent England. N 1569603. 1981.
22. Patent England. N 1563222. 1982.
23. Patent Japan. N 5723396. 1984.
24. Application Japan. N 62146922. 1984.
25. Patent USA. N 4731429. 1989.
26. Patent USA. N 4757126. 1989.
27. Application Japan. N 6395230. 1989.
28. Application Japan. N 58167622. 1988.
29. Application Japan. N 6320328. 1988.
30. Application Japan. N 60144329. 1986.
31. Application Japan. N 61213219. 1987.
32. Application Japan. N 6320328. 1988.
33. Application Japan. N 6375032. 1986.
34. Patent USA. N 4638944. 1987.
35. Application Japan. N 627730. 1988.
36. Application Japan. N 62151421. 1987.
37. Patent Japan. N 6399227. 1988.
38. Application Japan. N 63120731. 1989.
39. Patent USA. N 473429. 1985.
40. Патент РФ № 2505557. 2014;  
Patent RF N 2505557. 2014 (in Russian).
41. Патент РФ № 2494118. 2013;  
Patent RF N 2494118. 2013 (in Russian).
42. Патент РФ № 2427591. 2011;  
Patent RF N 2427591. 2011 (in Russian).
43. **Мусаев Ю.И., Мусаева Э.Б., Квашин В.А., Гашаева Ф.А., Кожемова К.Р., Жанситов А.А.** // Изв. Кабард.- Балк. гос. ун-та. 2013. Т. 3. № 4. С. 108-109;  
**Musaev Yu.I., Musaeva E.B., Kvashnin V.A., Gashaeva F.A., Kozhemova K.R., Zhansitov A.A.** // Izv. Kabard.-Balk. un-ta. 2013. V. 3. N 4. P. 108-109 (in Russian).
44. **Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Сергеев В.А., Благодатских И.В., Дубровина Л.В., Сакунц А.А., Павлова С.-С.А.** // Изв. РАН. Сер. хим. 1996. № 10. С. 2526-2530;  
**Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N., Sergeev V.A., Blagodatskikh I.V., Dubrovina L.V., Sakunts A.A., Pavlova S.-S.A.** // Izv. RAN. Ser. Khim. 1996. N 10. P. 2526-2530 (in Russian).

45. **Шарапов Д.С., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н.** // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2003. Т. 45. № 1. С. 113-116;  
**Sharapov D.S., Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N.** // Vysokomolek. soed. Ser. B. 2003. V. 45. N 1. P. 113-116 (in Russian).
46. **Attwood T.E., Dawson P.C., Freeman J.L., Hoy L.R., Rose J.B., Staniland P.A.** // Polymer. 1981. V. 22. N 8. P. 1096-1103.
47. **Attwood T.E., Dawson P.C., Freeman J.L., Hoy L.R., Rose J.B., Staniland P.A.** // Am. Chem. Soc. Polym. Prepr. 1979. V. 20. N 1. P. 191.
48. **Аскадский А.А., Матвеев Ю.И.** Химическое строение и физические свойства полимеров. М.: Наука. 1983. 536 с.;  
**Askadskii A.A., Matveev Yu.I.** The chemical structure and physical properties of polymers. M.: Nauka. 1983. 536 p. (in Russian).
49. **Askadskii A.A.** Physical properties of polymers. Prediction and Control. Amsterdam: Gordon and Brech Publ. 1996. 336 p.
50. **Аскадский А.А., Клиских А.Ф.** // Высокомолек. соед. Сер. А. 1988. № 4. С. 29;  
**Askadskii A.A., Klinskikh A.F.** // Vysokomolek. soed. Ser. A. 1988. N 4. P. 29 (in Russian).
51. **Аскадский А.А., Клиских А.Ф.** // Высокомолек. соед. Сер. А. 1999. Т. 41. № 1. С. 83;  
**Askadskii A.A., Klinskikh A.F.** // Vysokomolek. soed. Ser. A. 1999. V. 41. N 1. P. 83 (in Russian).
52. **Казанцева В.В., Аскадский А.А., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Киселев Т.И., Донецкий К.И.** // Высокомолек. соед. Сер. Б. 2001. Т. 43. № 1. С. 125-128;  
**Kazantseva V.V., Askadskii A.A., Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Kiselev T.I., Donetskii K.I.** // Vysokomolek. soedin. Ser. B. 2001. V. 43. N 1. P. 125-128 (in Russian).
53. **Виноградова С.В., Салазкин С.Н., Челидзе Г.Ш., Солонский Г.Л., Аскадский А.А., Бычко К.А., Комарова Л.И., Журавлева И.В., Коршак В.В.** // Пласт. массы. 1971. Т. 8. С. 10;  
**Vinogradova S.V., Salazkin S.N., Chelidze G.S., Solinskiy G.L., Askadskii A.A., Bychko K.A., Komarova L.I., Zhuravleva I.V., Korshak V.V.** // Plast. massy. 1971. V. 8. P. 10 (in Russian).
54. **Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Комарова Л.И., Петровский П.В., Генина М.М., Ткаченко А.С.** // Пласт. массы. 1999. № 2. С. 28;  
**Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Donetskii K.I., Gorshkov G.V., Komarova L.I., Petrovskii P.V., Genina M., Tkachenko A.S.** // Plast. Massy. 1999. N 2. P. 28 (in Russian).
55. **Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Донецкий К.И.** // Изв. РАН. Сер. хим. 2000. № 6. С. 1099-1102;  
**Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Donetskii K.I.** // Izv. RAN. Ser. Khim. 2000. N 6. P. 1099-1102 (in Russian).
56. Application Germany. N 102008002460. 2009.
57. **Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Kazancheva F.K., Grinyova L.G.** Poly(aryleneetherketone). // 19 Mendeleev congress on General and Applied Chemistry. Publishing house of education-scientific literature of VSTU. Volgograd. 2011. V. 1. P. 512
58. **Бажева Р.Ч.** Ароматические олигоэфирсы и сополиэфирсы, содержащие дихлорэтиленовые, кетонные и другие группы в основной цепи. Дис. ... д.х.н. Нальчик: КБГУ. 2010. 340 стр.;  
**Bazheva R.Ch.** Aromatic oligoesters and co-polyesters containing dichlorethylene, ketone and other groups in a main chain. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Nalchik, KBSU. 2010. 340 p. (in Russian).
59. **Akiba C., Watanabe K., Nagai K., Hirata Y.** // J. Appl. Polym. Sci. 2006. N 2. P. 1113-1123.
60. **Кумыков Р.М., Кетова С.С., Русанов А.А.** Простые ароматические полиэфирсы и полиэфиркетонны на основе динитропроизводных хлораля. // Тез. докл. IX Всероссийской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии». Изд-во Урал. ун-та. Екатеринбург. 1999. С. 222-223;  
**Kumykov R.M., Ketova S.S., Rusanov A.A.** // Presentations of IX All-Russia Student Conference "Problems of theoretical and experimental chemistry". 1999. P. 222-223 (in Russian).
61. **Хараев А.М., Бажева Р.Ч., Кереева Л.Ю., Лукожев Р.В.** // Пласт. массы. 2012. № 12. С. 38-42;  
**Kharaev A.M., Bazheva R.Ch., Keretova L.Yu., Lukozhev R.V.** // Plast. massy. 2012. N 12. P. 38-42 (in Russian).
62. **Донецкий К.И., Рябев А.Н., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Комарова Л.И., Афоничева О.В.** // Высокомолек. соед. Сер. А. 2008. Т. 50. № 1. С. 33-39;  
**Donetskii K.I., Ryabev A.N., Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N., Komarova L.I., Afonicheva O.V.** // Vysokomolek. soed. Ser. A. 2008. V. 50. N 1. P. 33-39 (in Russian).
63. **Рябев А.Н., Донецкий К.И., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Дубровина Л.В., Брагина Т.П., Ткаченко А.С.** // Высокомолек. соед. Сер. А. 2009. Т. 51. № 2. С. 305;  
**Ryabev A.N., Donetskii K.I., Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N., Dubrovina L.V., Bragina T.P., Tkachenko A.S.** // Vysokomolek. soed. Ser. A. 2009. V. 51. N 2. P. 305 (in Russian).
64. **Салазкин С.Н., Донецкий К.И.** // Докл РАН. 1998. Т. 362. № 6. С. 789-790;  
**Salazkin S.N., Donetskii K.I.** // Doklady RAN. 1998. V. 362. N 6. P. 789-790 (in Russian).
65. **Роговина Л.З., Никифорова Г.Г., Бузин М.И., Васильев В.Г., Тимофеева Г.И., Дубровина Л.В., Брагина Т.П., Комарова Л.И., Рябев А.Н., Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Папков В.С.** // Высокомолек. соед. Сер. А. 2004. Т. 46. № 12. С. 2072-2078;  
**Rogovina L.Z., Nikiforova G.G., Buzin M.I., Vasiliev V.G., Timofeeva G.I., Dubrovina L.V., Bragina T.P., Komarova L.I., Ryabev A.N., Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N., Papkov V.S.** // Vysokomolek. soed. Ser. A. 2004. V. 46. N 12. P. 2072-2078 (in Russian).
66. **Гилева Н.Г., Крайкин В.А., Ильясова Л.Т., Седова Э.А., Муслухов Р.Р., Кудашев Р.Х., Салазкин С.Н.** // Высокомолек. соед. Сер. А. 2002. Т. 44. № 10. С. 1762-1770;  
**Gileva N.G., Kraikin V.A., Ilyasova L.T., Sedova E.A., Musluhkov R.R., Kudashev R.Kh., Salazkin S.N.** // Vysokomolek. soedin. Ser. A. 2002. V. 44. N 10. P. 1762-1770 (in Russian).
67. **Хасбулатова З.С., Асуева Л.А., Насурова М.А., Шустов Г.Б.** Полиэфиркетонны на основе терефталойл-ди-(п-оксибензойной) кислоты. // Матер. VI междунар. научно-практич. конф. Изд-во Каб.-Балк. ун-та. Нальчик. 2010. С. 429-432;  
**Khasbulatova Z.S., Asueva L.A., Nasurova M.A., Shustov G.B.** // Proceedings of VI Int. Scientific-practical Conference. 2010. P. 429-432 (in Russian).
68. **Шапошникова В.В.** Синтез полиариленэфиркетоннов с заданным комплексом ценных свойств. Дис. ... д.х.н. Москва: ИНЭОС РАН. 1993. 376 стр.;



- Shaposhnikova V.V.** Synthesis of polyarylenesterketones with given set of value properties. Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Moscow. INEOS RAS. 1993. 376 p. (in Russian).
69. **Шапошникова В.В., Салазкин С.Н., Донецкий К.И., Горшков Г.В., Шарапов Д.С., Мамедова И.А., Петровский П.В., Аскадский А.А., Бычко К.А., Казанцева В.В., Краснов А.П., Афоничева О.В., Ткаченко А.С., Генина М.М.** // Высокомолек. соед. Сер. А. 2002. Т. 44. № 6. С. 925-932;  
**Shaposhnikova V.V., Salazkin S.N., Donetskiy K.I., Gorshkov G.V., Sharapov D.S., Mamedova I.A., Petrovskiy P.V., Askadskii A.A., Bychko K.A., Kazantseva V.V., Krasnov A.P., Afonicheva O.V., Tkachenko A.S., Genina M.M.** // *Vysokomolek. soed. Ser. A.* 2002. V. 44. N 6. P. 925-932 (in Russian).
70. **Истепанов М.И., Бажева Р.Ч., Хараев А.М.** Синтез ароматических ненасыщенных блок-сополиэфиркетонов с дихлорэтиленовыми группами. // Материалы VI междунар. научно- практич. конф. Изд-во Каб.-Балк. ун-та. Нальчик. 2010. С. 176-178;  
**Istapanov M.I., Bazheva R.Ch., Kharaev A.M.** // *Proceedings of VI Int. Scientific-practical Conference.* 2010. P. 176-178 (in Russian).
71. **Рябев А.Н., Салазкин С.Н., Шапошникова В.В., Комарова Л.И., Казанцева В.В., Брагин Т.П., Ткаченко А.С.** // *Высокомолек. соед. Сер. Б.* 2011. Т. 53. № 4. С. 624-628;  
**Ryabev A.N., Salazkin S.N., Shaposhnikova V.V., Komarova L.I., Kazantseva V.V., Bragin T.P., Tkachenko A.S.** // *Vysokomolek. soed. Ser. B.* 2011. V. 53. N 4. P. 624-628 (in Russian).
72. **Гулянский М.А., Котенко А.А., Крашенникова Е.Г., Потехин С.В.** // *Сфера. Нефть и газ.* 2013. № 37. С. 100-107;  
**Gulyanskiy M.A., Kotenko A.A., Krashennikova E.G., Potekhin S.V.** // *Sfera. Neft i gas.* 2013. N 37. P. 100-107 (in Russian).
73. **Gasa J.V., Boob S., Weiss R., Shaw M.T.** // *J. Membr. Sci.* 2006. V. 269. N 12. P. 177-186.
74. Patent USA. N 6914084. 2005.
75. **Swier S., Ramani V., Fenno J.M.** // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 256. N 1-2. P. 122-123.
76. **Vetter S., Ruffmann B., Buder I., Nunes S.** // *J. Membr. Sci.* 2005. V. 260. P. 181-186.

УДК 547.264:547.833.3:547.833.5:547.326

А.Н. Перевощикова, М.Ю. Гилев, Ю.С. Рожкова, Ю.В. Шкляев

ПРОСТОЙ СИНТЕЗ 1-ЗАМЕЩЕННЫХ 3,3,4,4-ТЕТРАМЕТИЛ-3,4-ДИГИДРОИЗОХИНОЛИНОВ

(Институт технической химии УрО РАН)  
e-mail: yushka@newmail.ru, annper87@gmail.com

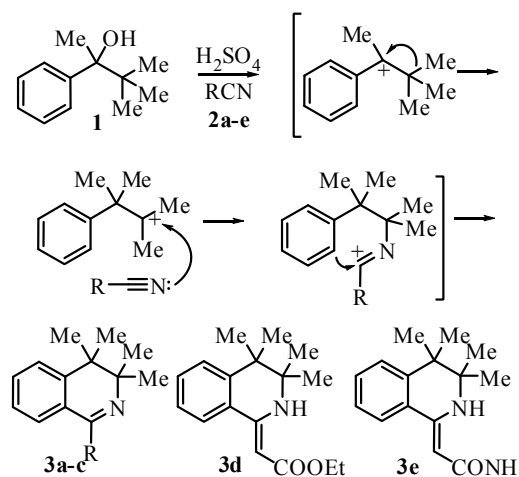
*Взаимодействие 3,3-диметил-2-фенилбутан-2-ола с нитрилами в концентрированной серной кислоте по реакции Риттера приводит к образованию 1-замещенных 3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидроизохинолинов за счет последовательно протекающих перегруппировки Вагнера-Меервейна и реакции Риттера*

**Ключевые слова:** 3,3-диметил-2-фенилбутан-2-ол, перегруппировка Вагнера-Меервейна, 1-замещенные 3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидроизохинолины

Химии изохинолинов, как ароматических, так и частично гидрированных, посвящено большое количество работ. Так, в последней (по времени издания) монографии [1] приведены ссылки более чем на 2000 статей. Столь большой интерес к данным соединениям обусловлен широким спектром биологической активности производных изохинолина. В последнее время появились сообщения о высокой биологической активности производных 1-замещенных 3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидроизохинолинов [2,3]. Так, представительный ряд биологически активных производных был получен японскими авторами реакцией Фриделя-Крафтса из (3-изоцианато-2,3-диметилбутан-2-ил)бензола в присутствии  $AlCl_3$ . Ряд 1-R-3,3,4,4-тетраметилизохинолинов, проявляющих гипотензивную активность, синтезирован А.Бросси с сотр. [4], взаимодействием 3-(3,4-диметоксифенил)-2,3-диметилбутан-2-ола и нитрилов по реакции Риттера. Как видно из приведенных примеров, для синтеза 1-R-3,3,4,4-тетраметилпроизводных 3,4-дигидроизохинолинов используются довольно труднодоступные исходные вещества.

В данной работе разработан модельный синтез производных 3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидроизохинолина на основе легко доступного 3,3-диметил-2-фенилбутан-2-ола **1**. Известно, что 2-(3,4-диметоксифенил)-3-метилбутан-2-ол в среде концентрированной серной кислоты претерпевает перегруппировку Вагнера-Меервейна с образованием третичного карбокатиона, взаимодействие которого с нитрилами по реакции Риттера приводит к образованию 1-R-3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигид-

роизохинолинов [5, 6]. Исходя из этого мы предположили, что в случае взаимодействия 3,3-диметил-2-фенилбутан-2-ола **1** [7] с нитрилами за счет последовательно протекающих перегруппировки Вагнера-Меервейна и реакции Риттера возможно образование 1-R-3,3,4,4-тетраметилизохинолинов. Действительно, при проведении реакции между карбинолом **1** и нитрилами **2a-e** в среде концентрированной серной кислоты образуются 1-замещенные 3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидроизохинолины **3a-e**.



**2, 3 a** R=Ph, **b** R=Me, **c** R=SMe;  
**2d** R=CH<sub>2</sub>COOEt, **2e** R=CH<sub>2</sub>CONH<sub>2</sub>

Строение 3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидроизохинолинов **3a-e** доказано данными масс-, ИК, ЯМР <sup>1</sup>H спектров, а также данными элементного анализа. Соединения **3d** и **3e** находятся в енаминой форме, о чем свидетельствует наличие синг-

лета винильного протона при 5.03 и 4.96 м.д. соответственно, а также сигналов NH-протона при 8.86 и 8.90 м.д. При проведении хромато-масс-спектрометрического анализа происходит термоллиз эфира **3d** и амида **3e** и детектируется пик только 1-метил производного **3b**, как это наблюдалось ранее [8].

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры записывали на Фурье-спектрометре Bruker IFS-66/S в вазелиновом масле. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  растворов соединений **3a-e** в  $\text{DMSO-d}_6$  зарегистрированы на спектрометре Varian Mercury Plus 300 (1H: 300.06 МГц, 13C: 75.46 МГц, внутренний стандарт ГМДС). Масс-спектры получены на хромато-масс-спектрометре Agilent Technologies 6890N/5975B, колонка HP-5ms, 30 м × 0.25 мм, 0.25 мкм, газ-носитель – гелий (1 мл/мин), ионизация электронным ударом (70 эВ). Элементный анализ выполнен на анализаторе Leco CHNS-932. Контроль за ходом реакций и чистотой полученных соединений проводили методом ТСХ на пластинках Sorbfil, проявление 0.5 % раствором хлоранила в толуоле и УФ светом. Температура плавления определена на приборе ПТП с использованием термометра ТЛ-2.

**Общая методика синтеза производных 1-замещенных 3,3,4,4-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолина.** Смесь 0.01 моль **1** и 0.01 моль нитрила **2a-e** в 1 мл бензола прибавляют по каплям при перемешивании и температуре 5-10 °С к 2 мл концентрированной серной кислоты. Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре 40 мин, разбавляют 100 мл воды, подщелачивают 10%-ным раствором NaOH до pH 8-9 и перегоняют с паром. Отгон охлаждают и экстрагируют 30 мл диэтилового эфира. Экстракт сушат над сульфатом натрия, растворитель удаляют и получают соединения **3a-d**.

**1-Фенил-3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидроизохинолина (3a).** Выход 0.90 г (34%), светло-зеленое масло. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1650 (C=N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д., (J, Гц): 1.22 (6H, c, 2CH<sub>3</sub>); 1.28 (6H, c, 2CH<sub>3</sub>); 7.12-7.56 (9H, м, H Ar). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 263 [M]<sup>+</sup> (80), 262 [M-N]<sup>+</sup> (100), 248 [M-Me]<sup>+</sup> (25), 220 (25), 207 (75), 206 (90), 192 (25), 191 (70), 189 (25), 165 (20). Найдено, %: C 86.80; H 7.93; N 5.50. C<sub>19</sub>H<sub>21</sub>N. Вычислено, %: C 86.65; H 8.04; N 5.32.

**1,3,3,4,4-Пентаметил-3,4-дигидроизохинолин (3b).** Выход 0.50 г (25%), масло. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1620 (C=N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д., (J, Гц): 1.08 (6H, c, 2CH<sub>3</sub>); 1.15 (6H, c, 2CH<sub>3</sub>); 2.33 (3H, c, 1-CH<sub>3</sub>); 7.16-7.40 (4H, м, H Ar). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 201 [M]<sup>+</sup> (60), 186 [M-Me]

(39), 159 (10), 144 (70), 129 (100). Найдено, %: C 83.41; H 9.60; N 7.12. C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N. Вычислено, %: C 83.53; H 9.51; N 6.96.

**1-Метилгио-3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидроизохинолин (3c).** Выход 0.61 г (26%), масло. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 1595 (C=N). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д., (J, Гц): 1.14 (6H, c, 2CH<sub>3</sub>); 1.19 (6H, c, 2CH<sub>3</sub>); 2.42 (3H, c, CH<sub>3</sub>S); 7.19-7.42 (3H, м, H Ar); 7.61 (1H, д, J=7.8, H Ar). Масс-спектр,  $m/z$  ( $I_{\text{отн.}}$ , %): 233 [M]<sup>+</sup> (5), 218 [M-Me] (100). Найдено, %: C 72.12; H 8.33; N 5.89; S 13.65. C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NS. Вычислено, %: C 72.05; H 8.21; N 6.00; S 13.74.

**Этиловый эфир 3,3,4,4-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолилиден-1-уксусной кислоты (3d).** Выход 0.80 г (29%), светло-зеленое масло. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3280 (NH), 1730 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д., (J, Гц): 1.06-1.26 (15H, м, 5CH<sub>3</sub>); 4.09 (2H, кв, J=6.9, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>); 5.03 (1H, c, =CH); 7.15-7.40 (3H, м, H Ar); 7.57 (1H, д, J=7.8, H Ar); 8.86 (1H, c, NH). Найдено, %: C 74.81; H 8.40; N 5.00. C<sub>17</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>. Вычислено, %: C 74.69; H 8.48; N 5.12.

**Амид 3,3,4,4-тетраметил-1,2,3,4-тетрагидроизохинолилиден-1-уксусной кислоты (3e).** 0.84 г (0.01 моля) цианацетамида растворяют при перемешивании в 2 мл холодной концентрированной серной кислоты и одной порцией добавляют 1.80 г (0.01 моль) 3,3-диметил-2-фенилбутанола-2. Реакционную массу перемешивают при комнатной температуре 40 мин, разбавляют 50 мл воды и подщелачивают 10%-ным раствором NaOH до pH 8-9. Экстрагируют 10 мл диэтилового эфира, эфир отгоняют, и остаток кристаллизуют из этилацетата. Выход 0.73 г (30%), бесцветные кристаллы,  $T_{\text{пл}}$  148-152 °С. ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3360 (NH), 3220 (NH), 1630 (C=O). Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д., (J, Гц): 1.07-1.36 (12H, м, 2CH<sub>3</sub>); 4.88 (2H, уш.с, NH<sub>2</sub>); 4.96 (1H, c, =CH); 7.18-7.41 (3H, м, H Ar.); 7.57 (1H, д, J=7.5, H Ar); 8.90 (1H, c, NH). Найдено, %: C 73.9; H 8.40; N 11.50. C<sub>15</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O. Вычислено, %: C 73.74; H 8.25; N 11.47.

Работа выполнена в рамках научного проекта молодых ученых и аспирантов УрО РАН № 14-3-НП-146 и при финансовой поддержке программы Президиума РАН (координатор В.А. Тартаковский, проект 12-П-3-1007).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Природные изохинолины: химия и биологическая активность. Сборник научных трудов под ред. Карцева В.Г. М.: МБФНП. 2011. Т. 8. 704 с.; Natural isoquinolines: chemistry and biological activity. Collection of scientific works. Ed. Kartsev V.G. M.: ICSPP. 2011. V. 8. P. 704 p. (In Russian).
2. Ogawa M., Takaoka Y., Ohhata A. US Pat. Appl. 6956033 B2. 2005.

- Ogawa M., Takaoka Y., Ohhata A. US Pat. Appl. 7387428 B2. 2008.
- Finkelstein J., Chiang E., Brossi A. // J. Med.Chem. 1971. V. 14. N 7. P. 584-588.
- Шкляев Ю.В., Гилев М.Ю., Майорова О.А. // ЖОрХ. 2009. Т. 45. Вып. 12. С. 1845-1847; Shklyayev Yu.V., Gilev M.Yu., Maiorova O.A. // Russ. J. Org. Chem. 2009. V. 45. N 12, P. 1843.
- Шкляев Ю.В., Стряпунина О.Г., Майорова О.А. // ЖОрХ. 2011. Т. 47. Вып. 9. С. 1403-1405;
- Shklyayev Yu.V., Stryapunina O.G., Maiorova O.A. // Russ. J. Org. Chem. 2011. V. 47. N 9. P. 1428.
- Grimaud J., Laurent A. // Bull. Soc. Chim. 1969. V. 3. P. 787.
- Шкляев Ю.В., Смоляк А.А., Горбунов А.А. // ЖОрХ. 2011. Т. 47. Вып. 2. С. 247-252; Shklyayev Yu.V., Smolyak A.A., Gorbunov A.A. // Russ. J. Org. Chem. 2011. V. 47. N 2. P. 239.

Институт технической химии УрО РАН

УДК: 547.796.1+547.791.9

Н.О. Василькова\*, Н.В. Зараева\*\*, В.В. Сорокин\*, А.П. Кривенько\*

## АМИНОАЗОЛЫ В СИНТЕЗЕ (ФУНКЦИОНАЛЬНО)ЗАМЕЩЕННЫХ АЗОЛОХИНАЗОЛИНОВ

(\*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского, \*\*Саратовский государственный медицинский университет им. В.И. Разумовского)  
e-mail: vasilkovano@mail.ru

*Синтезированы (функционально)замещенные азолохиназолины на основе гидроксиоксоциклогександикарбоксилатов, альдегидов, этилацетоацетата и аминоазолов (3-амино-1,2,4-триазол, 2-амино-1,3-тиазол) с использованием методологий трех- и двухкомпонентной циклоконденсации. Спектральными методами установлено строение полученных веществ.*

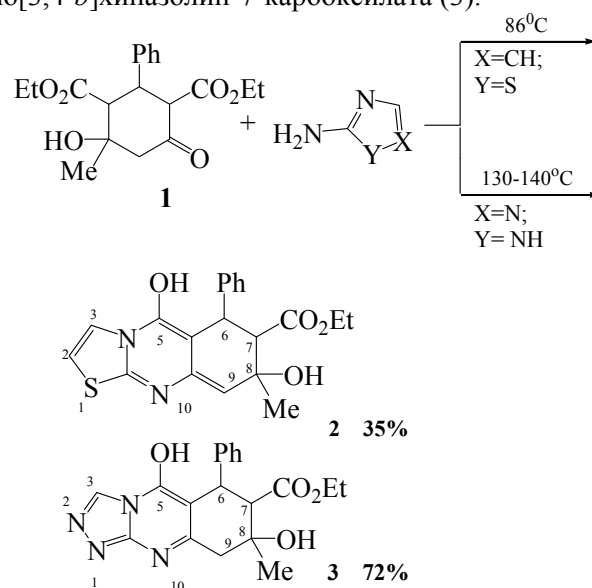
**Ключевые слова:** триазолохиназолины, тиазолохиназолины, триазолопиримидины, гидроксиоксоциклогександикарбоксилаты, 3-амино-1,2,4-триазол, 2-амино-1,3-тиазол

В настоящее время химия азолохиназолинов, содержащих в своем составе три-, тиазольные циклы, интенсивно развивается в теоретическом (реакционная способность, кислотно-основные свойства, таутомерные превращения) и прикладном (биологическая активность, антикоррозионное действие) аспектах. Соединения этого типа принадлежат к лекарственноподобным ("drug like"), природным алкалоидам, веществам с заслуживающей внимания фармакологической активностью [1-4].

Ранее нами сообщалось о синтезе частично гидрированных тетраазолохиназолинов и возможных путях их практического использования [5]. В настоящей статье представлены данные по синтезу (функционально)замещенных азолохиназолинов на примере реакций диэтил 4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2-фенилциклогексан-1,3-дикарбоксилата (1) (доступного продукта конденсации бензальдегида и этилацетоацетата) с аминоазолами различного типа – 3-амино-1,2,4-триазолом, 2-амино-1,3-тиазолом.

При кипячении в изопропиловом спирте эквимольных количеств субстрата и 2-амино-1,3-тиазола (рКа 5,39) нами получен продукт азоцик-

лизации – этил 5,8-дигидрокси-8-метил-6-фенил-6Н,7Н-[1,3]тиазоло[2,3-*b*]хиназолин-7-карбоксилат (2). В случае более слабого основного реагента 3-амино-1,2,4-триазола (рКа 4,17) реакция требовала жестких условий (сплавление, 130-140 °С) и протекала с образованием этил 5,8-дигидрокси-8-метил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло[3,4-*b*]хиназолин-7-карбоксилата (3).

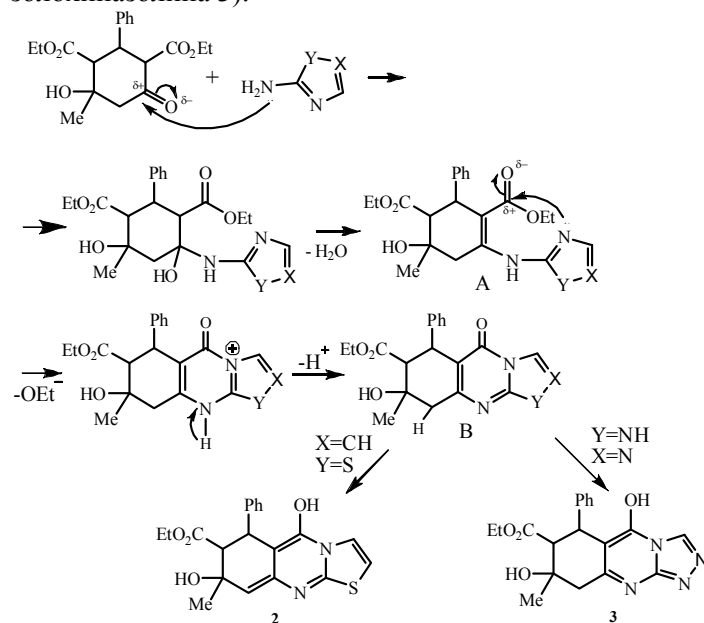


Более низкий выход тиазолохиназолина 2 (35%) по сравнению с триазолсодержащим аналогом 3 (72%) обусловлен сильным осмолением реакционной смеси.

Состав и строение полученных соединений установлены с помощью элементного анализа, спектров ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ . В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре, наряду с сигналами протонов азольного, фенильного фрагментов, метильной и этильной групп, присутствуют сигналы протонов спиртовой (с. 4.93; 4.11 м.д.), енольной (уш.с. 12.19, 13.07 м.д.) гидроксильных групп, вицинальных (д. 3.85, 4.13 м.д.; 2.46, 2.68 м.д.) протонов для триазолохиназолина 3 и тиазолохиназолина 2 соответственно. Отличием в строении двух полученных продуктов является наличие геминальных протонов  $\text{H}^9$  (д.д. 1.84; 2.60 м.д.) для соединения 3 и винильного протона  $\text{H}^9$  (с. 6.11 м.д.) для соединения 2.

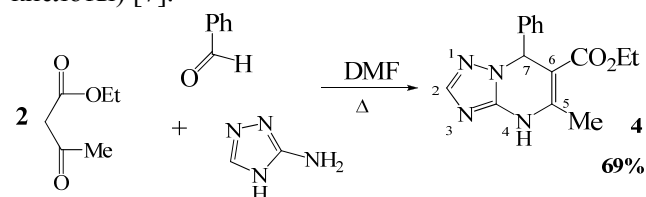
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  подтверждают строение полученных соединений. По положению сигнала атома углерода, несущего гидроксильную группу в пиримидиновом фрагменте (194 м.д., 150 м.д.), установлена их енольная форма. Качественная реакция с хлорным железом положительна.

Пути образования триазоло-, триазолохиназолинов можно представить через стадии взаимодействия экзоциклической аминогруппы реагента с кетогруппой субстрата с возникновением енаминного интермедиата А, его последующую азоциклизацию и енолизацию промежуточной системы В с участием аллильного протона алицикла (при образовании триазолохиназолина 2) или протона триазольного цикла (при образовании триазолохиназолина 3).

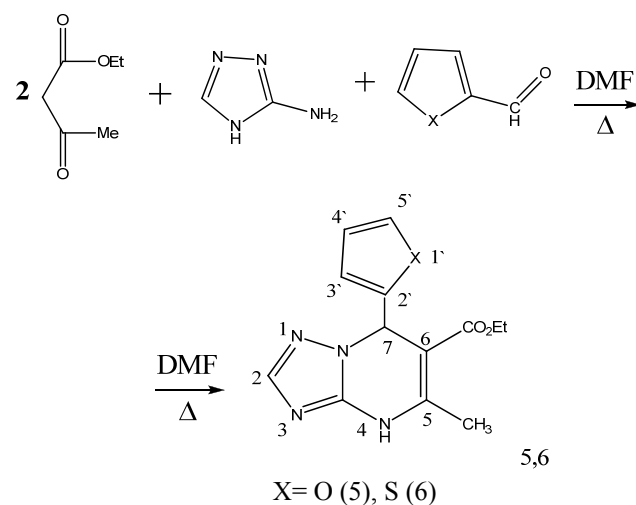


В последние годы в химии азолазинов широкое распространение получили многокомпо-

нентные синтезы [6]. Учитывая достоинства этой методологии, возможность избежать предварительного получения субстрата 1, мы провели трехкомпонентную циклоконденсацию этилацетата, 3-амино-1,2,4-триазола и бензальдегида (кипячение реагентов в течение 45 мин в ДМФА в соотношении 2:1:1). Однако вместо ожидаемого триазолохиназолина 3 был получен триазолопиримидин – этил 4,7-дигидро-5-метил-7-фенил-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбоксилат (4), ранее описанный в литературе, синтезированный практически с тем же выходом, но в иных условиях (кипячение эквимольных соотношений реагентов в течение 5 ч в спирте в присутствии соляной кислоты) [7].



Аналогично при замене бензальдегида на гетероароматический альдегид (фулфурол, тиофенкарбальдегид) нами были синтезированы этил 4,7-дигидро-5-метил-7-(2-фурил)-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбоксилат (5) и его тиенилзамещенный аналог 6.

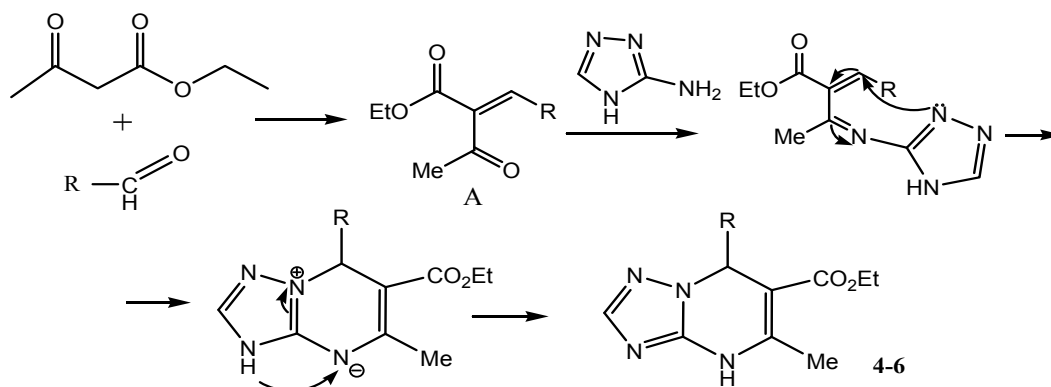


В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  ключевыми сигналами являются синглеты протонов  $\text{NH}$  (с. 10.85 м.д., 11.39 м.д.) и  $\text{H}^7$  (с. 6.35 м.д., 6.75 м.д.) для продуктов 5 и 6 соответственно.

Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  соответствуют предложенному строению соединений 5, 6.

В спектрах НМВС отмечены кросс-пики между сигналами протонов  $\text{NH}$  и атомов углерода  $\text{C}^{3a}$ ,  $\text{C}^5$  и  $\text{C}^5\text{-CH}_3$ , что подтверждает положение протона при атоме азота пиримидинового цикла.

Вероятно, в этой реакции интермедиатом является продукт кротоновой конденсации этилацетоацетата и ароматического альдегида А, кото-



R = Ph (4), 2-фурил (5), 2-тиенил (6).

Таким образом, взаимодействие аминоазолов и гидроксиксоциклогександикарбоксилата (1) приводит к этоксикарбонилзамещенным три- и триазолохиназолинам с различным строением хиначинолинового фрагмента, а трехкомпонентная циклоконденсация (этилацетоацетат, (гетеро)ароматический альдегид, С-аминотриазол) протекает с образованием триазолопириимидинов.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Контроль протекания реакций проводили методом ТСХ на пластинках Silufol UV-254, элюент гексан-этилацетат-хлороформ=2:2:1. Температуры плавления определяли в открытом капилляре. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , НМВС регистрировали на спектрометре Varian 400 (400 и 100 МГц) в  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO-d}_6$ , внутренний стандарт ТМС. Элементный анализ проводили на приборе Elementar модели «Vario Micro cube».

**Диэтил 4-гидрокси-4-метил-6-оксо-2-фенилциклогексан-1,3-дикарбоксилат (1)** описан в работе [8].

**Этил 5,8-дигидрокси-8-метил-6-фенил-6Н,7Н-[1,3]триазоло[2,3-*b*]хиначинолин-7-карбоксилат (2).** Смесь 0.15 г (1,5 ммоль) 2-амино-1,3-триазола и 0.52 г (1,5 ммоль) оксоциклогександикарбоксилата (1) растворяли в 0.5 мл изопропилового спирта и кипятили 5 ч. Реакционную вязкую массу после охлаждения промывали горячим этиловым спиртом; полученные бежевые кристаллы сушили на воздухе. Выход 0.13 г (35%).  $T_{\text{пл}}$  225-226 °С.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 0.92 (3H, т, J=7.2 Гц,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 1.92 (3H, с,  $\text{CH}_3$ ), 3.85 (1H, д, J=12 Гц, Н-7), 3.91-4.01 (2H, м,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 4.13 (1H, д, J=12 Гц, Н-6), 4.93 (1H, с,  $\text{HO-C-8}$ ), 6.11 (1H, с, Н-9), 7.11 (1H, д, J=2.8 Гц, Н-2), 7.16-7.28 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.37 (1H, д, J=3.2 Гц, Н-3), 12.19 (1H, уш.с,  $\text{HO-C-5}$ ).

рый подвергается последующему аминированию и азоциклизации.

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 14.19 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 21.83 ( $\text{CH}_3\text{-C-8}$ ), 46.56 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 54.23 (C-7), 58.26 (C-6), 61.16 (C-8), 114.00 (C-2), 126.95 (C-9); 128.00, 128.46, 128.80, 139.04 ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ); 138.00 (C-3), 158.83 (C-5a), 157.70 (C-9a), 167.24 (C-10a), 171.17 (C=O), 193.59 (C-5).

Элементный анализ:  $\text{C}_{20}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ . Найдено, %: С 62.72; Н 5.24; N 7.83. Вычислено, %: С 62.48, Н 5.54; N 7.29.

**Этил 5,8-дигидрокси-8-метил-6-фенил-6,7,8,9-тетрагидро[1,2,4]триазоло[3,4-*b*]хиначинолин-7-карбоксилат (3)** описан в работе [9].

**Этил 4,7-дигидро-5-метил-7-фенил-[1,2,4]-триазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбоксилат (4).** Смесь 0.58 г (6 ммоль) бензальдегида, 1.46 г (12 ммоль) этилацетоацетата, 0.5 г (6 ммоль) 3-амино-1,2,4-триазола в 0.4 мл ДМФА кипятили 45 мин. Выпавшие по охлаждению кристаллы промывали изопропиловым спиртом, диизопропиловым эфиром, сушили на воздухе. Выход 1.17 г (69%).  $T_{\text{пл}}$  200-202 °С (из этанола) [7].

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 1.05 (3H, т, J=7.0 Гц,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.42 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{-C-5}$ ), 3.90-4.01 (2H, м,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.25 (1H, с, Н-7), 7.20-7.29 (5H, м,  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.60 (1H, с, Н-2), 10.80 (1H, с, NH).

Элементный анализ:  $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_2$ . Найдено, %: С 47.37; Н 3.95; N 21.73. Вычислено, %: С 47.75, Н 4.40; N 21.71.

**Этил 4,7-дигидро-5-метил-7-(2-фурил)-[1,2,4]триазоло[1,5-*a*]пиримидин-6-карбоксилат (5)** синтезировали аналогично соединению 4 из 0.25 г (2 ммоль) фурфурола, 0.47 г (4 ммоль) этилацетоацетата, 0.17 г (2 ммоль) 3-амино-1,2,4-триазола в 0.3 мл ДМФА при нагревании в течение 50 мин. Выход 0.2 г (37%).  $T_{\text{пл}}$  200-201 °С.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 1.07 (3H, т, J=7.0 Гц,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.37 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{-C-5}$ ), 3.95-4.05 (2H, м,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.29 (1H, д, J=4 Гц, Н-3'), 6.34-6.35 (2H, м, Н-4', Н-7), 7.49 (1H, уш.с, Н-5'), 7.68 (1H, с, Н-2), 10.85 (1H, с, NH).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ , м.д.: 14.41 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 18.83 ( $\text{CH}_3\text{-C-5}$ ), 53.31 ( $\text{C-7}$ ), 59.87 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 95.08 ( $\text{C-5}$ ); 107.81, 110.99, 143.04, 153.64 (фурил); 147.65 ( $\text{C-3a}$ ), 150.57 ( $\text{C-2}$ ), 147.88 ( $\text{C-6}$ ), 165.41 ( $\text{C=O}$ ).

Спектр НМВС ( $\text{DMSO-d}_6$ ),  $\delta$ , м.д./м.д.: 1.07/59.87 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O/CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 2.37/95.08 ( $\text{CH}_3\text{-C-5/C-5}$ ); 2.37/147.88 ( $\text{CH}_3\text{-C-5/C-6}$ ); 2.37/153.64 ( $\text{CH}_3\text{-C-5/C-2}$ ); 2.37/165.41 ( $\text{CH}_3\text{-C-5/C=O}$ ); 3.99/14.41 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O/OCH}_2\text{CH}_3$ ); 3.99/165.41 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O/C=O}$ ); 6.29/110.99 ( $\text{H-3}/\text{C-4}$ ); 6.29/143.04 ( $\text{H-3}/\text{C-5}$ ); 6.29/153.64 ( $\text{H-3}/\text{C-2}$ ); 6.34/107.81 ( $\text{H-4}/\text{C-3}$ ); 6.34/143.04 ( $\text{H-4}/\text{C-5}$ ); 6.34/153.64 ( $\text{H-4}/\text{C-2}$ ); 6.35/95.08 ( $\text{H-7/C-5}$ ); 6.35/107.81 ( $\text{H-7/C-3}$ ); 6.35/143.04 ( $\text{H-7/C-5}$ ); 6.35/147.88 ( $\text{H-7/C-6}$ ); 6.35/153.64 ( $\text{H-7/C-2}$ ); 6.35/165.41 ( $\text{H-7/C=O}$ ); 7.49/107.81 ( $\text{H-5}/\text{C-3}$ ); 7.49/110.99 ( $\text{H-5}/\text{C-4}$ ); 7.49/153.64 ( $\text{H-5}/\text{C-2}$ ); 7.68/147.65 ( $\text{H-2/C-3a}$ ); 10.85/18.83 ( $\text{NH/CH}_3\text{-C-5}$ ); 10.85/95.08 ( $\text{NH/C-5}$ ); 10.85/147.65 ( $\text{NH/C-3a}$ ).

Элементный анализ:  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_3$ . Найдено, %: С 57.34; Н 5.52; N 20.82. Вычислено, %: С 56.93, Н 5.11; N 20.44.

**Этил 4,7-дигидро-5-метил-7-(2-тиенил)-[1,2,4]триазоло[1,5-а]пиримидин-6-карбоксилат (6)** синтезировали аналогично соединению 4 из 0.28 г (2 ммоль) тиофенкарбальдегида, 0.47 г (4 ммоль) этилацетоацетата, 0.17 г (2 ммоль) 3-амино-1,2,4-триазола в 0.3 мл ДМФА при нагревании в течение 90 мин. Выход 0,19 г (40%).  $T_{\text{пл}}$  205-206 °С.

Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м.д. (J, Гц): 1.18 (3H, т, J=7 Гц,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 2.58 (3H, с,  $\text{CH}_3\text{-C-5}$ ), 4.11-4.16 (2H, м,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ), 6.75 (1H, с, H-7), 6.91 (1H, т, J=4 Гц, H-4'), 7.01 (1H, д, J=2 Гц, H-3'), 7.20 (1H, д, J=4.8 Гц, H-5'), 7.66 (1H, с, H-2), 11.38 (1H, с, NH).

Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д.: 14.09 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 19.00 ( $\text{CH}_3\text{-C-5}$ ), 55.03 ( $\text{C-7}$ ), 60.20 ( $\text{OCH}_2\text{CH}_3$ ), 98.66 ( $\text{C-5}$ ); 125.60, 125.69, 126.78, 144.68 (тиенил); 146.31 ( $\text{C-6}$ ), 147.36 ( $\text{C-3a}$ ), 148.69 ( $\text{C-2}$ ), 165.45 ( $\text{C=O}$ ).

Спектр НМВС ( $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ , м.д./м.д.: 1.18/60.20 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O/CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ ); 2.58/98.66 ( $\text{CH}_3\text{-C-5/C-5}$ ); 2.58/146.31 ( $\text{CH}_3\text{-C-5/C-6}$ ); 2.58/165.45 ( $\text{CH}_3\text{-C-5/C=O}$ ); 4.13/14.09 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O/OCH}_2\text{CH}_3$ ); 4.13/165.45 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O/C=O}$ ); 6.75/98.66 (H-7/C-5); 6.75/125.69 (H-7/C-5'); 6.75/144.68 (H-7/C-2');

6.75/146.31 (H-7/C-6); 6.75/147.36 (H-7/C-3a); 6.75/165.45 (H-7/C=O); 6.91/125.60 (H-4'/C-3'); 6.91/125.69 (H-4'/C-5'); 6.91/144.68 (H-4'/C-2'); 7.01/125.69 (H-3'/C-5'); 7.01/126.78 (H-3'/C-4'); 7.01/144.68 (H-3'/C-2'); 7.20/125.60 (H-5'/C-3'); 7.20/126.78 (H-5'/C-4'); 7.20/144.68 (H-5'/C-2'); 7.66/147.36 (H-2/C-3a); 11.38/19.00 (NH/CH<sub>3</sub>-C-5); 11.38/98.66 (NH/C-5); 11.38/147.36 (NH/C-3a).

Элементный анализ:  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_2\text{S}$ . Найдено, %: С 53.59; Н 5.52; N 19.33; S 11.05. Вычислено, %: С 53.79, Н 5.83; N 19.31 S 11.13.

Результаты работы получены в рамках выполнения государственного задания Минобрнауки России № 4.1212.2014/К.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Fatmah A.M., Al-Omay, Ghada S. Hassan** // Eur. J. Med. Chem. 2012. N 47. P. 65-72.
2. **Mulwad V.V., Parmar T.H., Mir A.A.** // J. of the Kor. Chem. Soc. 2010. V. 54. N 1. P. 9-12.
3. **Antipenko L., Karpenko A., Kovalenko S., Katsev A., Komarovska-Porokhnyavets E., Novikov V., Chekotilo A.** // Chem. Pharm. Bull. 2009. V. 57. P. 580-585.
4. **Hussein M.A.** // Int. J. of Org. and Bioorg. Chem. 2011. V. 1. P. 14-23.
5. **Матвеева А.А., Матикенова А.А., Кривенько А.П.** // Сб. науч. тр. Sworld «Перспективные инновации в науке, образовании, производстве и транспорте». 2013. Т. 5. Вып. 4. Физика и математика, химия. Одесса: Купrienko СВ. 2013. С. 52-54; **Matveeva A.A., Matikenova A.A., Kriven'ko A.P.** // Collection of scientific works «Perspective innovations in science, education, industry, and transport". 2013. V. 5. N 4. Fizika i matematika, khimia. Odessa: Kuprienko SV. 2013. P. 52-54 (in Russian).
6. **Чебанов В.А., Десенко С.М.** // ХГС. 2012. № 4. С. 607-625; **Chebanov V.A., Desenko S.M.** // HGS. 2012. N 4. P. 607-625 (in Russian).
7. **Федоров О.В., Жидовинова М.С., Русинов Г.Л., Овчинников И.Г.** // Изв. АН. Сер. хим. 2003. № 8. С. 1677-1678; **Fedorov O.V., Zhidovinova M.S., Rusinov G.L., Ovchinnikov I.G.** // Izv. AN. Ser. Chem. 2003. N 8. P. 1677-1678 (in Russian).
8. **Кривенько А.П., Сорокин В.В.** // ЖОрХ. 1999. Т. 35. Вып. 8. С. 357-397; **Krivenko A.P., Sorokin V.V.** // Zhurn. Org. Khimii. 1999. V. 35. N 8. P. 357-397 (in Russian).
9. **Поплевина Н.В., Кузнецова А.А., Кривенько А.П.** // ХГС. 2010. № 9. С. 1420-1422; **Poplevina N.V., Kuznetsova A.A., Kriven'ko A.P.** // HGS. 2010. N 9. P. 1420-1422 (in Russian).

М.А. Лазов<sup>1</sup>, Н.В. Алов<sup>2</sup>, А.М. Ионов<sup>3</sup>, А.А. Перов<sup>1</sup>, С.Г. Дорофеев<sup>2</sup>, Н.Н. Кононов<sup>4</sup>,  
С.Г. Протасова<sup>3</sup>, Р.Н. Можчиля<sup>3</sup>, В.Н. Баграташвили<sup>5</sup>, А.А. Ищенко<sup>1</sup>

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА НАНОКРЕМНИЯ МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

<sup>1</sup>Московский государственный университет тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова,

<sup>2</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

<sup>3</sup>Институт физики твердого тела РАН,

<sup>4</sup>Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН,

<sup>5</sup>Институт прикладных лазерных и информационных технологий РАН)

e-mail: aischenko@yasenevo.ru

*Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии проведено определение качественного и количественного состава наночастиц кремния вида “ядро-оболочка”. Изучены образцы нанокристаллического кремния, полученные при отжиге монооксида кремния с последующей функционализацией поверхности кремниевого ядра гидроксильными и октадецильными группами и при разложении моносилана под действием лазерного излучения с последующим естественным окислением поверхности в условиях атмосферы. В синтезированных наночастицах определяли среднюю стехиометрию и выявляли зависимость фотолюминесцентных свойств от состава частиц. Состав всех исследованных образцов качественно можно выразить формулой  $Si/SiO_x/SiO_2$ , где  $Si$  – ядро наночастицы,  $SiO_x$  – интерфейс промежуточных оксидов, соответствующих валентным состояниям кремния  $Si^{1+}$ ,  $Si^{2+}$  и  $Si^{3+}$ , а  $SiO_2$  – внешняя оболочка наночастицы. Приведены данные количественного состава образцов. Обсуждается взаимосвязь состава образцов с их фотолюминесцентными свойствами.*

**Ключевые слова:** нанокремний, состав квантовых точек нанокремния, валентные состояния кремния, фотолюминесценция, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, квантово-размерный эффект

### ВВЕДЕНИЕ

Одной из главных целей нанофотоники и оптоэлектроники на основе нанокремния [1-7] является создание квантовых точек кремния (Si-QDs) с оптически или электрически управляемыми свойствами фотолюминесценции. Фотолюминесценцию Si-QDs, имеющих размер меньше, чем радиус Бора для свободных экситонов (4.3 нм), связывают с излучательной рекомбинацией носителей заряда, ограниченных размерами ядра наночастицы кремния [8,9]. Эффект квантового ограничения позволяет изменять длину волны фотолюминесценции в видимом диапазоне при изменении размера квантовой точки [10-16]. С другой стороны, эффект квантового ограничения связан с большой величиной амплитуды волновой функции носителей заряда на поверхности наночастицы, которая изначально естественно пассивирована вследствие окисления. При естественной пассивации оболочка представляет собой аморфный слой  $SiO_x$  ( $0 < x < 2$ ), который имеет широкий спектр дефектов структуры, в основном оптически неактивных. Дефектные структуры могут эффективно захватывать носители заряда и, таким образом, уменьшать квантовый выход фотолюминесценции

[17,18]. Поэтому поверхность Si-QDs необходимо модифицировать путем насыщения оборванных связей и устранения дефектов структуры.

Определение строения и количественного химического состава наноматериалов, состоящих из наночастиц или представляющих собой тонкие пленки, и связь этих характеристик со спектральными свойствами является одной из центральных проблем в изучении нанообъектов. С самого начала своего применения, метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) или электронной спектроскопии для химического анализа (ЭСХА) широко применяется для исследования наноразмерных частиц катализаторов [19-21]. За это время, особенно за последние 10-20 лет, многие исследователи изучили зависимость экспериментальных данных РФЭС от таких наномасштабных особенностей образца, как размер частиц, или толщина и расположение тонких слоев вещества [22].

РФЭС может предоставить информацию об элементном составе и химическом состоянии поверхности и границ раздела, которые определяют свойства наноструктурированных материалов. РФЭС обычно не рассматривают как метод с го-



ризонгальным (латеральным) нано-разрешением. Однако, детектируемые этим методом электроны проходят расстояния, измеряемые в нанометрах, и они могут быть использованы для получения достаточного количества информации о строении нанометрово-размерных особенностей образца на поверхности и в приповерхностном слое. Хотя возможность получения информации в нанометровом масштабе от образцов с плоской поверхности кажется более очевидной, данные спектров РФЭС могут быть использованы для определения состава наночастиц. Также возможно получить информацию о покрытиях и слоях на наночастицах в условиях, в которых другие методы исследования поверхности не могут быть применены.

Целью данной работы является определение качественного и количественного состава наночастиц кремния типа "ядро – оболочка", полученных при отжиге монооксида кремния и при разложении моносилана под действием излучения CO<sub>2</sub> лазера (в том числе и по оксидным формам кремния), средней стехиометрии в синтезированных наночастицах, и выявление зависимости фотолуминесцентных свойств от состава частиц нанокремния.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 1. Подготовка образцов.

Стадии процесса синтеза фотолуминесцентных наночастиц кремния подробно описаны в работах [23-28]. Далее приняты следующие обозначения: А – образец нанокремния, полученный при отжиге исходного монооксида кремния (SiO) при 950 °С, функционализированный октадецильными группами при термическом гидросилилировании наночастиц кремния 1-октадецином [26]. В – образец нанокремния, полученный отжигом SiO при 300 °С и последующем окислении образовавшихся наночастиц кремния при реакции с диметилсульфоксидом (ДМСО), как описано в работе [28]. С – получен, как и образец В, однако, отжиг исходного SiO проводили при 900 °С. Образцы А, В, С после отжига подвергали травлению в концентрированной плавиковой кислоте для удаления матрицы диоксида кремния и выделения наночастиц, после чего растворяли в соответствующих растворителях (образец А). D – образец, полученный при пиролизе силана, как описано в работе [29], растворен в спирте. Алфавитный порядок принятых обозначений образцов А, В и С соответствует уменьшению интенсивности их фотолуминесценции. Образцы D не обладают фотолуминесценцией в видимой области спектра [29]. Для измерений в электронном спектрометре золи частиц были нанесены на подложки.

Первая серия образцов была приготовлена при нанесении золь на подложки Si(100), покрытые оксидным слоем, и высушивании в эксикаторе при комнатной температуре в течение нескольких суток.

Образцы второй серии получали нанесением золь на кремниевые подложки, покрытые оксидным слоем, с высушиванием при 120 °С в течение 10 мин и 25 °С в течение 60 мин, с последующим введением образцов в спектрометр. В камере анализа образцы в условиях сверхвысокого вакуума дополнительно нагревали до 220 °С в течение 30 мин, выдерживали при указанной температуре 30 мин, охлаждали 40 мин, и проводили измерения.

Образцы третьей серии в виде золь наночастиц кремния наносили на предварительно очищенные подложки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0001). Подложки с золь высушивали при 60-70 °С в течение 60 мин, с добавлением золь по мере высыхания, с последующим введением в камеру анализа.

Образцы четвертой серии были приготовлены при нанесении золь на ситалловые подложки, покрытые золотом (толщина напыленного слоя золота ~ 200 нм) и высушивании при ~70 °С в течение 60 мин. Затем образцы вводили в спектрометр и нагревали до 200 °С в течение 30 мин, охлаждали 30 мин, и затем записывали серию спектров. Между измерениями образцы хранились в камере подготовки спектрометра при давлении ~ 10<sup>-9</sup> мм рт. ст. Перед измерениями образцы дополнительно нагревали до 200 °С в течение 30 мин и затем охлаждали 30 мин, после чего производили измерение спектров.

В дальнейшем образцы всех серий подвергали травлению ионами Ag<sup>+</sup> с энергией 4 кэВ в течение 20 с для удаления возможных поверхностных загрязнений. Для образцов последних двух серий было отмечено незначительное изменение состава, вследствие чего образцы третьей и четвертой серий (на сапфировой и покрытой золотом подложках) подвергали травлению ионами Ag<sup>+</sup> с энергией 3 кэВ в течение 120 с и затем проводили измерение РФЭС спектров.

### 2. Исследование образцов другими методами.

Наночастицы кремния были исследованы взаимодополняющим набором методов: просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, рентгеновской дифракции, малоуглового рассеяния рентгеновского излучения, спектроскопии комбинационного рассеяния, люминесцентной спектроскопии, спектроскопии электронного парамагнитного резонанса [23]. В результате было установлено, что исследуемые частицы, по-

лученные методом отжига монооксида кремния, имеют средний размер  $\sim 3$  нм и функцию распределения по размерам, границы которой лежат в области 1-4 нм. Яркая устойчивая красно-инфракрасная фотолюминесценция этих наночастиц имеет максимум в области  $\sim 850$  нм. Подробное описание используемых методов и результатов исследования представлено в работах [23,26-28]. Наночастицы кремния, полученные методом лазерной декомпозиции моносилана имеют средний размер  $\sim 7$  нм и функцию распределения по размерам, границы которой лежат в области 5-10 нм. Данные частицы не обладают фотолюминесценцией в видимой области спектра [29].

### 3. Исследование образцов методом РФЭС.

Исследование электронной структуры и валентных состояний приготовленных образцов проводилось методом РФЭС на электронном спектрометре Kratos AXIS Ultra DLD (Kratos Analytical, Великобритания) с монохроматизированным рентгеновским источником АК $_{\alpha}$  ( $h\nu=1486.6$  эВ). Анализируемая площадь образца была равна  $700 \times 300$  мкм и  $400$  мкм $^2$  для образцов со слабой и сильной зарядкой поверхности, соответственно. Энергия пропускания – 40 эВ для обзорных спектров и линий низкой интенсивности или со значительным сдвигом за счет зарядки, 20 эВ – для линий высокой интенсивности. Время накопления на точку – 0.1 с для отдельных линий элементов и 0.3 с для обзорных спектров (за 1 прохождение). Диапазон энергий связи  $\pm 10-15$  эВ относительно положения максимума пика. Шаг измерения – 0.05 эВ для спектров отдельных линий элементов (0.1 эВ для линий со сдвигом из-за зарядки) и 0.5 эВ – для обзорных спектров. Давление в камере анализа спектрометра составляло от  $4 \cdot 10^{-9}$  до  $8 \cdot 10^{-10}$  мбар. При измерениях на кремниевых и сапфировых подложках использовали низкоэнергетический электронный источник для минимизации зарядки поверхности образцов, или диафрагму анализатора электронов меньшего сечения. Зарядку образцов корректировали по отношению к стандартной энергии связи 285.0 эВ линии C 1s, либо линии подложки Au 4f с энергией связи 84.0 эВ. Валентные состояния элементов в образцах определяли по химическому сдвигу и форме (ширине) линий. Поверхности образцов, полученных после высушивания золя на подложке, перед измерением очищали в камере спектрометра нагреванием образцов и/или травлением ионами Ag $^+$  с энергией 3-5 кэВ, как описано выше.

Для учета возможного влияния подложки на результаты измерений были использованы различные подложки. Применение разных подложек связано с их влиянием на результаты измерений,

что более подробно описано в обсуждении результатов.

Для проведения элементного и химического анализа образцов использовали аналитическую линию Si 2p, которую рассматривают также в картировании поверхности и измерении толщины тонких пленок [30]. Для интерпретации полученных результатов о возможных оксидных состояниях кремния в исследуемых образцах использовали литературные данные [25, 30-36]. Согласно этим данным, энергия связи линии кремния Si $^0$  2p $_{3/2}$  равна 99.8 эВ [30-34], а химический сдвиг оксидных форм Si $^{x+}$  относительно кремния Si $^0$  составляет 0.9-1.0 эВ (Si $^{1+}$ ), 1.7-1.85 эВ (Si $^{2+}$ ), 2.5-2.6 эВ (Si $^{3+}$ ), 3.5-3.7 эВ (Si $^{4+}$ ). Для высшего оксида возможен большой сдвиг за счет зарядки [35, 36]. Согласно работе [40], ширина пика на половине высоты для Si 2p и различных оксидных форм кремния равна 1.0 эВ (Si $^0$ ), 1.8 эВ (Si $^{1+}$ ), 1.9 эВ (Si $^{2+}$ ), 2.1 эВ (Si $^{3+}$ ), 1.4-1.5 эВ (Si $^{4+}$ ).

Элементный состав рассчитывали по формуле:

$$C_x = \left( \frac{I_x}{S_x} \right) / \sum_{i=1}^N \frac{I_i}{S_i}, \quad (1)$$

где  $C_x$  – мольная концентрация элемента X,  $I_x$  – интенсивности пиков,  $S_i$  – элементные факторы чувствительности, включающие сечение фотоионизации. Использование данной формулы допустимо для тонких слоев определяемого вещества, либо близких значений длин свободного пробега электронов и равномерного распределения элементов по глубине.

Атомные доли кремния в различных степенях окисления рассчитывали по формуле:

$$C(Si^{j+}) = \frac{I(Si^{j+})}{\sum_{j=0,1,2,3,4} I(Si^{j+})} \quad (2)$$

Разложение спектров линии Si 2p проводили по методике, предложенной в работах [30,38]. Нелинейный фон вторичных электронов вычитали по методике Ширли [39, 40]. Для каждой степени окисления кремния задавали спин-дублет Si 2p (Si 2p $_{3/2}$  и Si 2p $_{1/2}$ ) со спин-орбитальным расщеплением 0.61 эВ и отношением площадей 2:1. Для различных степеней окисления кремния задавали энергии связи и ширины пиков на половине высоты, приведенные выше [35-37].

Разложение спектров линии Si 2p проводили, предполагая, что кремний находится только в виде элементного кремния и соединений с кислородом, с исключением образования карбида кремния SiC и присутствия остаточного гидрида Si $_n$ H $_m$ , по химическому сдвигу неотличимых от Si $^{1+}$  и Si $^0$ . Ионное облучение способно привести к

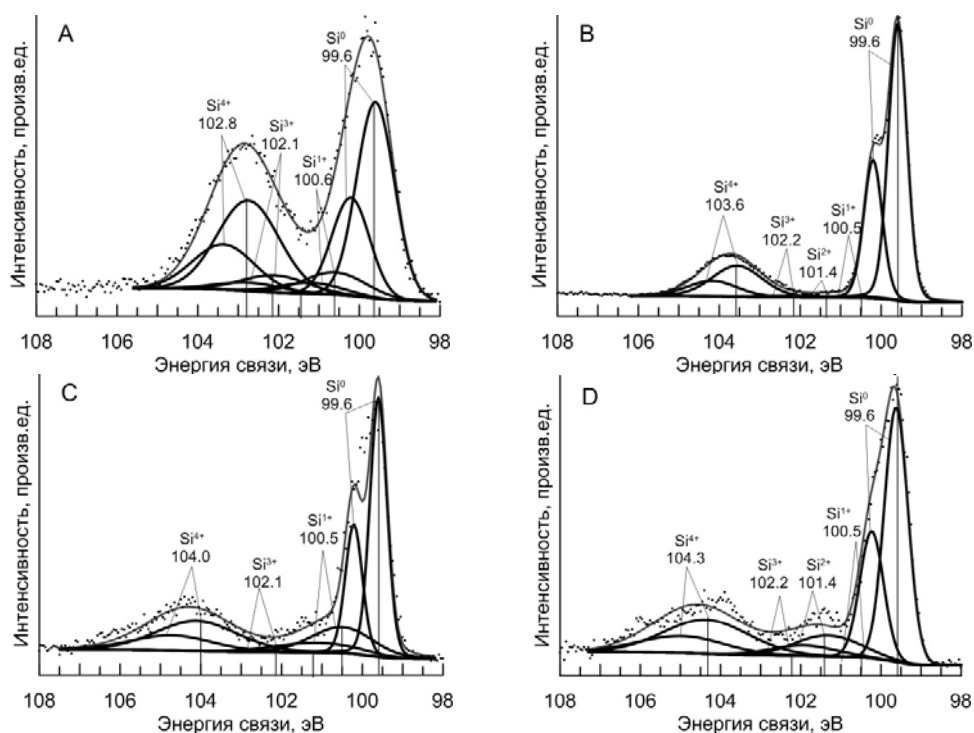


Рис. 1. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Si 2p образцов нанокремния А, В, С, D, нанесенных на кремниевую подложку, покрытую слоем естественного диоксида кремния. Деконволюция спектров на отдельные пики соответствует показанным на рисунке сноском на валентные состояния кремния. Экспериментальные данные отмечены точками; синтезированная огибающая – сплошной линией. У каждого валентного состояния кремния указана энергия связи для составляющей Si 2p<sub>3/2</sub>.  
 Fig. 1. X-ray photoelectron spectra of the Si 2p of A, B, C, D nanosilicon samples deposited on a silicon substrate coated with a layer of natural silicon dioxide. Deconvolution of the spectra into individual peaks corresponds to the footnotes on the valence states of silicon. The experimental data are shown by dots; synthesized envelope - solid line. For each valence state of silicon valence state binding energy of component Si 2p<sub>3/2</sub> is given

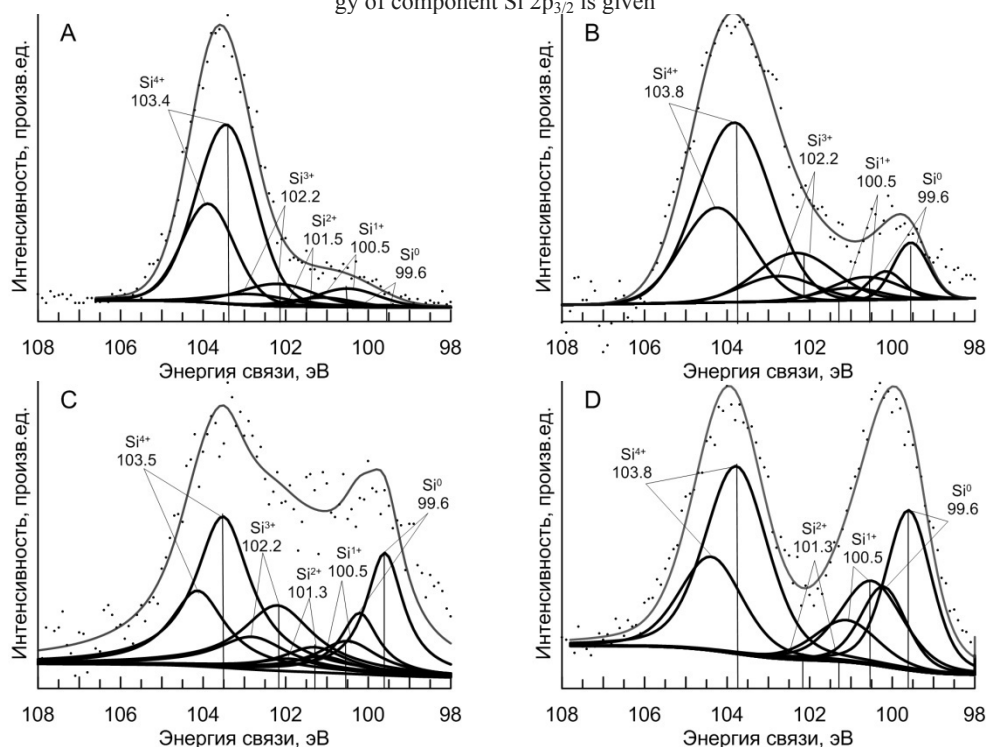


Рис. 2. Рентгеновские фотоэлектронные спектры Si 2p образцов нанокремния А, В, С, D, нанесенных на сапфировую подложку. Деконволюция спектров на отдельные пики соответствует показанным на рисунке сноском на валентные состояния кремния. Экспериментальные данные отмечены точками; синтезированная огибающая – сплошной линией. У каждого валентного состояния кремния указана энергия связи для составляющей Si 2p<sub>3/2</sub>. Наблюдаются различающиеся между образцами сдвиги линии Si 2p вследствие зарядки поверхности, и более широкие пики для различных оксидных форм, по сравнению с рис. 1.  
 Fig. 2. X-ray photoelectron spectra of the Si 2p A, B, C, D samples deposited on a sapphire substrate. Deconvolution of the spectra into individual peaks corresponds to the footnotes on the valence states of silicon. The experimental data are shown by dots; synthesized envelope - solid line. For each valence state of silicon valence state binding energy of component Si 2p<sub>3/2</sub> is given. Shifts of Si 2p line are observed for different samples due to surface charging and broader peaks for the various forms of oxides as compared with Fig. 1

значительному разрушению образцов, и усреднению содержания по глубине различных форм нахождения элементов. При непродолжительном травлении слоя загрязнений, состав поверхности остается практически неизменным. Чтобы избежать значительного разрушения образцов и изменения состава путем избирательного распыления элементов при травлении, время травления выбирали минимально возможным, достаточным для удаления поверхностных загрязнений. Для четвертой серии образцов это время равно 120 с.

Энергии связи Si  $2p_{3/2}$ , O  $1s$ , C  $1s$  выбраны равными 99.6 эВ, 532.8 эВ, 285.0 эВ, соответственно [35,37]. В случае зарядки образца и уширения линий, возможные ширины пиков на половине высоты при разложении спектров для различных форм кремния и углерода задавали в виде интервалов, монотонно возрастающих при повышении степени окисления кремния.

Примеры разложения линии Si  $2p$  на составляющие по степеням окисления кремния для серий образцов на кремниевой и сапфировой подложках приведены на рис. 1 и 2, соответственно. Показаны энергии связи линии Si  $2p_{3/2}$  для каждого пика оксидных форм кремния. Формы огибающих линий Si  $2p$  исследованных образцов качественно различаются, что отражено далее в таблицах с данными по количественному содержанию отдельных оксидных форм кремния. Кроме того, на сапфировой подложке отмечали сильную зарядку образцов, что приводило к сдвигу энергий связи записанного спектра для каждой линии (Si  $2p$ , C  $1s$ , O  $1s$ , Al  $2p$ ) и их уширению.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты количественного анализа поверхности исследуемых образцов наночастиц кремния на подложках методом РФЭС без учета углерода приведены в табл. 1 для всех подложек. Содержания оксидных форм для образцов на сапфировой подложке указаны в табл. 2. Согласно работе [41], относительное стандартное отклонение в методе РФЭС по совокупности 6 основных параметров, вносящих вклад в погрешность, составляет 10-20%, в зависимости от строения поверхности образца. Обычно среднюю величину для количественного определения валентных состояний элементов по наиболее интенсивным пикам принимают равной 15%. Результаты в табл. 1 и 2 приведены с указанным стандартным отклонением.

Для определения состава образцов были выбраны различные подложки. Первые серии спектров измерили для зольей, нанесенных на кремниевые подложки, поскольку данные подлож-

Таблица 1

Результаты количественного анализа образцов (концентрации кремния и кислорода в атомных процентах, без учета углерода), измеренных на электронном спектрометре Kratos на различных подложках: кремниевых в первой и второй сериях, сапфировой в третьей и с напыленным золотом в четвертой подложке

Table 1. Results of the quantitative analysis of samples (concentration of silicon and oxygen in atomic percent, excluding carbon) measured by electron spectrometer Kratos on different substrates: silicon in the first and second series, the third and the sapphire with gold for fourth substrate

		Si(1)	Si(2)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Au
A	Si*	55.8	61.5	63.0	51.3
	O	44.2	38.5	37.0	48.7
B	Si	38.8	63.3	38.9	38.3
	O	61.2	36.7	61.1	61.7
C	Si	34.4	67.0	48.6	42.0
	O	65.6	33.0	51.4	58.0
D	Si	46.8	65.6	52.9	56.1
	O	53.2	34.4	47.1	43.9

Примечание: \*Стандартное отклонение измеренных данных составляет ~ 15 % от приведенных в табл. величин  
Notes: \* The standard deviation of the measured data is ~ 15% of the values shown in the Table

Таблица 2

Содержание оксидных форм кремния в образцах в серии на сапфировой подложке, отношение доли промежуточных оксидов (Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>) к доле неокисленного кремния (Si<sup>0</sup>), и средняя степень окисления кремния

Table 2. The composition of the silicon oxide forms for series of samples on a sapphire substrate; the ratio of the proportion of oxides of intermediate (Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>) fraction to the unoxidized silicon (Si<sup>0</sup>), and the average degree of oxidation of silicon

	A	B	C	D
*Si <sup>0</sup>	3.0	13.6	49.9	50.2
Si <sup>1+</sup>	4.7	3.4	1.5	0.0
Si <sup>2+</sup>	1.4	0.7	3.5	0.0
Si <sup>3+</sup>	14.2	20.1	2.7	0.0
Si <sup>4+</sup>	76.7	62.3	42.5	49.8
(Si <sup>1+</sup> +Si <sup>2+</sup> +Si <sup>3+</sup> )/Si <sup>0</sup>	6.821	1.780	0.153	0.000
Средняя степень окисления кремния в наночастицах	3.57	3.14	1.86	1.99

Примечание: \*Стандартное отклонение измеренных данных составляет ~ 15 % от приведенных в табл. величин  
Notes: \* The standard deviation of the measured data is ~ 15% of the values shown in the table

ки не заряжаются и не взаимодействуют с образцами наночастиц кремния, функционализированных поверхностными гидроксильными или алкильными группами. Следующую серию образцов измерили на сапфировых подложках для исклю-

чения вклада линий кремния из подложки, но без строгого учета адсорбированных соединений углерода и кислорода, и вносящих вклад в линию O 1s из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Последнюю серию измеряли на подложках с золотым напылением для исключения зарядки и вклада кремния из подложки. Углерод и кислород в последнем случае могли либо присутствовать в образце, либо попасть в результате пробоподготовки, и поэтому примеси и загрязнения могли быть удалены при отжиге или ионной бомбардировке.

Низкие содержания кремния в образцах В и С, определенные при анализе рентгеновских фотоэлектронных спектров для всех используемых подложек можно объяснить низкой степенью покрытия поверхности частицами и большим влиянием загрязнения поверхности в ходе нанесения (осаждение пыли, адсорбция газов атмосферы). Золи в ДМСО требовали длительного высушивания для испарения растворителя, и поэтому были нанесены за то же время в меньшем количестве и покрывали меньшую площадь поверхности.

При измерениях спектров образцов на кремниевых подложках не наблюдалось зарядки поверхности и уширения линий. Однако, при недостаточном покрытии подложки частицами, подложки вносили вклад в интенсивность линий кремния Si 2p вследствие влияния Si<sup>4+</sup> и кислорода O 1s, поскольку поверхность кремниевой подложки покрыта SiO<sub>2</sub>.

При измерении спектров на сапфировых подложках (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) наблюдали большое количество углеводородных загрязнений, сдвиг в область высоких энергий связи и уширение линий за счет зарядки. Пониженный начальный сигнал, по сравнению с другими подложками, обусловлен наличием поверхностного загрязнения образцов. После очистки поверхности образцов с помощью ионного травления (ионы Ag<sup>+</sup>, энергия 3-4 кэВ, площадь пучка 2×2 мм, время – 120 с) количество загрязнений существенно уменьшалось.

В последней серии экспериментов на ситалловых подложках, покрытых золотом, наблюдали наличие меньшего числа загрязнений, чем на остальных подложках. Пик плазменных потерь от линии Au 4f находился в области линии Si 2p, но не вносил существенного вклада в форму линий и был сравним по интенсивности с шумом фона.

Обнаружено несоответствие состава частиц, рассчитанных из измеренного элементного состава и распределения по оксидным формам. Как показано в таблицах, концентрации различных оксидных форм кремния (и производные от них величины) при переходе от образца к образцу изменяются симбатно, тогда как отношения ки-

слорода к кремнию изменяются без определенной закономерности. Распределение кремния по оксидным формам не зависит от подложки, и только в случае несплошного покрытия кремниевых подложек мог возникать вклад от SiO<sub>2</sub> (Si<sup>4+</sup>). Сигнал кислорода, помимо образцов, мог также исходить от загрязнений поверхности: адсорбированные CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, SiO<sub>2</sub> от кремниевых подложек, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – от сапфировых подложек. Этот сигнал кислорода отсутствовал на подложках с золотым напылением. Тонкая структура спектра C 1s показывает, что на частицах преимущественно находятся либо углеводородные остатки, либо углеводородные загрязнения, и эти состояния слабо различимы. Содержание кислорода и сравнение стехиометрического состава SiO<sub>x</sub>, вычисленное из отношения атомных концентраций и содержания оксидных форм, также указывает на то, что образцы имеют строение, сильно отличающееся от гомогенного распределения компонентов. При проведении повторного ионного облучения образцов в течение большего времени, помимо удаления загрязнений поверхности, происходило усреднение распределения элементов и их зарядовых состояний по глубине (атомное перемешивание). Это позволило не применять сложные модели для расчета атомных концентраций элементов и их зарядовых форм в образцах.

Для последовательности образцов, в которой наблюдали уменьшение выхода фотолюминесценции (А, В, С, D), отмечено уменьшение средней степени окисления и отношения частных и суммарной концентрации промежуточных оксидов (Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>) к концентрации Si<sup>0</sup> (Si). Кроме того, на спектрах показаны все оксидные формы кремния, несмотря на то, что пики некоторых из промежуточных оксидных форм были не заметны на разложениях (в табл. 2 это соответствует низким атомным концентрациям).

Таким образом, можно предположить, что увеличение интенсивности фотолюминесценции связано с уменьшением количества элементного кремния по сравнению с промежуточными степенями окисления и с увеличением содержания диоксида кремния, входящего в состав оболочек Si-QDs. Низшие формы окисления кремния, Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, Si<sup>3+</sup>, находящиеся в нестехиометрической переходной оксидной фазе между ядром и оболочкой, приводят к уменьшению выхода фотолюминесценции. Наиболее интенсивной фотолюминесценцией обладают Si-QDs, имеющие меньшую концентрацию Si<sup>1+</sup>, Si<sup>2+</sup>, и большую концентрацию Si<sup>3+</sup> и Si<sup>4+</sup>, и, соответственно, более высокую среднюю степень окисления кремния. Также это означает, что в эффективно фотолюминесцирующих частицах доля

кислорода больше, чем в слаболюминесцирующих (в случае, когда частицы не функционализированы углеводородной оболочкой).

В образцах, полученных лазерной декомпозицией моносилана [29], доминирующей формой оболочки наночастицы кремния является  $\text{SiO}_2$ , который образуется в результате естественного окисления нанопорошка кремния после его извлечения из камеры реактора. Этот результат согласуется с выводами работы по исследованию состава наночастиц кремния, полученного по технологии LVCC (Laser Vaporization Controlled Condensation) [42,43] методами SXF (Soft X-ray Fluorescence) и NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure) [44-46]. Низкая интенсивность фотолюминесценции образцов D, полученных при лазерной декомпозиции моносилана и имеющих соотношения оксидных форм, сравнимые с образцами гидрофильных частиц, обладающих наиболее интенсивной фотолюминесценцией (A, B), можно объяснить значительным увеличением их среднего размера (~7 нм) по сравнению со средним размером частиц образцов A, B и C (~3 нм). Положение максимума распределения по размерам частиц образца D превышает величину, соответствующую квантово-размерным ограничениям. Поэтому фотолюминесценцию проявляет только небольшая часть всех наночастиц образца D, с диаметром, меньше ~4 нм.

В работе [45] методом широкополосной фемтосекундной спектроскопии исследованы две формы гидрофильных кремниевых наночастиц: люминесцирующие, пассивированные дейтерием и окисленные в полностью дейтерированном диметилсульфоксиде, и нелюминесцирующие контрольные образцы, имеющие такое же кристаллическое ядро, пассивированные водородом и окисленные в диметилсульфоксиде, которые также были получены по методике, предложенной в работе [28]. Обнаружены существенные различия в сверхбыстрой спектрально-временной динамике наведённого поглощения этих двух форм в диапазоне энергий, соответствующих расчетной ширине запрещённой зоны наночастиц. Наблюдаемое в работе [45] различие спектральной динамики связано с пассивацией кремниевого ядра кислородом и появлением состояний автолокализованного экситона (АЭ) в энергетическом спектре дейтерированных D-Si-QDs с размером ~2,5 нм, ответственных за эффективную красную фотолюминесценцию [17]. При пассивации водородом (в H-Si-QDs) таких состояний не возникает, и образцы не люминесцируют в красной области. Известно, что фотолюминесценция возникает в результате быстрого захвата носителей заряда в состояния АЭ в

процессе электрон-фононной релаксации из возбужденных состояний кремниевого ядра. В литературе они называются уровнями свободных электронов [46].

## ВЫВОДЫ

Изучены образцы нанокристаллического кремния, которые были получены при отжиге монооксида кремния с последующей функционализацией поверхности кремниевого ядра гидроксильными группами (гидрофильные частицы – образцы B, C), октадецильными группами (гидрофобные частицы, образец A), а также лазерной декомпозицией моносилана (гидрофобные частицы, образец D). Все исследованные методом РФЭС образцы имеют состав, который качественно можно выразить формулой  $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ . Здесь Si соответствует центральному ядру кремния (средний размер ~ 3 нм для A, B, C и ~7 нм для D);  $\text{SiO}_x$  – интерфейс промежуточных оксидов, соответствующих валентным состояниям кремния  $\text{Si}^{1+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$  и  $\text{Si}^{3+}$ ;  $\text{SiO}_2$  – внешняя оболочка наночастицы.

Для последовательности образцов, в которой наблюдали уменьшение выхода фотолюминесценции (A, B, C, D) отмечено уменьшение отношения частных и суммарной концентрации промежуточных оксидов ( $\text{Si}^{1+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$ ) к концентрации  $\text{Si}^0$ .

Увеличение интенсивности фотолюминесценции связано с увеличением содержания диоксида кремния, входящего в состав оболочек Si-QDs и уменьшением количества кристаллического кремния  $\text{Si}^0$ , являющегося ядром частиц. Низшие формы окисления кремния,  $\text{Si}^{1+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ ,  $\text{Si}^{3+}$ , находящиеся в нестехиометрической переходной оксидной фазе между ядром и оболочкой, приводят к уменьшению выхода фотолюминесценции. Наиболее интенсивной фотолюминесценцией обладают Si-QDs, имеющие меньшую концентрацию  $\text{Si}^{1+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$ , и большую концентрацию  $\text{Si}^{3+}$  и  $\text{Si}^{4+}$ . Также это означает, что в эффективно фотолюминесцирующих частицах доля кислорода больше, чем в слаболюминесцирующих (в случае, когда частицы не функционализированы углеводородной оболочкой).

В образцах, полученных лазерной декомпозицией моносилана, доминирующей формой оболочки наночастицы кремния является  $\text{SiO}_2$ , который образуется в результате естественного окисления нанопорошка кремния после его извлечения из камеры реактора. Низкая интенсивность фотолюминесценции образцов D, полученных при лазерной декомпозиции моносилана и имеющих соотношения оксидных форм, сравнимые с образ-

цами гидрофильных частиц, обладающих наиболее интенсивной фотолюминесценцией (А, В), можно объяснить значительным увеличением их среднего размера (~ 7 нм) по сравнению со средним размером частиц образцов А, В и С (~ 3 нм). Положение максимума распределения по размерам частиц образца D превышает величину, соответствующую квантово-размерным ограничениям. Поэтому фотолюминесценцию проявляет только небольшая часть всех наночастиц образца D, с диаметром, меньше ~4 нм.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ №12-02-00840-а, 13-02-12407-ОФИ\_м2, 15-59-32401 – РТ-оми и гранта Правительства РФ для государственной поддержки научных исследований, проводимых под руководством ведущих ученых, контракт 14.В25.31.0019).

#### ЛИТЕРАТУРА

- Hersam M.C., Guisinger N.P., Lyding J.W. // *Nanotechnology*. 2000. V. 11. P. 70-76.
- Wilcoxon J.P., Samara G.A., Provencio P.N. // *Phys. Rev. B*. 1999. V. 60. P. 2704-2714.
- Bagratashvili V.N., Dorofeev S.G., Ischenko A.A., Kononov N.N., Panchenko V.Ya., Rybaltovskii A.O., Sviridov A.P., Senkov S.N., Tsykina S.I., Yusupov V.I., Yuvchenko S.A., Zimnyakov D.A. // *Laser Phys. Lett.* 2013. V. 10. N 9. P. 095901.
- Gusev O.B., Poddubny A.N., Prokofiev A.A., Yassievich I.N. // *Semiconductors*. 2013. V. 47. P. 183-202.
- Bagratashvili V.N., Dorofeev S.G., Ischenko A.A., Koltashov V.V., Kononov N.N., Krutikova A.A., Rybaltovskii A.O., Fetisov G.V. // *Russ. J. Phys. Chem. B*. 2010. 4. P. 1164-1170.
- Kumar V. *Nanosilicon*. 1st edn. Elsevier. Amsterdam&London. 2008. 388 p.
- Ischenko A.A., Fetisov G.V., Aslanov L.A. *Nanosilicon: Properties, Synthesis, Applications, Methods of Analysis and Control*. 2014. CRC Press. Cambridge. UK. 713 p.
- Ledoux G., Guillois O., Porterat D., Reynaud C., Huiskens F., Kohn B., Paillard V. // *Phys. Rev. B*. 2000. V. 62. N 23. P. 15942-15951.
- Kanemitsu Y. // *Phys. Rep.* 1995. V. 263. P. 1-91.
- Canham L.T. // *Appl. Phys. Lett.* 1990. V. 57. P. 1046-1048.
- Wolkin M.V., Jorne J., Fauchet P.M., Allan G., Delerue C. // *Phys. Rev. Lett.* 1999. V. 82. P. 197-200.
- Zhou Z., Brus L., Friesner R. // *Nano Lett.* 2003. V. 3. P. 163-167.
- Meier C., Gondorf A., Lüttjohann S., Lorke A., Wiggers H. // *J. Appl. Phys.* 2007. V. 101. P. 103112.
- Martin J., Cichos F., Huiskens F., von Borczyskowski C. // *Nano Lett.* 2008. V. 8. P. 656-660.
- Kuntermann V., Cimpean C., Brehm G., Sauer G., Kryschki C., Wiggers H. // *Phys. Rev. B*. 2008. V. 77. P. 115343.
- Оптика наноструктур. / Под ред. Федорова А.В. СПб. Недра. 2005. 326 с.;  
*Optics of nanostructures. / Ed. Fedorov A.V. Saint Petersburg, Nedra. 2005. 326 p. (in Russian).*
- Allan G., Delerue C., Lannoo M. // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 76. P. 2961-2964.
- Kimura K. // *J. Cluster Sci.* 1999. V. 10. P. 359-380.
- Joachim Finster P.L.A.M. // *Surf. Interface Anal.* 1979. V. 1. N 6. P. 179-184.
- Srivastava S. // *Appl. Spectrosc. Rev.* 1988. V. 24. N 1. P. 81-97.
- Venezia A.M. // *Catal. Today*. 2003. V. 77. N 4. P. 359-370.
- Yang D.Q., Sacher E. X-ray photoelectron spectroscopy characterization of nanoparticles (NPs). [April 3, 2009]. Available from: <http://www.scribd.com/doc/2194883/Nano-XPS-nanost-1>].
- Rybaltovskiy A.O., Ischenko A.A., Zavorotny Y.S., Garshev A.V., Dorofeev S.G., Kononov N.N., Minaev N.V., Minaeva S.A., Sviridov A.P., Timashev P.S., Khodos I.I., Yusupov V.I., Lazov M.A., Panchenko V.Ya., Bagratashvili V.N. // *J. Mater. Sci.* 2015. V. 50. N 5. P. 2247-2256.
- Himpsel F.J., McFeely F.R., Taleb-Ibrahimi A., Yarmoff J.A., Hollinger G. // *Phys. Rev. B*. 1988. V. 38. N 9. P. 6084-6096.
- Fang Y.C., Zhang Z.J., Lu M. // *J. Lumin.* 2007. V. 126. P. 145-148.
- Dorofeev S.G., Ischenko A.A., Kononov N.N., Fetisov G.V. // *Current Appl. Phys.* 2012. V. 12. P. 718-725.
- Дорофеев С.Г., Кононов Н.Н., Фетисов Г.В., Ищенко А.А., Ляо Д.-Дж. // *Нанотехника*. 2010. Т. 23. № 3. С. 3-12;  
Dorofeev S.G., Kononov N.N., Fetisov G.V., Ishchenko A.A., Lyao D.-J. // *Nanotekhnika*. 2010. V. 23. N 3. P. 3-12 (in Russian).
- Дорофеев С.Г., Кононов Н.Н., Ищенко А.А. // *Нанотехника*. 2012. № 1. С. 62-64;  
Dorofeev S.G., Kononov N.N., Ishchenko A.A. // *Nanotekhnika*. 2012. N 1. P. 62-64 (in Russian).
- Kuz'min G.P., Karasev M.E., Khokhlov E.M., Kononov N.N., Korovin S.B., Plotnichenko V.G., Polyakov S.N., Pustovoy V.I., Tikhonevitch O.V. // *Proceedings of SPIE. The International Society for Optical Engineering ALT '99 International Conference on Advanced Laser Technologies. Potenza-Lecce. Italy. 2000. P. 200-205.*
- Seah M.P., Spencer S.J. // *Surf. Interface Anal.* 2003. V. 35. P. 515-524.
- Thomas J.H., Goodman A.M. // *J. Electrochem. Soc.* 1979. V 126. N 10. P. 1766-1770.
- Kim Y. B., Tuominen M., Raaijmakers I., Blank R., Wilhelm R., Haukka S. // *Electrochem. Solid St.* 2000. V. 3. N 7. P. 346-349.
- Choi W.K., Poon F.W., Loh F.C., Tan K.L. // *J. Appl. Phys.* 1997. V. 81. N 11. P. 7386-7391.
- Hohl A., Wieder T., van Aken P.A., Weirich T.E., Denninger G., Vidal M., Oswald S., Deneke C., Mayer J., Fues H. // *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. V. 320. P. 255-280.
- Wagner C.D., Naumkin A.V., Kraut-Vass A., Allison J.W., Powell C.J., Rumble Jr J.R. // *NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database NIST Standard Reference Database 20. Version 3.5. NIST. Gaithersburg. MD. 2003.* <http://srdata.nist.gov/xps/>
- Chiba K., Takenaka Y. // *Appl. Surf. Sci.* 2008. V. 254. P. 2534-2539.
- Crist B.V. *Handbook of Monochromatic XPS Spectra: The Elements and Their Native Oxides*. Wiley-Blackwell. 2000. 568 p.
- Bahari A. // *JNS*. 2012. V. 1. P. 54-61.
- Vegh J. // *Surf. Sci.* 2004. V. 563. P. 183-190.
- Vegh J. // *J. Electron Spectrosc.* 2006. V. 151. P. 159-164.
- Tougaard S. // *J. Vac. Sci. Tech. A*. 1996. V. 14. P. 1415-1423.
- El-Shall M.S., Li S. *Synthesis and Characterization of Metal and Semiconductor Nanoparticles. Advances in Metal and*

- Semiconductor Clusters. / Ed. M.A. Duncan. Cluster materials. 1998. V. 4. P. 115-174.
43. Li S., Germanenko I.N., El-Shall M.S. // J. Clust. Sci. 1999. V. 10. P. 533-547.
44. Carlisle J.A., Dongol M., Germanenko I.N., Pithawalla Y.B., El-Shall M.S. // Chem. Phys. Lett. 2000. V. 326. P. 335-340.
45. Kompanets V.O., Chekalin S.V., Dorofeev S.G., Kononov N.N., Barzilovich P.Yu., Ischenko A.A. // Quantum Electronics. 2014. V. 44. N 6. P. 552-555.
46. de Boer W.D.A.M., de Jong E.M.L.D., Timmerman D., Gregorkiewicz T., Zhang H., Buma W.J., Poddubny A.N., Prokofiev A.A., Yassievich I.N. // Phys. Rev. B. 2013. V. 88. P. 155304.

УДК 544.47:544.344

Т.Ю. Осадчая, А.В. Афинеевский, Д.А. Прозоров, М.В. Лукин

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННОГО СКЕЛЕТНОГО НИКЕЛЯ В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 4-НИТРОТОЛУОЛА

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

*Определены кинетические параметры реакции гидрогенизации 4-нитротолуола на скелетном и модифицированном скелетном никелевом катализаторе. Показано, что концентрация модифицирующего агента оказывает разнохарактерное действие на кинетику реакции гидрогенизации и дает возможность тонкой регулировки активности и устойчивости работы катализатора в выбранном процессе.*

**Ключевые слова:** кинетические характеристики, жидкофазная гидрогенизация, 4-нитротолуол, 4-аминотолуол, модифицирующие агенты, скелетный никелевый катализатор, адсорбция

Разработка методов регулирования активности и селективности гетерогенно-каталитических систем на основе переходных металлов невозможна без знания закономерностей протекания отдельных стадий каталитических реакций. Как было показано ранее [1], общим свойством всех катализаторов гидрогенизации является наличие на их поверхности значительных количеств адсорбированного водорода как основного реагента в данных реакциях, который связывается каталитически активными центрами в нескольких адсорбционных состояниях, различающихся по типу и энергии связи [1,2].

Цель настоящей работы – исследование влияния модификации скелетного никеля сульфидом натрия и 4-аминотолуолом на активность и устойчивость работы катализатора в реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола в водных растворах 2-пропанола.

Реакция гидрогенизации 4-нитротолуола была выбрана как наиболее простой пример большого числа процессов восстановления соединений, содержащих нитрогруппу и различные заместители.

Для проведения реакций жидкофазной каталитической гидрогенизации нитросоединений

на практике часто применяются водно-спиртовые растворители, в состав которых входят различные добавки, например, гидроксиды щелочных металлов, амины, кислоты, диметилсульфоксид [3]. Гидрогенизация замещенных нитробензолов с электронодонорными заместителями протекает в условиях высокой поверхностной концентрации адсорбированного водорода, а скорость реакции определяет активация *para*-положения бензольного кольца за счет изменения электронной плотности на нитрогруппе [4]. В таких условиях реакция протекает преимущественно по гидрогенизационному направлению с высокой селективностью по конечным аминам [4].

Выбор сульфида натрия в качестве модификатора обусловлен его способностью к блокировке активных центров скелетного никелевого катализатора [5,6], а, следовательно, влиянием на их распределение по энергии связи металл-водород. Вторым веществом-модификатором был выбран продукт реакции гидрируемого соединения – 4-аминотолуол, т.к. по различным данным [7] введение подобных соединений способно значительно изменять как наблюдаемые характеристики процесса гидрогенизации, так и сам механизм протекания процесса.



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовался скелетный никелевый катализатор, полученный обработкой никель-алюминиевого сплава (средний радиус частиц 4,8 мкм) гидроксидом натрия по известной методике [8]. Активный катализатор с удельной поверхностью  $90 \pm 2$  м<sup>2</sup>/г, пористостью  $0,50 \pm 0,5$  обладал высокой активностью в реакциях жидкофазной гидрогенизации.

Процесс гидрогенизации проводили статическим методом, в закрытой системе при интенсивном перемешивании жидкой фазы, исключая влияние внешнего массопереноса на результаты эксперимента. Конструкция жидкостного реактора позволяла измерять скорость реакции гидрогенизации по объему поглощенного в ходе реакции водорода при интенсивном перемешивании реакционной среды (скорость перемешивания: 60 об/с), атмосферном давлении водорода и температуре жидкой фазы 30 °С.

Поверхность катализатора модифицировали сульфидом натрия согласно [5]. Для проверки влияния адсорбции 4-аминотолуола использовали аналогичную методику предобработки. Количество вводимого 4-аминотолуола составляло  $4,6 \cdot 10^{-3}$  моль/г Ni, что соответствует стехиометрическому количеству гидрируемого 4-нитротолуола в одном опыте. Данное количество нитросоединения было выбрано для исследования области достаточно низких концентраций гидрируемого соединения, во избежание дополнительных побочных процессов. Гидрогенизацию проводили в водных растворах 2-пропанола с мольной долей спирта  $x_2 = 0,073$ ; 0,191; 0,68.

Установлено [9], что на катализаторе с радиусом частиц менее 4 мкм внутридиффузионное торможение может быть весьма значительным. Поэтому, корректную интерпретацию результатов эксперимента можно проводить только на основании значений скоростей  $r_s^\circ$  и констант скоростей  $k_s^\circ$  реакции на равнодоступной поверхности катализатора [10].

Обработка результатов кинетического эксперимента проводилась согласно [9]. Объем водорода, поглощенный в ходе реакции в каждый момент времени, пересчитывался на нормальные условия. Зависимость количества поглощенного водорода  $V_{H_2}^\circ$  от времени в серии кинетических опытов обрабатывали сглаживающей сплайн-функцией в коридоре погрешностей эксперимента с доверительным интервалом 0,95, после чего проводили сплайн-интерполяцию сглаженных зависимостей с интервалом 1 с. Полученные массивы сплайн-интерполированных данных использовали в расчетах наблюдаемых скоростей реакции

по количеству поглощенного водорода  $\Gamma_{H_2}$  численным дифференцированием. Такая процедура вычислений позволяла существенно снизить погрешности расчета скоростей реакции по экспериментальным данным в коридоре ошибок опыта – погрешности в вычислении  $\Gamma_{H_2}$  по данной методике не превышали 3-8 % от измеряемой величины, что вполне соответствуют точности кинетического эксперимента [9]. Примеры кинетических кривых, в том числе, на модифицированном катализаторе приведены на рис. 1-3.

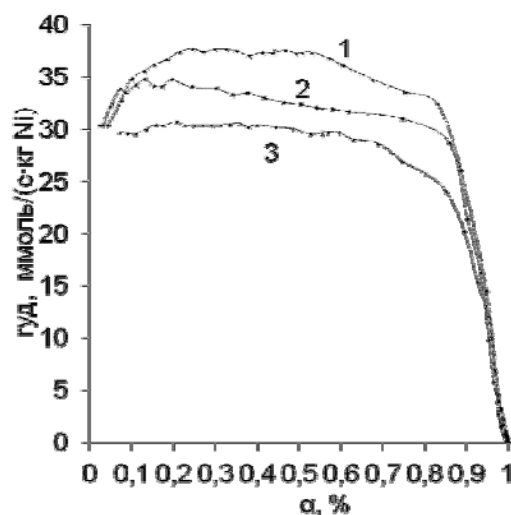


Рис. 1. Кинетические кривые гидрогенизации последовательных вводов 4-нитротолуола в растворителе 2-пропанол-вода с  $x_2=0,073$  на одной порции катализатора:  $T=303K$ ,  $n_{4-нт} = 4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/гNi,  $m_{кат}=0,5$  г: 1-1-ый ввод; 2-2-ой ввод; 3-3-ий ввод

Fig. 1. Kinetic curves of hydrogenation of serial inputs of *p*-nitrotoluene in 2-propanol-water solvent at  $x_2=0,073$  for one portion of the catalyst:  $T=303$ ,  $n_{p-nt} = 4,4 \cdot 10^{-3}$  mol/gNi,  $m_{кат}=0,5$  g, 1-the first input; 2-the second; 3-the third

Кинетические зависимости реакции гидрогенизации 4-нитротолуола, при концентрациях реагента, соответствующих  $4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/гNi, приведенные на рис. 1, чаще всего имели характерные области нулевого порядка по нитросоединению. Вид полученных зависимостей аналогичен кинетическим кривым жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов и молекул с двойной связью углерод-углерод, в частности – малеиновой кислоты и стирола [11]. Активность катализатора в этом случае определялась как наблюдаемая скорость поглощения водорода в области нулевого порядка по гидрируемому соединению.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно рис. 1, активность катализатора без предобработки в областях нулевого порядка, при степенях конверсии 50 %, составляет 37 ммоль/(с·кг Ni). Каждый последующий ввод гидрируемого соединения на одной порции катализатора снижает активность никеля примерно на 10 %.

Данный факт можно традиционно объяснить дезактивацией поверхности катализатора атомом кислорода, входящим в состав нитрогруппы 4-нитротолуола [7]. Согласно рис. 2, обработка катализатора 4-аминотолуолом, как продуктом реакции, изменяет вид кинетической кривой поглощения водорода: область нулевого порядка становится более выраженной, активность катализатора увеличивается до 66 ммоль/(с·кг Ni).

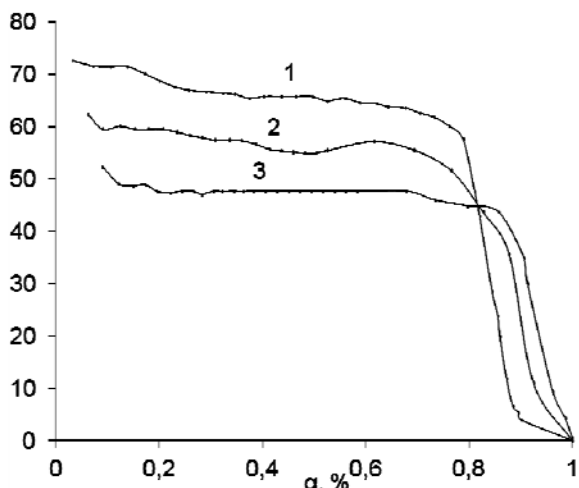


Рис. 2. Кинетические кривые гидрогенизации 4-нитротолуола в растворителе 2-пропанол-вода с  $x_2=0,073$  на одной порции катализатора, модифицированного 4-аминотолуолом, в количестве  $4,6 \cdot 10^{-3}$  моль/гNi:  $T=303\text{K}$ ,  $n_{4\text{-нит}}=4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/гNi,  $m_{\text{кат}}=0,5$  г, 1-1-ый ввод 4-нитротолуола; 2- 2-ой ввод; 3-3-ий ввод  
Fig. 2. Kinetic curves of hydrogenation of *p*-nitrotoluene in 2-propanol-water solvent 2 at  $x_2 = 0.073$  on one portion of the modified 4-aminotoluene catalyst in an amount of  $4.6 \cdot 10^{-3}$  mol/gNi:  $T=303\text{K}$ ,  $n_{p\text{-нит}}=4.4 \cdot 10^{-3}$  mol/gNi,  $m_{\text{кат}}=0.5$  g, 1- the first input; 2- the second; 3-the third

Авторы [12] объясняют это явление увеличением растворимости 4-нитротолуола в исследуемых системах. Данный факт вступает в противоречие с данными [7,13-15], согласно которым любое увеличение растворимости твердого соединения приводит к снижению скорости гетерогенно-каталитического процесса. Вполне очевидно, что рост величины растворимости 4-нитротолуола при добавлении 4-аминотолуола, описанный в литературе [16], должен уменьшать каталитическую активность скелетного никеля из-за снижения величины адсорбции гидрируемого соединения на гетерогенном катализаторе. Действительно, реакционное пространство скелетного никеля представляет собой высокопористую систему, где описание процессов адсорбции традиционно проводится с помощью теории объемного заполнения микропор [14]. Согласно основному уравнению этой теории, увеличение растворимости любого компонента системы должно приводить к уменьшению текущей величины адсорбции этого компонента на твердой поверхности [17], что соглас-

но кинетическому закону действующих масс для гетерогенных реакций должно однозначно понижать наблюдаемую скорость гетерогенного процесса. В связи с этим, увеличение наблюдаемой скорости процесса при введении в систему малых количеств продукта реакции в отсутствие исходного вещества, скорее всего, инициирует образование новых активных центров поверхности с увеличенным сродством последних к 4-нитротолуолу. По нашему мнению, именно это явление, а не увеличение растворимости, должно приводить к росту наблюдаемой скорости реакции жидкофазной гидрогенизации.

Данный факт косвенно подтверждают данные рис. 3,4, на которых приведены кинетические кривые гидрогенизации 4-нитротолуола на катализаторе, модифицированном сульфидом натрия. Сверхмалые количества такого явного каталитического яда, как  $\text{Na}_2\text{S}$  [5,18], увеличивают каталитическую активность скелетного никеля почти в 1,5 раза (рис. 3), которая достигает максимума в 52 ммоль/(с·кг Ni) при начальном содержании сульфида натрия 0,05 ммоль/г Ni. По всей видимости, объяснением данному факту может служить либо образование новых активных центров поверхности, как в случае с модификацией катализатора 4-аминотолуолом, либо сдвиг поверхностного равновесия между индивидуальными адсорбционными формами водорода в сторону комплексов, наиболее активных в исследуемом процессе [6,18].

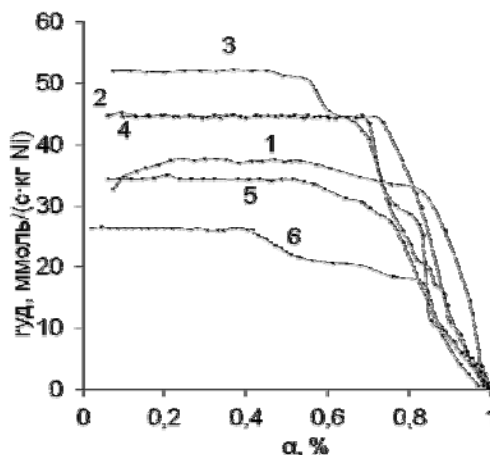


Рис. 3. Кинетические кривые гидрогенизации 4-нитротолуола в растворителе 2-пропанол-вода с  $x_2 = 0,073$ :  $T=303\text{K}$ ,  $n_{4\text{-нит}}=4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/гNi,  $m_{\text{кат}}=0,5$  г, модифицированном сульфидом натрия, 1-  $C_{\text{Na}_2\text{S}}=0$ ; 2 -0,025ммоль  $\text{Na}_2\text{S}$ /г Ni; 3 - 0,05ммоль  $\text{Na}_2\text{S}$ /г Ni; 4 - 0,2ммоль  $\text{Na}_2\text{S}$ /г Ni; 5 - 0,6ммоль  $\text{Na}_2\text{S}$ /г Ni; 6 - 1ммоль  $\text{Na}_2\text{S}$ /г Ni.

Fig. 3. Kinetic curves of hydrogenation of *p*-nitrotoluene in 2-propanol-water solvent at  $x_2=0.073$ :  $T=303$ ,  $n_{p\text{-нит}}=4.4 \cdot 10^{-3}$  mol/gNi,  $m_{\text{кат}}=0.5$  g, modified with sodium sulfide, 1 - no sodium sulfide additive; 2 – 0.025 mmol  $\text{Na}_2\text{S}$ /g Ni; 3 – 0.05 mmol  $\text{Na}_2\text{S}$ /g Ni; 4 – 0.2 mmol  $\text{Na}_2\text{S}$ /g Ni; 5 – 0.6 mmol  $\text{Na}_2\text{S}$ /g Ni; 6 – 1 mmol  $\text{Na}_2\text{S}$ /g Ni

В пользу подобных объяснений свидетельствуют данные рис. 4, на котором приведены кинетические кривые последовательной гидрогенизации различных количеств 4-нитротолуола на одной порции катализатора, модифицированного 0,05 ммоль Na<sub>2</sub>S/г Ni. Согласно данным рис. 4, последовательные вводы 4-нитротолуола также снижают каталитическую активность скелетного никеля, как и на необработанном катализаторе, рис.1, но в гораздо меньших масштабах. Действительно, второй ввод 4-нитротолуола уменьшает каталитическую активность на 10% до 63 ммоль/(с·кг Ni), третий до 58 ммоль/(с·кг Ni), а четвертый и последующий вообще не изменяют каталитическую активность скелетного никеля в выбранном процессе. Данное явление широко известно в литературе и получило название «сульфидирование» [19]. Такое увеличение устойчивости работы катализатора, чаще всего, объясняется выводом из реакционного пространства наиболее неустойчиво работающих активных центров поверхности и стабилизацией оставшихся.

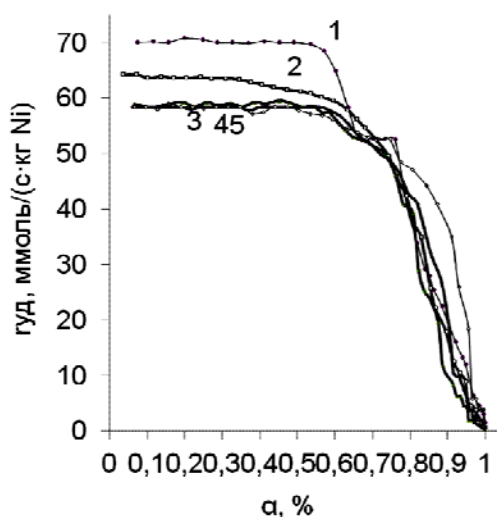


Рис. 4. Кинетические кривые гидрогенизации последовательных вводов 4-нитротолуола на одной порции катализатора, модифицированного сульфидом натрия (0,05 ммоль Na<sub>2</sub>S/г Ni) в растворителе 2-пропанол-вода с  $x_2 = 0,073$ :  $T=303K$ ,  $n_{p-nt} = 4,4 \cdot 10^{-3}$  моль/гNi,  $m_{kat}=0,5$  г, 1- 1 ввод; 2- 2 ввод; 3- 3 ввод; 4- 4 ввод; 5- 5 ввод

Fig. 4. Kinetic curves of hydrogenation of serial inputs of *p*-nitrotoluene on one portion of the modified sodium sulfide catalyst (0.05 mmol Na<sub>2</sub>S/g Ni) in 2-propanol-water solvent at at  $x_2=0.073$ :  $T=303K$ ,  $n_{p-nt}=4.4 \cdot 10^{-3}$  mol/gNi,  $m_{kat}=0.5$  g, 1 - the first input; 2 - the second; 3 - the third; 4 - the fourth; 5 - the fifth

Таким образом, добавки сульфида натрия, до  $(2,5-5) \cdot 10^{-5}$  (моль/г Ni) обладают промотирующим эффектом, а при концентрации  $(0,6-1) \cdot 10^{-3}$  (моль/г Ni) – ингибируют исследуемый процесс. Еще одной причиной усложнения характера зависимости активности скелетного никеля от содержания сульфида натрия может служить конкурен-

ция компонентов каталитической системы за активные центры поверхности катализатора. Более того, в некоторых работах [20] приводятся данные, иллюстрирующие конкурентный характер адсорбции не только компонентов жидкой фазы, но и самих органических реагентов с водородом.

Для дополнительной оценки влияния массопереноса на кинетические закономерности реакций гидрогенизации рассчитывали степень использования поверхности катализатора по уравнению (1).

$$- - - - - (1)$$

Таблица

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

Table 1. The parameters of the catalytic activity of modified skeletal nickel catalyst in a reaction of *p*-nitrotoluene hydrogenation

$n_{Na_2S} 10^5$ , МОЛЬ/Г Ni	$r_n^0 10^2$ , МОЛЬ/(С·КГ)	$k_n^0$ , С <sup>-1</sup>	$r_s^0 10^2$ , МОЛЬ/(С·КГ)	$k_s^0$ , С <sup>-1</sup>	f, %
$x_2=0,073$					
0	3,8±0,2	227±11	5,8±0,2	308±20	73,6
2,5	4,5±0,2	267±12	7,2±0,2	382±22	69,9
5	5,2±0,2	310±13	8,8±0,2	468±24	66,2
60	3,4±0,2	202±11	5,0±0,2	265±13	76,1
100	2,5±0,2	149±10	3,4±0,2	182±11	81,7
$x_2=0,191$					
0	5,3±0,2	225±11	8,0±0,2	305±14	73,8
2,5	7,4±0,2	313±13	12,5±0,2	475±17	65,9
5	7,6±0,2	323±13	13,1±0,2	496±17	65,1
60	2,5±0,2	105±10	3,2±0,2	121±9	86,7
100	0,5±0,2	22±1	0,6±0,2	29±3	97,1
$x_2=0,68$					
0	6,4±0,2	105±10	8,3±0,2	121±9	86,7
2,5	7,8±0,2	127±10	10,3±0,2	151±10	84,2
5	7,9±0,2	129±10	10,5±0,2	164±10	83,9
60	1,7±0,2	28±3	2,0±0,2	29±6	96,5
100	0,5±0,2	11±1	0,8±0,2	11±5	98,2

Наблюдаемая константа скорости реакции  $k_n$  (с<sup>-1</sup>) и константа скорости реакции на равнодоступной поверхности катализатора  $k_s$  (с<sup>-1</sup>) рассчитывались на основании значений  $r^0$ . Величины  $k_n$  определялись по соотношению

$$- - - - - (2)$$

где  $\rho_{Ni}$  – плотность никелевого катализатора, 4,5 г/см<sup>3</sup>;  $\alpha_{H_2}$  – растворимость водорода в данном растворителе (см<sup>3</sup> H<sub>2</sub>/см<sup>3</sup> ж.ф.);  $P^0$ ,  $P_{атм}$  и  $P_{н.п.}$  – давления, соответственно, стандартное, атмосферное и насыщенных паров растворителя при температуре опыта.

Средние значения констант скоростей реакции на поверхности катализатора рассчитаны по экспериментальным значениям  $k_n$ , с учетом по-

грешности для катализаторов со средним радиусом частиц с использованием функций распределения числа частиц по радиусу; коэффициента диффузии и растворимости водорода в растворителе, вариационным методом Зейделя по специально разработанной программе на кафедре физической и коллоидной химии ИГХТУ.

Сопоставление значений наблюдаемой константы скорости  $k_n$  и константы скорости реакции на поверхности катализатора  $k_s$  для реакции гидрогенизации 4-нитротолуола показало, что для растворителя с концентрациями спирта выше 0,68 м.д. эти величины различаются незначительно [21]. Данный факт может свидетельствовать о том, что вклад внутридиффузионного торможения в общую скорость процесса невелик, и степень использования поверхности катализатора  $f$  близка к 1.

При небольших добавках спирта, в частности 2-пропанола (0,1-0,2 м.д.), водно-спиртовые растворители имеют наиболее плотную и упорядоченную структуру, приближающуюся к структуре чистой воды. В таких растворителях диффузия реагентов, в том числе водорода, наиболее затруднена, поэтому для всех гидрируемых соединений в составе 2-пропанол-вода с малым содержанием спирта наблюдается наибольшее расхождение наблюдаемой константы скорости и константы скорости на поверхности.

Тем не менее, учет вклада внутреннего массопереноса в наблюдаемые скорости реакции при низких концентрациях 4-нитротолуола не проводили, так как в данной области диффузионное торможение по водороду отсутствовало, а вклад диффузии гидрируемого соединения в скорости гидрогенизации не превышал 5%, и их значениями можно было пренебречь [22].

Кроме того, данные таблицы, позволяют оценить влияние добавок модифицирующих агентов на процессы внутридиффузионного торможения. Согласно данным таблицы, зависимость степени использования поверхности от концентрации  $\text{Na}_2\text{S}$  носит экстремальный характер с минимумом, при 0,05 ммоль/г Ni, на которую приходится максимум каталитической активности скелетного никеля. Данный факт подтверждает высказанные предположения об образовании новых активных центров поверхности при взаимодействии сульфид иона и поверхностных атомов скелетного никеля. В то же время, дальнейший рост содержания  $\text{Na}_2\text{S}$  в каталитической системе приводит к традиционной блокировке большинства активных центров, увеличению степени использования поверхности и уменьшению каталитической активности.

Полученные в работе экспериментальные данные позволяют утверждать, что обработка ак-

тивных центров поверхности модифицирующими агентами, с которой связан и промотирующий эффект каталитического действия скелетного никеля, может целенаправленно использоваться для изменения активности и устойчивости работы катализатора в реакциях гидрогенизации. По всей видимости, предобработка скелетного никеля малыми количествами как  $\text{Na}_2\text{S}$ , так и 4-аминотолуолом, однозначно влияет на распределение активных центров катализатора по энергии в сторону увеличения доли адсорбционных комплексов водород-металл, наиболее активных в исследуемых процессах.

Работа выполнена в рамках государственного задания (проект №1800).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Гильдебранд Е.И., Фасман А.Б. Скелетные катализаторы в органической химии. Алма-Ата: Наука. 1973. 185 с.; Hildebrand E.I., Fasman A.B. Skeletal catalysts in organic chemistry. Alma-Ata: Nauka. 1973. 185 p. (in Russian).
2. Steinruck H.P. // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1985. V. 32. N 8. P. 5032-5037.
3. Min K.I., Choi J.S., Chung Y.M., Ahn W.S., Ryou R., Lim P.K. // Appl. Catalysis A: General. 2008. V. 337. P. 97-104.
4. Шмонина В.П., Середенко В.В., Кулажанов К.С. // Прикл. и теор. химия. Алма-Ата. Вып. 4. 1973. С. 339-346; Shmonina V.P., Seredenko V.V., Kulazhanov K.S. // Prikl. i teor. khim. Alma-Ata. 1973. N 4. P. 339-346 (in Russian).
5. Лукин М.В., Прозоров Д.А., Улитин М.В., Вдовин Ю.А. // Кинетика и катализ. 2013. Т. 54. № 4. С. 434-441; Lukin M.V., Prozorov D.A., Ulitin M.V., Vdovin Yu.A. // Kinet. Katal. 2013. V. 54. N 4. P. 434-441 (in Russian).
6. Лукин М.В., Афиневский А.В. // Физикохим. поверхн. и защита матер. 2013. Т. 49. № 4. С. 451-454; Lukin M.V., Afinevskiy A.V. // Zhurn. Fizikokhim. 2013. V. 49. N 4. P. 451-454 (in Russian).
7. Ажигалиев К.Г., Лефедова О.В., Улитин М.В. // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 11. С. 1982-1986; Azhigaliev K.G., Lefedova O.V., Ulitin M.V. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2005. V. 79. N 11. P. 1982-1986 (in Russian).
8. Улитин М.В., Барбов А.В., Шалюхин В.Г., Гостикин В.П. // Журн. прикл. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497-504; Ulitin M.V., Barbov A.V., Shalyukhin V.G., Gostikin V.P. // Zhurn. Prikl. Khimii. 1993. V. 66. N 3. P. 497-504 (in Russian).
9. Лефедова О.В., Улитин М.В., Барбов А.В. // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 3. С. 123-131; Lefedova O.V., Ulitin M.V., Barbov A.V. // Ross. Khim. Zhurn. 2006. V. 50. N 3. P. 123-131 (in Russian).
10. Саттерфильд Ч.Н. Практический курс гетерогенного катализа. М.: Мир. 1984. 520 с.; Setterfield Ch. Practical course of heterogeneous catalysis. M: Mir. 1984. 520 p. (in Russian).
11. Шаронов Н.Ю., Улитин М.В., Буданов М.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 2. С. 11-14; Sharonov N.Yu., Ulitin M.V., Budanov M.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 2. P. 11-14 (in Russian).

12. **Комаров А.А., Лефедова О.В., Нуреев Р.М., Улитин М.В.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 4. С. 15-19;  
**Komarov A.A., Lefedova O.V., Nureev R.M., Ulitin M.V.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 4. P. 15-19 (in Russian).
13. **Лефедова О.В., Муравьева О.Ю., Носков К.В.** // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 5. С. 829-832;  
**Lefedova O.V., Muravieva O.Yu., Noskov K.V.** // Zhurn. Fizich. Khimii. 1998. T. 72. N 5. P. 829-832 (in Russian).
14. **Улитин М.В., Трунов А.А., Лефедова О.В., Барбов А.В.** // Журн. физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2207-2210;  
**Ulitin M.V., Trunov A.A., Lefedova O.V., Barbov A.V.** // Zhurn. Fizich. Khimii. 1998. V. 72. N 12. P. 2207-2210 (in Russian).
15. **Sierra J., Teixidó E.M., Wyatt P.A.H.** // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1972. V. 1. N 2. P. 290-294.
16. **Козлов А.И., Збарский В.Л.** // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2006. Т. 50. № 3. С. 131-139;  
**Kozlov A.I., Zbarskiy V.L.** // Ross. Khim. Zhurn. 2006. V. 50. N 3. P. 131-139 (in Russian).
17. **Дубинин М.М.** // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 7. С. 1065-1074;  
**Dubin M.M.** // Usp. Khim. 1982. V. 51. N 7. P. 1065-1074 (in Russian).
18. **Лукин М.В., Прозоров Д.А., Улитин М.В., Шепелев М.В.** // Журн. физ. хим. 2013. Т. 87. № 7. С. 1092-1096;  
**Lukin M.V., Prozorov D.A., Ulitin M.V., Shepelev M.V.** // Zhurn. Fizich. Khimii. 2013. V. 87. N 7. P. 1092-1096 (in Russian).
19. **Flid V.R., Evstegneeva E.M., Kouznetsov V.B.** // SHHC 9th international symposium on relations between homogeneous and heterogeneous catalysis. Abstracts. UK: Southampton. 1998. P. 61.
20. **Susik M.V., Arsent'eva I.P., Ristic M.M.** // J. Serb. Chem. Soc. 1989. V. 54. N 9-10. P. 473-484.
21. **Кротов А.Г., Лефедова О.В.** // Журн. физ. химии. 2002. Т. 76. № 6. С.1048-1051;  
**Krotov A.G., Lefedova O.V.** // Zhurn. Fizich. Khimii. 2002. V. 76. N 6. P. 1048-1051 (in Russian).
22. **Goyal H.B., Gupta A.K.** // Indian J. Technol. 1989. V. 27. N 7. P. 360-362.

НИИ термодинамики и катализа химических процессов,  
кафедра физической и коллоидной химии

УДК 66.094.25:541.127/128

**А.И. Краснов, А.А. Меркин, Н.Ю. Шаронов, А.Р. Латыпова, М.П. Немцева, О.В. Лефедова**  
**ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА СКОРОСТЬ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ**  
**2-ХЛОР-4-НИТРОАНИЛИНА**

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

*Проведено исследование кинетики жидкофазной гидрогенизации 2-хлор-4-нитроанилина в водных растворах 2-пропанола при различных температурах и количествах введенного нитросоединения. Установлено, что побочным процессом, снижающим селективность реакции по отношению к 2-хлор-1,4-фенилендиамину, является дегалогенирование. Отмечено, что степень дегалогенирования возрастает при увеличении температуры и мольной доли воды в растворителе, и снижается с ростом исходного количества нитросоединения. Использование палладиевых катализаторов для гидрогенизации замещенных хлорнитросоединений нецелесообразно из-за высоких степеней дегалогенирования.*

**Ключевые слова:** скелетный никель, нанесенные палладиевые катализаторы, гидрогенизация, 2-хлор-4-нитроанилин, 2-пропанол-вода, дегалогенирование, уксусная кислота

Практическое применение аминохлорбензолов в производстве сшивающих агентов, красителей, фармацевтических препаратов и пр. вызывает интерес к исследованиям механизма и кинетики реакций жидкофазной гидрогенизации галогензамещенных нитробензолов [1-3]. Общая схема превращений нитрохлорбензолов в условиях гид-

рогенизации в литературе обсуждается и приводится, например, в работе [3]. Согласно схеме превращений, основным побочным процессом, вызывающим снижение выхода хлорамина, является реакция дегалогенирования. Ранее в работах [4,5] отмечалось, что отщепление хлора наиболее интенсивно происходит от образующегося хлора-

нилины, в то время как дегалогенирование от исходного нитробензола не превышает 5%.

Цель работы – изучение влияния растворителя, температуры и количества исходного соединения на скорость и степень дегалогенирования в реакции гидрогенизации 2-хлор-4-нитроанилина.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования кинетики реакции гидрогенизации 2-хлор-4-нитроанилина (2Х4НА) проводили статическим методом в реакторе с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном давлении водорода по методике, описанной в [6,7]. В качестве катализатора использовали никель Ренея, а среды – водные растворы 2-пропанола различного состава.

Скелетный никелевый катализатор готовили обработкой диспергированного сплава состава 50 масс.% Ni:50 масс.% Al водным раствором гидроксида натрия [6]. В работе использовали катализатор, полученный из сплава со средними радиусами частиц 8 мкм. Удельная поверхность и пористость скелетного никеля, определенные из изотерм низкотемпературной адсорбции аргона, равнялись  $90 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г Ni}$  и  $0,45 \pm 0,5$ .

В качестве нанесенных палладиевых катализаторов использовали образцы, приготовленные по методике [8]. В качестве подложек выступали активированный уголь и сернокислый барий, нанесенный катализатор содержал 5 и 10% активного металла.

В ходе реакции волнометрическим методом измеряли количества поглощенного в реакции водорода, а также контролировали полноту превращения гидрируемого соединения и количество образующихся продуктов реакции с использованием спектрофотометрического, титрометрического и хроматографического методов анализа. Обработка результатов проводилась по стандартным методикам.

В отдельных случаях 2-хлор-1,4-фенилендиамин (2ХФДА) выделяли из гидрогенизата подкислением для перевода образовавшегося хлорамина в солянокислую соль. По массе выделенного продукта рассчитывали выход 2ХФДА. В большинстве случаев выход продукта с погрешностью не выше  $5 \div 7\%$  совпадал с количеством 2ХФДА, рассчитанным по стехиометрии реакции с учетом степени дегалогенирования по данным газожидкостной хроматографии.

Объем жидкой фазы составлял  $100 \text{ см}^3$ , количество катализатора – 1.0 г, количество исходного соединения варьировали от  $1.15 \pm 0.05$  ммоль до  $5.7 \pm 0.3$  ммоль.

На рис. 1 приведены примеры кинетических кривых, иллюстрирующих количество водорода, поглощенного в ходе гидрогенизации на скелетном никеле и нанесенном палладиевом катализаторе (10 % Pd/C) в 2-пропаноле, а на рис. 2 – спектры поглощения проб гидрогенизата в сопоставлении со спектрами индивидуальных соединений.

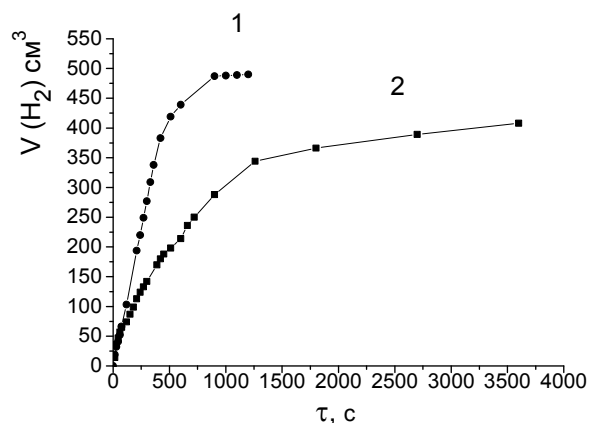


Рис. 1. Кривая поглощения водорода во времени для реакции гидрогенизации 2Х4НА на Pd/C – 1 и скелетном никеле – 2  
Fig. 1. The absorption curve for hydrogen in a hydrogenation reaction of 2Ch4NA on Pd/C - 1 and Raney nickel - 2

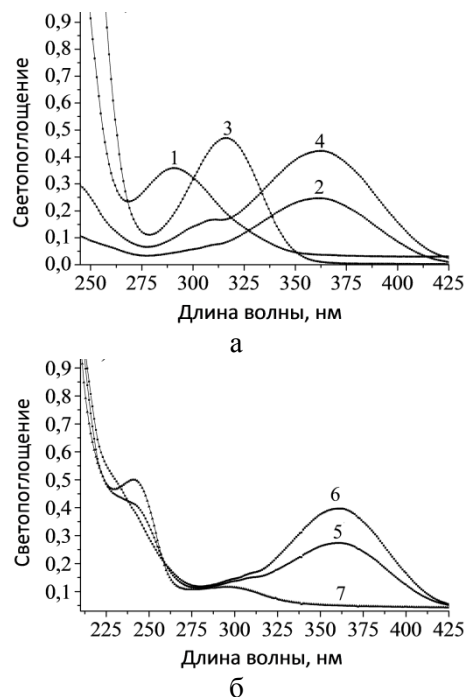


Рис.2. Спектры поглощения индивидуальных соединений: 2 – ФДА, 3 – 2Х4НА, 4 – 2ХФДА и проб гидрогенизата при гидрогенизации 2-хлор-4-нитроанилина в 2-пропаноле на скелетном никеле (а) и катализаторе Pd/C (б). Пробы гидрогенизата: 1 – степень конверсии 2Х4НА = 0.5; 5 – 0.2; 6 – 0.5; 7 – 1.0 соответственно

Fig.2. The absorption spectra of the individual compounds: 2 - FDA, 3 - 2Ch4NA, 4 - 2ChFDA and hydrogenation of 2-chloro-4-nitroaniline samples with 2-propanol on Raney nickel - а); and on the supported catalyst Pd/C - б). Hydrogenation samples: 1 - the degree of conversion of 2Ch4NA = 0.5; 5 - 0.2; 6 - 0.5; 7 - 1.0



Согласно данным спектрофотометрического и хроматографического методов анализа образование дегалогенированного продукта – 1,4-фенилениамина (ФДА) – наблюдается при высоких степенях конверсии исходного нитрохлорбензола, что согласуется с данными, приведенными в [4].

Значения кинетических характеристик изучаемой реакции при атмосферном давлении водорода для двух температур и различных составов водно-спиртового растворителя приведены в таблице.

Степень дегалогенирования рассчитывали по данным титриметрического –  $\alpha$ , спектрофотометрического и хроматографического –  $\beta$  методов. Полученные значения имели хорошее согласование между собой. Количество дегалогенированного амина, рассчитанного из концентрации хлорид-иона, находящегося в растворе –  $\alpha$ , несколько ниже, чем это следует из данных хроматографического анализа –  $\beta$ , фиксирующего непосредственно ФДА. Это может быть связано с убылью хлорид-ионов из раствора за счет их адсорбции на поверхности катализатора [4]. Следует отметить, что общее количество поглощенного водорода в водных растворах 2-пропанола практически соответствует стехиометрии и составляет  $97 \pm 3\%$  от теории. Однако степень дегалогенирования существенно изменяется при переходе от спирта к воде, о чем свидетельствует зависимость, приведенная на рис. 3.

Как следует из данных, приведенных в таблице и на рис. 3, в водных растворах 2-пропанола увеличение мольной доли воды приводит к возрастанию степени дегалогенирования. Данный факт согласуется с результатами авторов работы [7], которые установили, что при гидрогенизации 2-хлорнитробензола в водном растворе 2-пропанола с мольной долей спирта 0.07 степень дегалогенирования в пять раз выше, чем в 2-пропаноле.

С ростом мольной доли воды в растворителе наблюдаемые скорости реакции гидрогенизации 2Х4НА имеют тенденцию к снижению. Введение уксусной кислоты в водный раствор 2-пропанола, не оказывая заметного влияния на наблюдаемые скорости реакции, приводит к резкому снижению степени дегалогенирования 2Х4НА, заметно уменьшается и общее количество поглощенного в реакции водорода в растворителях с большим содержанием воды.

Несмотря на то, что для водных растворов 2-пропанола общее количество поглощенного водорода с учетом степени дегалогенирования близко к теоретически рассчитанным значениям, нельзя исключать возможность дегалогенирования 2Х4НА и образующегося 2ХФДА за счет химиче-

ских взаимодействий с поверхностью катализатора [4,5].

*Таблица*

**Влияние температуры и состава растворителя на кинетические характеристики реакции гидрогенизации 2Х4НА на скелетном никеле,  $g_{\text{кат}} = 1 \text{ г}$ ,  $g_{2\text{Х4НА}} = 5.6 \text{ ммоль}$ ,  $R_{\text{кат}} = 8 \text{ мкм}$**

**Table. The influence of temperature and solvent composition on the kinetic characteristics of the hydrogenation reaction of 2Ch4NA on skeletal nickel,  $g_{\text{кат}} = 1 \text{ г}$ ,  $g_{2\text{Ch4NA}} = 5.6 \text{ mmol}$ ,  $R_{\text{кат}} = 8 \text{ mkm}$**

Мольная доля спирта, $x_2$	$r_{\text{H}_2}^0 \cdot 10^3, \text{ см}^3/\text{мин} \cdot \text{г}$		Степень дегалогенирования, $\beta$	
	T = 274 К	T = 338 К	T = 274 К	T = 338 К
Водные растворы 2-пропанола				
1.00	19.0 ± 0.5	47.0 ± 1.5	4.5 ± 0.5	57.0 ± 3.5
0.51	18.5 ± 0.5	35.5 ± 0.5	23.0 ± 2.5	68.0 ± 3.5
0.37	17.0 ± 0.3	37.0 ± 0.3	49.0 ± 3.5	77.0 ± 3.5
0.13	14.5 ± 0.5	31.5 ± 0.5	65.0 ± 3.5	80.0 ± 4.0
0.09	15.5 ± 0.5	35.5 ± 0.5	83.0 ± 4.5	92.0 ± 4.5
0.00	20.0 ± 0.5	50.0 ± 1.5	95.0 ± 2.5	100.0 ± 2.5
Водные растворы 2-пропанола с добавкой $\text{CH}_3\text{COOH}$ (1%)				
1.00	21.0 ± 0.5	42.0 ± 2.5	1.5 ± 0.5	54.0 ± 3.5
0.51	19.0 ± 0.5	–	2.5 ± 0.5	–
0.13	16.0 ± 0.5	–	7.0 ± 1.5	–
0.00	16.0 ± 0.5	–	32.0 ± 2.5	–

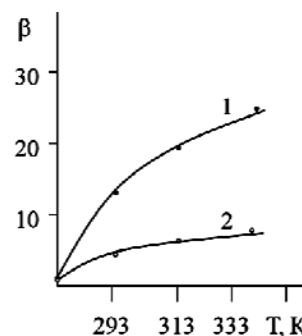


Рис. 3. Зависимости степени дегалогенирования от температуры при гидрогенизации различных количеств 2Х4НА в 2-пропаноле на скелетном никеле:  $m_{\text{кат}} = 1 \text{ г}$ ,  $V_{\text{ж.ф.}} = 100 \text{ см}^3$ ;  $c_{\text{R}}^0$ : 1 –  $1.15 \pm 0.05 \text{ ммоль}$ , 2 –  $5.7 \pm 0.3 \text{ ммоль}$

Fig. 3. The dependences of the degree of dehalogenation on temperature at hydrogenation of different amount of 2Ch4NA in 2-propanol on Raney nickel:  $m_{\text{кат}} = 1 \text{ г}$ ,  $V_{\text{liq.phase.}} = 100 \text{ см}^3$ ;  $c_{\text{R}}^0$ : 1 –  $1.15 \pm 0.05 \text{ mmol}$ , 2 –  $5.7 \pm 0.3 \text{ mmol}$

Так, например, при проведении реакции в воде с добавкой уксусной кислоты количество водорода, необходимого для полной конверсии 2Х4НА и образования 32% ФДА, должно составлять не менее  $416 \text{ см}^3$ , в то время как реально поглощается не более  $390 \text{ см}^3$ . Полученный результат хорошо согласуется с данными, обсуждаемыми в работе [8]. Экспериментально доказано, что при гидрогенизации 2-нитрохлорбензола и 2-хлоранилина на скелетном никеле количество поглощенного водорода на  $10 \div 15\%$  ниже по сравне-

нию с теоретически необходимым. По мнению авторов работы [8] основная причина расхождения обусловлена химическими взаимодействиями 2Х4НА и 2ХФДА с остаточным алюминием скелетного никелевого катализатора.

При используемой методике получения активного катализатора количество остаточного алюминия в скелетном никеле является величиной постоянной и равной  $11 \pm 1\%$  [7], поэтому при увеличении начального количества 2Х4НА, и постоянстве количества катализатора доля образующегося ФДА за счет химических взаимодействий с поверхностью катализатора должна уменьшаться. Действительно, при увеличении начального количества 2Х4НА степень дегалогенирования заметно снижается – рис. 3.

Увеличение температуры проведения процесса приводит к росту степени дегалогенирования – рис. 4. Следует отметить, что в растворителях с высоким содержанием воды повышение температуры вызывает более резкие изменения в селективности реакции по отношению к 2Х4НА.

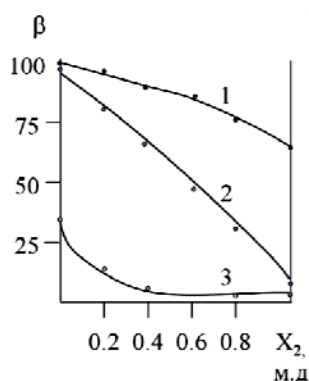


Рис. 4. Зависимости степени дегалогенирования от состава растворителя 2-пропанол-вода при гидрогенизации 2Х4НА на скелетном никеле: 1– $T=338\text{ K}$ , 2– $274\text{ K}$ , 3–с добавкой 1%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $T=274\text{ K}$ ,  $m_{\text{кат}}=1\text{ г}$ ,  $V_{\text{ж.ф.}}=100\text{ см}^3$ ;  $c_{\text{R}}^0=5.7 \pm 0.3\text{ ммоль}$

Fig. 4. The dependences on the dehalogenated degree of 2-propanol-water solvent composition at hydrogenation of 2Ch4NA on skeleton nickel: 1 –  $T = 338\text{ K}$ ; 2 –  $274\text{ K}$ ; 3 – with addition of 1%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $T = 274\text{ K}$ ,  $m_{\text{kt}} = 1\text{ g}$ ,  $V_{\text{liq.phase.}} = 100\text{ cm}^3$ ;  $c_{\text{R}}^0 = 5.7 \pm 0.3\text{ mmol}$

При замене никелевого катализатора на нанесенные палладиевые катализаторы, в частности, на Pd/C и Pd/BaSO<sub>4</sub>, в ходе гидрогенизации 2Х4НА образование 2ХФДА не зафиксировано. Вероятно, при гидрогенизации 2Х4НА на нанесенных палладиевых катализаторах дегалогенирование 2ХФДА происходит по мере его образования без десорбции в объем раствора. Примеры спектров проб гидрогенизата, отвечающих превращению 2Х4НА на нанесенных палладиевых катализаторах, приведены на рис. 2.

Характерно, что количество поглощенного в ходе реакции водорода только на  $20 \div 25\%$  превышает теоретически необходимое для образования 2Х4НА. При насыщении используемых палладиевых катализаторов водородом перед проведением реакции на грамм катализатора поглощалось до  $70 \div 75\text{ см}^3$  водорода, в отличие от скелетного никеля, на насыщение поверхности которого требовалось не более  $20\text{ см}^3$ . Таким образом, можно полагать, что при использовании нанесенных палладиевых катализаторов степень дегалогенирования в значительной степени определяется водородом, растворенным в объеме катализатора и мигрирующего к внешней поверхности катализатора по мере превращения исходного 2Х4НА и образующегося 2ХФДА.

Следует отметить и тот факт, что наблюдаемые скорости реакции при гидрогенизации 2Х4НА на палладиевых катализаторах в среднем были в  $2 \div 2,5$  раза выше по сравнению со скелетным никелем. Об этом свидетельствует наклон линейных участков кинетических кривых, приведенных на рис. 1, к оси абсцисс. Можно полагать, что адсорбционная емкость палладиевых катализаторов по отношению к образующемуся амину значительно выше, так как в объеме раствора по завершении реакции количество 1,4-ФДА не превышает 10% от первоначально введенного 2Х4НА.

Проведенные исследования показали, что использование скелетного никеля для получения 2ХФДА возможно в отличие от нанесенных палладиевых катализаторов. Степень дегалогенирования и выход 2ХФДА при гидрогенизации 2Х4НА на скелетном никеле в достаточно широких пределах можно регулировать варьированием состава растворителя при одновременном изменении температуры проведения процесса.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Cordier G., Kosak R., Johnson A. // New York: CRC Press. 1994. 608 p. ISBN 0824791401.
2. Cheng, J., Hong Y., Zhi C. // J.of Zhejiang Univ.SCI. 2006. V. 6. N 5. P. 378-381.
3. Kratky V., Kralik M., Kaszonyi A., Stolicova M., Zalibera L., Mearova M., Hronec M. // Collect. Czech. Chem. Commun. 2003. Vol.68. P.1819-1831.
4. Лопаткин Е.В., Лефедова О.В., Комаров А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 5. С. 35-38; Lopatkin E.V., Lefedova O.V., Komarov A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 5. P. 35-38 (in Russian).
5. Лопаткин Е.В., Лефедова О.В., Комаров А.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 85-88; Lopatkin E.V., Lefedova O.V., Komarov A.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2009. V. 52. N 4. P. 85-88 (in Russian).



6. Барбов А.В., Улитин М.В., Панкратьев Ю.Д. // Журн. физ. химии. 1995. Т. 59. № 5. С. 915-919;  
 Barbov A.V., Ulitin M.V., Pankratiev U.D. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1995. V. 59. N 5. P. 915-919 (in Russian).
7. Улитин М.В., Барбов А.В., Гостикин В.П. // Журн. физ. химии. 1993. Т. 66. № 3. С. 497-501;  
 Ulitin M.V., Barbov A.V., Gostikin V.P. // Zhurn. Fizich. Khimii. 1993. V. 66. N 3. P. 915-919.
8. Барбов А.В., Филиппов Д.В., Меркин А.А., Прозоров Д.А. // Журн. физ. хим. 2014. Т. 88. № 6. С. 1026-1031;  
 Barbov V.A., Filippov D.V., Merkin A.A., Prozorov D.A. // Zhurn. Fizich. Khimii. 2014. V.88. N 6. P. 1026-1031 (in Russian).

НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов

УДК 66.08

**Ю.М. Артемкина, Л.В. Коваленко, Е.Н. Короткова, А.Г. Поливанова, В.В. Щербаков**  
**ОСОБЕННОСТИ ПОГЛОЩЕНИЯ МИКРОВОЛНОВОЙ ЭНЕРГИИ НЕКОТОРЫМИ**  
**ПОЛЯРНЫМИ РАСТВОРИТЕЛЯМИ НА ЧАСТОТЕ 2455 МГц**

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

*Проведен анализ высокочастотной (ВЧ) электропроводности (ЭП) ацетона, воды, диметилсульфоксида (ДМСО), метанола, этанола и пропанола-1 при температуре 298,15 К. Показано, что предельная ВЧ ЭП максимальна у ацетона и воды и минимальна у спиртов. ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц максимальна у метанола и минимальна у ацетона. Определена скорость поглощения микроволновой энергии полярными растворителями. Показано, что скорость ВЧ нагревания увеличивается прямо пропорционально ВЧ ЭП полярного растворителя.*

**Ключевые слова:** высокочастотная электропроводность, высокочастотный нагрев, ацетон, вода, диметилсульфоксид, метанол, этанол, пропанол-1

Микроволновое облучение реакционных смесей позволяет существенно повысить эффективность и интенсивность протекающих в жидкой и твердой фазах химических реакций [1,2]. Достоинством применения микроволнового облучения в химической технологии является равномерное поглощение высокочастотной (ВЧ) энергии по всему объему реакционной смеси. При этом, варьируя параметры ВЧ облучения, можно избирательно воздействовать на различные компоненты смеси.

Для эффективного использования микроволновой энергии в химической технологии необходимо определить оптимальные условия поглощения этой энергии реакционной смесью. В работах [3,4] нами была проанализирована ВЧ электропроводность некоторых водных растворов электролитов [3] и неэлектролитов [4]. В этих работах было показано, что скорость ВЧ нагревания водных растворов на частоте 2455 МГц тем выше,

чем больше ВЧ ЭП этих растворов на данной частоте. В настоящей работе анализируется ВЧ ЭП ацетона, воды, диметилсульфоксида (ДМСО), метанола, этанола и пропанола-1 и сопоставляются скорости ВЧ нагревания этих полярных растворителей на частоте 2455 МГц.

**ВЫСОКОЧАСТОТНАЯ ПРОВОДИМОСТЬ**  
**ПОЛЯРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ**

Поглощаемая веществом микроволновая энергия прямо пропорциональна величине его ВЧ удельной ЭП  $\kappa$ . При этом, мощность  $P$  связана с напряженностью ВЧ электромагнитного поля  $E$  соотношением [5]:

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

Таким образом, чем больше ВЧ ЭП вещества  $\kappa$ , тем интенсивнее это вещество должно поглощать энергию ВЧ поля. Рассмотрим зависимость ВЧ проводимости полярных растворителей от частоты электромагнитного поля.

В области дипольной диэлектрической релаксации зависимость ВЧ ЭП  $\kappa$  полярного растворителя от круговой частоты  $\omega$  и времени дипольной диэлектрической релаксации  $\tau$  описывается выражением [6]:

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

В уравнении (2)  $\kappa_{\infty}$  – предельная ВЧ ЭП полярного растворителя, которая определяется отношением статической диэлектрической проницаемости (ДП)  $\epsilon_s$  к времени дипольной диэлектрической релаксации  $\tau$  полярного растворителя [7]:

$$\kappa_{\infty} = (\epsilon_s \epsilon_0) / \tau \quad (3)$$

При повышении частоты электромагнитного поля в дипольной релаксационной области происходит увеличение ВЧ ЭП  $\kappa$ , которая при условии  $\omega\tau \gg 1$  достигает своего предельного максимального значения, равного  $\kappa_{\infty}$  [8].

Для сопоставления скорости поглощения исследуемыми растворителями энергии ВЧ излучения необходимо проанализировать ВЧ ЭП этих растворителей. В таблице приведены значения времени диэлектрической релаксации  $\tau$  при температуре 298,15 К, а также рассчитанные по уравнениям (3) и (2) величины предельной ВЧ ЭП  $\kappa_{\infty}$  и активной ВЧ проводимости  $\kappa$  на частоте 2455 МГц ацетона, воды, ДМСО, метанола, этанола и пропанола-1. Необходимые для расчета  $\kappa_{\infty}$  и  $\kappa$  значения  $\epsilon_s$  и  $\tau$  полярных растворителей взяты из литературы [9-12].

**Таблица**

**Время диэлектрической релаксации  $\tau$  (пс), предельная ВЧ ЭП  $\kappa_{\infty}$  (См/м) и ВЧ ЭП  $\kappa$  (См/м) на частоте 2455 МГц полярных растворителей**

**Table. The time of dielectric relaxation  $\tau$  (ps), limit high-frequency conductivity  $\kappa_{\infty}$  (Cm/m) and high-frequency conductivity  $\kappa$  (Cm/m) at frequency of 2455 MHz of polar solvents**

Растворитель	$\tau$ , пс	$\kappa_{\infty}$ , См/м	$\kappa$ , См/м
Ацетон	3.2	57.3	0.12
Вода	8.25	84.0	1.35
ДМСО	19.4	21.5	1.74
Метанол	49.6	5.84	2.15
Этанол	162	1.34	1.15
Пропанол-1	275	0.65	0.62

Полярные растворители расположены в таблице в порядке увеличения времени дипольной диэлектрической релаксации. Несмотря на то, что время дипольной релаксации  $\tau$  увеличивается (более чем в 2.5 раза) при переходе от ацетона к воде, предельная ВЧ ЭП ацетона меньше величины  $\kappa_{\infty}$  воды. Этот факт обусловлен тем, что статическая ДП ацетона в 3,8 раза ниже значения  $\epsilon_s$  воды [9].

Как следует из представленных в таблице данных, предельная ВЧ ЭП максимальна у ацетона и воды и минимальна у спиртов. ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц максимальна у метанола и минимальна у ацетона. Уменьшение предельной ВЧ ЭП при переходе от воды к пропанолу-1 вызвано возрастанием времени дипольной диэлектрической релаксации и уменьшением статической ДП полярного растворителя.

Из приведенных в таблице данных также следует, что при переходе от ацетона к пропанолу-1 ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц изменяется не монотонно. При увеличении времени релаксации растворителя ВЧ ЭП проходит через максимум. Максимальная ВЧ проводимость на этой частоте наблюдается для метанола. Для этого растворителя частота электромагнитного поля ближе всего к частоте, отвечающей максимуму коэффициента диэлектрических потерь, который наблюдается при условии  $\omega\tau=1$  или  $\omega=1/\tau$  [9].

Согласно уравнению (1) поглощение ВЧ электромагнитной энергии должно увеличиваться с ростом ВЧ ЭП полярного растворителя. Для проверки этого положения в настоящей работе на частоте 2455 МГц были проведены исследования скорости ВЧ нагревания ацетона, воды, ДМСО, метанола, этанола и пропанола-1.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроволновое нагревание полярных растворителей на частоте 2455 МГц изучалось с использованием микроволновой системы Discover Bench Mate [3,4]. ВЧ нагревание проводилось в специальном сосуде-пробирке с магнитной мешалкой. Объем исследуемого раствора составлял 5,0 мл, мощность микроволновой системы равнялась 10 Вт. Показания температуры фиксировались через каждые 10 с. Время ВЧ нагревания составляло 80 с. Температура жидкости контролировалась бесконтактным инфракрасным датчиком. Для определения скорости ВЧ нагревания исследуемых полярных растворителей анализировались графики зависимостей температуры  $T$  от времени  $\tau$ :

$$T = T_0 + V\tau. \quad (4)$$

Для проверки воспроизводимости кривых  $T=f(\tau)$  эксперимент для каждого растворителя повторяли не менее трех раз. Относительная ошибка определения скорости ВЧ нагревания не превышала 3%. На рис. 1 приведены кривые ВЧ нагревания исследуемых полярных растворителей.

Как видно из представленных на рис. 1 кривых, температура раствора увеличивается прямо пропорционально времени ВЧ-облучения. При этом выше всех располагаются кривые ВЧ нагревания ДМСО и метанола (кривые 3 и 4), ВЧ

ЭП которых 1.74 и 2.15 См/м, таблица. Медленнее всего повышается температура при ВЧ облучении ацетона (кривая 1), который характеризуется наименьшей среди рассматриваемых растворителей ВЧ ЭП (0.12 См/м).

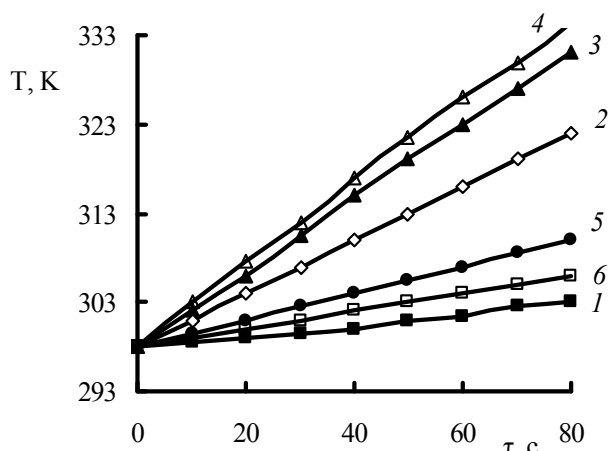


Рис. 1. Кривые высокочастотного нагрева ацетона (1), воды (2), ДМСО (3), метанола (4), этанола (5) и пропанола-1 (6)  
Fig. 1. Curves of high-frequency heating of acetone (1), water (2), DMSO (3), methanol (4), ethanol (5) and propanol-1 (6)

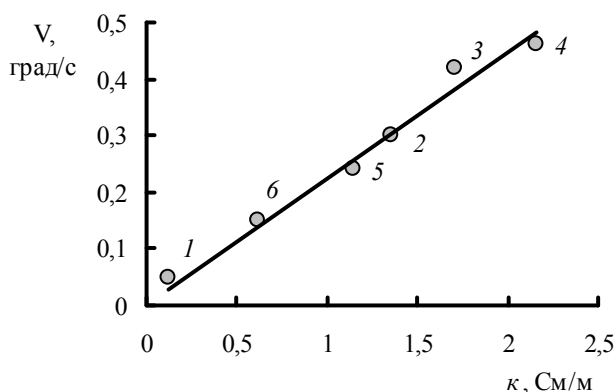


Рис. 2. Зависимость скорости ВЧ-нагрева ацетона (1), воды (2), ДМСО (3), метанола (4), этанола (5) и пропанола-1 (6) от ВЧ ЭП полярного растворителя  
Fig. 2. The dependence of rate of high-frequency heating of acetone (1), water (2), DMSO (3), methanol (4), ethanol (5) and a propanol-1 (6) on high-frequency electric conductivity of polar solvent

Зависимость скорости ВЧ нагрева исследуемых растворителей от их ВЧ ЭП приведена на рис. 2. Повышение ВЧ ЭП полярного растворителя приводит к увеличению скорости его микроволнового нагрева. При этом скорость микроволнового нагрева  $V$  возрастает прямо пропорционально величине ВЧ проводимости  $\kappa$  на частоте 2455 МГц.

#### ВЫВОДЫ

1. В результате анализа высокочастотной (ВЧ) электропроводности (ЭП) ацетона, воды, диметилсульфоксида (ДМСО), метанола, этанола и

пропанола-1 показано, что предельная ВЧ ЭП растворителя  $\kappa_{\infty}$  уменьшается с понижением его статической диэлектрической проницаемости (ДП) и увеличением времени дипольной диэлектрической релаксации. ВЧ ЭП на частоте 2455 МГц  $\kappa$  изменяется не монотонно при возрастании времени диэлектрической релаксации. ВЧ ЭП  $\kappa$  на этой частоте максимальна для метанола, время дипольной релаксации  $\tau$  которого близко к обратной величине круговой частоты ( $1/\omega$ ).

2. На частоте 2455 МГц определена скорость поглощения микроволновой энергии исследуемыми полярными растворителями. Установлено, что минимальная скорость ВЧ нагрева наблюдается для ацетона, а максимальная – для метанола. Эти растворители характеризуются наименьшей (ацетон) и наибольшей (метанол) ВЧ проводимостью на частоте 2455 МГц.

3. Показано, что с увеличением ВЧ ЭП полярного растворителя прямо пропорционально возрастает скорость ВЧ нагрева исследованных полярных растворителей.

Исследования проведены за счет гранта Российского научного фонда (проект № 14-29-00194) и при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках проектной части государственного задания в сфере научной деятельности № 10.2093.2014/К.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Бердоносков С.С., Бердонослова Д.Г., Знаменская И.В. // Хим. технология. 2000. № 3. С. 2–8;  
Berdonosov S.S., Berdonosova D.G., Znamenskaya I.V. // Khim. tekhnol. 2000. N 3. P. 2-8 (in Russian).
2. Бокун В.Ч., Тарасенко В.А., Басс Ю.П., Пономарев А.С. // Хим. физика. 2002. Т. 21. С. 83–90;  
Bokun V.Ch., Tarasenko V.A., Bass Yu.P., Ponomarev A.S. // Khim. Fiz. 2002. V. 21. P. 83-90 (in Russian).
3. Артемкина Ю.М., Ермаков В.И., Коваленко Л.В., Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Щербakov В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 6. С. 86–89;  
Artemkina Yu.M., Ermakov V.I., Kovalenko L.V., Korotkova E.N., Polivanova A.G., Shcherbakov V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 6. C. 86-89 (in Russian).
4. Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Коваленко Л.В., Артемкина Ю.М., Щербakov В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2014. Т. 57. Вып. 7. С. 66–69;  
Korotkova E.N., Polivanova A.G., Kovalenko L.V., Artemkina Yu.M., Shcherbakov V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Tekhnol. 2014. V. 57. N 7. C. 66-69 (in Russian).
5. Негушил А.В., Жуховицкий Б.Я., Кудин В.Н., Парини Е.П. Высоочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников. М.-Л.: Госэнергоиздат. 1959. 480 с.;  
Netushil A.V., Zhukhovitski B.Ya., Kudin V.N., Parini E.P. High-frequency heating of dielectrics and semiconductors. M.-L.: Gosenergoizdat. 1959. 480 p. (in Russian).

6. **Щербаков В.В.** // Электрохимия. 1994. Т. 30. № 11. С. 1367–1373;  
**Shcherbakov V.V.** // Russ. J. Electrochem. 1994. V. 30. N 11. P. 1249–1255.
7. **Щербаков В.В.** // Электрохимия. 1998. Т. 34. № 11. С. 1349–1353;  
**Shcherbakov V.V.** // Russ. J. Electrochem. 1998. V. 34. N 11. P. 1217–1222.
8. **Щербаков В.В., Артемкина Ю.М.** // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 6. С. 1058–1061;  
**Shcherbakov V.V., Artemkina Yu.M.** // Russ. J. Phys. Chem. 2013. V. 87. N 6. P. 1048–1051.
9. **Ахадов Я.Ю.** Диэлектрические параметры чистых жидкостей. М.: Издательство МАИ. 1999. 856 с.;  
**Akhadov Ya.Yu.** Dielectric parameters of the pure liquids. M.: Publishing house MAI. 1999. 856 p. (in Russian).
10. **Hoshina T., Tsichihashi N., Ibuki K., Ueno M.** // J. Chem. Phys. 2004. V. 120. P. 4355–4365.
11. **Takahata K., Hoshina T., Tsichihashi N., Ibuki K., Ueno M.** // J. Chem. Phys. 2010. V. 132. P. 114501.
12. **Lone B., Madhurima V.** // J. Mol. Model. 2011. V. 17. P. 709–719.

Кафедра общей и неорганической химии

УДК 544.344.015.32

**Е.Ю. Мощенская, В.В. Слепушкин, Ю.В. Рублинецкая, Б.И. Кашкаров**

## СПОСОБ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ СИСТЕМ СПЛАВОВ

(Самарский государственный технический университет)  
e-mail: lmos@rambler.ru, physchem@samgtu.ru

*На примере гетерогенных сплавов Cr-Li и Al-Ge рассмотрен способ построения фазовых диаграмм «состав-температура» двухкомпонентных эвтектических систем. Предложены уравнения для описания кривых ликвидуса двухкомпонентных эвтектических систем, нахождения состава и температуры эвтектики. Целью данного исследования является моделирование диаграмм состояния двухкомпонентных эвтектических систем сплавов посредством проведения теоретических расчетов.*

**Ключевые слова:** фазовые диаграммы, двухкомпонентные эвтектические металлические системы сплавов, способы расчета кривой ликвидуса

Существуют различные методы прогнозирования фазовых диаграмм двухкомпонентных систем – с помощью математических моделей, компьютерных программ с базами данных, а также методы, основанные на расчетах с термодинамическими параметрами. Каждый из методов имеет свои недостатки, включая дополнительные исследования для получения необходимых для прогноза термодинамических характеристик, высокую стоимость программных продуктов, слишком сложные математические модели с большим числом параметров.

Для расчета кривых ликвидуса двухкомпонентных систем, прогнозирования температуры и состава эвтектики в классическом физико-химическом анализе возможно использование уравнения Шредера – Ле-Шателье [1]:

$$\ln x_i = \frac{\Delta H_{пл,i}(T_e - T_{пл,i})}{R \cdot T_e \cdot T_{пл,i}}, \quad i = \overline{1,2}, \quad (1)$$

или Кордеса [1]:

$$\frac{(T_2 - T_e)/T_2}{(T_1 - T_e)/T_1} = \frac{x_1}{x_2}, \quad (2)$$

где  $x_i$  – мольная доля  $i$ -го вещества в смеси;  $\Delta H_{пл,i}$  – энтальпия плавления чистого  $i$ -го вещества;  $T_{пл,i}$  – температура плавления чистого  $i$ -го вещества;  $T_e$  – температура эвтектики,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T_1$  и  $T_2$  – температуры плавления чистых компонентов (1 и 2-го соответственно).

Поскольку имеются данные о том, что большое количество расплавов различных двойных систем эвтектического типа – металлических, солевых, силикатных, алюминатных, – в широких интервалах концентраций подчиняются закону

Рауля и, следовательно, обладают свойствами идеальных растворов [2], уравнения (1) и (2) были взяты для сравнительного расчета.

С другой стороны, при моделировании фазовых диаграмм «состав-ток» в локальном электрохимическом анализе [2-4], нами предложено новое уравнение концентрационной кривой, которое описывает практически любую форму указанной зависимости. Логично было предположить, что зависимость температуры ликвидуса от состава сплава будет описываться подобным соотношением:

$$T_l = \frac{T_i}{1 + \frac{C_j}{C_i} \cdot (a \cdot C_i + b)}, \quad (3)$$

где  $T_l$  – температура ликвидуса;  $T_i$  – температура плавления чистого компонента;  $C_j$ ,  $C_i$  – содержание компонентов в сплаве;  $a$  и  $b$  – эмпирические постоянные.

Это выражение было использовано нами для нахождения температуры и состава эвтектики.

Следует отметить, что уравнение (3) предполагает изменение концентрации  $i$ -го компонента в пределах от 0 до 100 % мол. В действительности кривая ликвидуса расположена в более узком интервале содержаний от  $C_e$  до 100 % мол., где  $C_e$  – состав эвтектики. Поэтому фазовое поле, лежащее между линией ликвидуса и солидуса, необходимо принять за 100%. Тогда выражение (3), после достаточного простых преобразований имеет вид:

$$T_l = T_e + \frac{T_i - T_e}{1 + \frac{100 - C_i}{C_i - C_e} \cdot \left( a \cdot 100 \cdot \frac{C_i - C_e}{100 - C_e} + b \right)} \quad (4)$$

Это уравнение было использовано нами для построения кривой ликвидуса.

Фазовая диаграмма «состав-температура» двухкомпонентного гетерогенного сплава может быть представлена как зависимость температуры ликвидуса от состава сплава, соответственно для каждой ветви ликвидуса:

для сплавов Cr-Lu, для Cr:

$$T_l = \frac{T_{Cr}}{1 + \frac{C_{Lu}}{C_{Cr}} \cdot (a_{Cr-Lu} \cdot C_{Cr} + b_{Cr-Lu})} \quad (5)$$

и для Lu:

$$T_l = \frac{T_{Lu}}{1 + \frac{C_{Cr}}{C_{Lu}} \cdot (a_{Lu}^{Cr-Lu} \cdot C_{Lu} + b_{Lu}^{Cr-Lu})} \quad (6)$$

для сплавов Al-Ge, для Al:

$$T_l = \frac{T_{Al}}{1 + \frac{C_{Ge}}{C_{Al}} \cdot (a_{Al}^{Al-Ge} \cdot C_{Al} + b_{Al}^{Al-Ge})} \quad (7)$$

и для Ge:

$$T_l = \frac{T_{Ge}}{1 + \frac{C_{Al}}{C_{Ge}} \cdot (a_{Ge}^{Al-Ge} \cdot C_{Ge} + b_{Ge}^{Al-Ge})} \quad (8)$$

где  $T_l$  – температура ликвидуса, °C;  $C_{Cr}$ ,  $C_{Lu}$ ,  $C_{Al}$ ,  $C_{Ge}$  – содержание компонентов в сплаве (% мол.);  $T_i$  – температура плавления  $i$ -го компонента, °C;  $a_{Me_i-Me_j}^{Me_i-Me_j}$  ( $\hat{a}$ ) и  $b_{Me_i-Me_j}^{Me_i-Me_j}$  ( $\hat{b}$ ),  $k = \overline{i, j}$  – эмпирические постоянные для двухкомпонентных сплавов  $Me_i-Me_j$ .

Пересечение этих линий соответствует температуре и составу эвтектики. Решая систему двух уравнений (5)-(6) и (7)-(8), наложив дополнительное условие: сумма концентраций в сплаве всегда равна 100%:  $C_{Me_i} + C_{Me_j} = 100, i \neq j; i, j = \overline{1, 2}$ , можно определить состав и температуру эвтектики.

Параметры распределения  $a$  и  $b$  найдены методом математического моделирования. Соответствующий алгоритм для их определения представлен в работах [2,4].

Для расчета кривой ликвидуса уравнение несколько усложняется:

для сплавов Cr-Lu, для Cr:

$$T_l = T_e + \frac{T_{Cr} - T_e}{1 + \frac{100 - C_{Cr}}{C_{Cr} - C_{e_{Cr}}} \cdot \left( \hat{a}_{Cr-Lu}^{Cr-Lu} \cdot 100 \cdot \frac{C_{Cr} - C_{e_{Cr}}}{100 - C_{e_{Cr}}} + \hat{b}_{Cr-Lu}^{Cr-Lu} \right)} \quad (9)$$

и для Lu:

$$T_l = T_e + \frac{T_{Lu} - T_e}{1 + \frac{100 - C_{Lu}}{C_{Lu} - C_{e_{Lu}}} \cdot \left( \hat{a}_{Lu}^{Cr-Lu} \cdot 100 \cdot \frac{C_{Lu} - C_{e_{Lu}}}{100 - C_{e_{Lu}}} + \hat{b}_{Lu}^{Cr-Lu} \right)} \quad (10)$$

для сплавов Al-Ge, для Al:

$$T_l = T_e + \frac{T_{Al} - T_e}{1 + \frac{100 - C_{Al}}{C_{Al} - C_{e_{Al}}} \cdot \left( \hat{a}_{Al}^{Al-Ge} \cdot 100 \cdot \frac{C_{Al} - C_{e_{Al}}}{100 - C_{e_{Al}}} + \hat{b}_{Al}^{Al-Ge} \right)} \quad (11)$$

и для Ge:

$$T_l = T_e + \frac{T_{Ge} - T_e}{1 + \frac{100 - C_{Ge}}{C_{Ge} - C_{e_{Ge}}} \cdot \left( \hat{a}_{Ge}^{Al-Ge} \cdot 100 \cdot \frac{C_{Ge} - C_{e_{Ge}}}{100 - C_{e_{Ge}}} + \hat{b}_{Ge}^{Al-Ge} \right)} \quad (12)$$

где  $C_{Me_i}$  – состав  $i$ -го компонента в сплаве  $Me_i-Me_j$ , % мол.;  $C_e$  – состав эвтектики, вычисленный по уравнениям (5)-(8), % мол.; коэффициенты  $\hat{a}_{Me_i-Me_j}^{Me_i-Me_j}$  ( $\hat{a}$ ) и  $\hat{b}_{Me_i-Me_j}^{Me_i-Me_j}$  ( $\hat{b}$ ),  $k = \overline{i, j}$  – новые эмпирические постоянные для двухкомпонентных сплавов  $Me_i-Me_j$ , найденные с учетом пересчета концентраций.

Был проведен вычислительный эксперимент определения параметров  $a$  и  $b$  в зависимости от выбора экспериментальных точек для каждой из ветвей ликвидуса, кроме того, была определена относительная погрешность по температуре. Что-

Таблица 2

Расчет точек кривой ликвидуса двухкомпонентных металлических систем сплавов Cr-Lu ( $a_{Cr}^{Cr-Lu} = 0.0010$ ;  $b_{Cr}^{Cr-Lu} = 0.1837$ ;  $a_{Lu}^{Cr-Lu} = -0.0094$ ;  $b_{Lu}^{Cr-Lu} = 1.3806$ ;  $\hat{a}_{Cr}^{Cr-Lu} = 0.0004$ ;  $\hat{b}_{Cr}^{Cr-Lu} = 0.5365$ ;  $\hat{a}_{Lu}^{Cr-Lu} = -0.0006$ ;  $\hat{b}_{Lu}^{Cr-Lu} = 0.6658$ )

Table 2. The calculation of points of liquidus curve of two-component metal alloy systems Cr-Lu

% мол. Lu	$T_l, ^\circ\text{C}$		Относит. погрешн., %
	Справочные данные [6]	Расчет по уравнению (1)	
0	1863	1863,00	0,00
10	1810	1485,24	17,94
20	1750	1194,99	31,71
30	1680	963,56	42,65
% мол. Lu	$T_l, ^\circ\text{C}$		Относит. погрешн., %
	Расчет по уравнениям		
	(5)	(6)	
40	1600	885,92	44,63
50	1510	1011,48	33,01
60	1390	1136,23	18,26
69,5	1250	1255,93	0,47
70	1270	1262,29	0,61
75	1364	1326,32	2,76
80	1440	1391,25	3,39
85	1517	1457,23	3,94
90	1570	1524,42	2,9
95	1617	1592,96	1,49
100	1663	1663,00	0,00
Средняя ошибка аппроксимации, $A$			13,58
% мол. Lu	$T_l, ^\circ\text{C}$		Относит. погрешн., %
	Расчет по уравнениям		
	(5)	(6)	
0	1863,00	–	0,00
10	1808,02	–	0,11
20	1747,78	–	0,13
30	1680,3	–	0,02
40	1602,63	–	0,16
50	1510,09	–	0,01
60	1394,93	–	0,35
69,5	1251,94	1260,64	0,16/0,85
70	–	1269,77	0,02
75	–	1357,33	0,49
80	–	1437,15	0,2
85	–	1508,2	0,58
90	–	1569,76	0,02
95	–	1621,39	0,27
100	–	1663,00	0,00
Средняя ошибка аппроксимации, $A$			0,12/0,30
мол. Lu	$T_l, ^\circ\text{C}$		Относит. погрешн., %
	Расчет по уравнениям		
	(9)	(10)	
0	1863,00	–	0,00
10	1809,69	–	0,02
20	1749,77	–	0,01
30	1681,31	–	0,08
40	1601,61	–	0,1

бы иметь общее суждение о качестве модели из относительных отклонений по каждому наблюдению была определена средняя ошибка аппроксимации:

$$A = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \left| \frac{y_i - \hat{y}_i}{y_i} \right| \cdot 100, \%$$

при  $A$  до 5%, можно говорить о хорошем качестве модели. Выбирались по пять наборов из трех или четырех координат ( $C_i, T_i$ ) для каждого компонента в бинарной системе. Средние результаты параметров для сплавов Cr-Lu, для Cr:  $a=-0,0097$ ;  $b=1,3921$ ;  $\Delta T=1,26$ ;  $A=0,37$ ; для Lu:  $a=0,0007$ ;  $b=0,2054$ ;  $\Delta T=1,77$ ;  $A=0,44$ ; для сплавов Al-Ge, для Al:  $a=-0,0039$ ;  $b=1,4847$ ;  $\Delta T=1,92$ ;  $A=0,36$ ; для Ge:  $a=-0,0010$ ;  $b=0,5142$ ;  $\Delta T=6,12$ ;  $A=1,46$  (данные для расчета были взяты из [5, 6]).

В табл. 1 представлены состав и температура эвтектики двухкомпонентных металлических систем сплавов Cr-Lu и Al-Ge, которые были найдены по уравнениям Шредера-Ле-Шателье (1), по уравнению Кордеса (2), а также по предложенным уравнениям (5)-(8). Очевидно, что предложенный нами способ расчета дает наилучшие результаты.

Таблица 1

Состав и температура эвтектики двухкомпонентных металлических систем сплавов Cr-Lu ( $a_{Cr}^{Cr-Lu} = -0.0094$ ;  $b_{Cr}^{Cr-Lu} = 1.3806$ ;  $a_{Lu}^{Cr-Lu} = 0.001$ ;  $b_{Lu}^{Cr-Lu} = 1.3806$ ) и Al-Ge ( $a_{Al}^{Al-Ge} = -0.0056$ ;  $b_{Al}^{Al-Ge} = 1.6338$ ;  $a_{Ge}^{Al-Ge} = -0.0016$ ;  $b_{Ge}^{Al-Ge} = 0.5398$ )

Table 1. The composition and temperature of eutectic of two-component metal alloy systems Cr-Lu and Al-Ge

Использованные уравнения и экспериментальные данные	Двойная система			
	Cr-Lu		Al-Ge	
	% мол. Cr	$T_e, ^\circ\text{C}$	% мол. Al	$T_e, ^\circ\text{C}$
Расчет по ур-ю (1)*	46,80	1051,3	82,70	547,1
Погрешность, абс. по составу, относит. по температуре	16,30	15,90	13,00	29,03
Расчет по ур-ю (2)	45,50	1050,2	51,67	548,5
Погрешность, абс. по составу, относит. по температуре	15,00	15,98	18,03	29,36
Расчет по ур-ям (5)-(8)	30,74	1256,1	70,35	433,5
Погрешность, абс. по составу, относит. по температуре	0,24	0,49	0,65	2,24
Эксперим. данные [5,6]	30,50	1250,0	69,70	424,0

Примечание: \*Данные для расчета по уравнениям Шредера-Ле-Шателье взяты из [7]

Notes: \* Data for the calculation on equations of Schroeder-Le Chatelier were taken from [7]

Построение кривой ликвидуса можно осуществить по уравнениям (5)-(6) или (9)-(10) двухкомпонентной металлической системы Cr-Lu (рис. 1), с использованием результатов, представленных в табл. 2.

50	1506,71	—	0,22
60	1390,64	—	0,05
69,5	1256,1	1256,1	0,49/0,49
70	—	1270,67	0,05
75	—	1361,76	0,16
80	—	1440,99	0,07
85	—	1509,59	0,49
90	—	1568,74	0,08
95	—	1619,54	0,16
100	—	1663,00	0,00
Средняя ошибка аппроксимации, $A$			0,12/0,19

В этом случае можно построить всю фазовую диаграмму «состав-температура» (рис.1).

Ввиду ограничений по объему статьи, данные расчета точек кривой ликвидуса по уравнениям (7)-(8) или (11)-(12) двухкомпонентных металлических систем сплавов Al-Ge ( $a^{Al-Ge}_{Al} = -0,0056$ ;  $b^{Al-Ge}_{Al} = 1,6338$ ;  $a^{Al-Ge}_{Ge} = -0,0016$ ;  $b^{Al-Ge}_{Ge} = 0,5398$ ;  $\hat{a}_{Al}^{Al-Ge} = -0,0005$ ;  $\hat{b}_{Al}^{Al-Ge} = 1,0161$ ;  $\hat{a}_{Ge}^{Al-Ge} = 0,0005$ ;  $\hat{b}_{Ge}^{Al-Ge} = 0,4917$ ) не приводятся. Результаты расчетов показаны на рис. 2, средняя ошибка аппроксимации по уравнению (1) – 14,23; (7) – 1,26; (8) – 0,42; (11) – 0,61; (12) – 0,33.

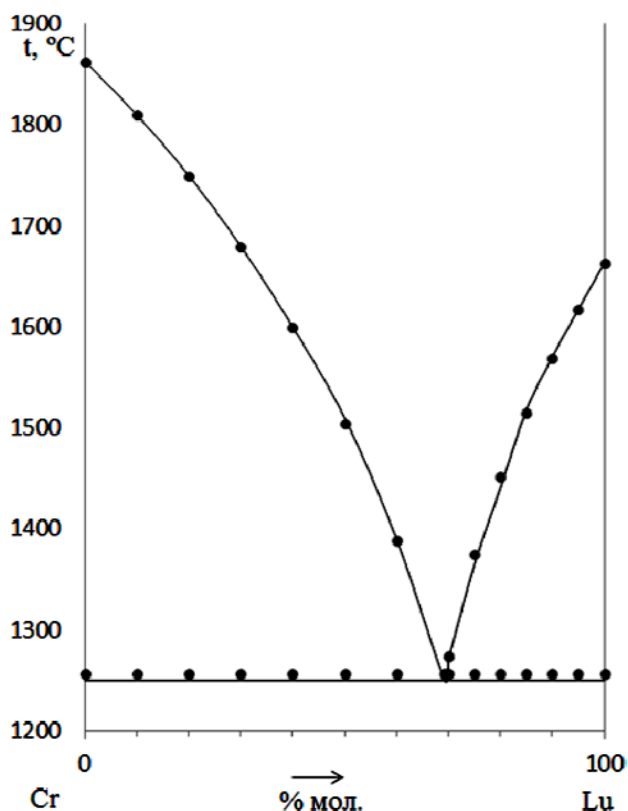


Рис. 1. Ликвидус двухкомпонентной системы Cr-Lu; (—) – экспериментальные данные [6]; (●) – расчет по уравнениям (9)-(10)

Fig. 1. The liquidus of Cr-Lu binary system; (—) – experimental data [5]; (●) – calculation on the equations (9)-(10)

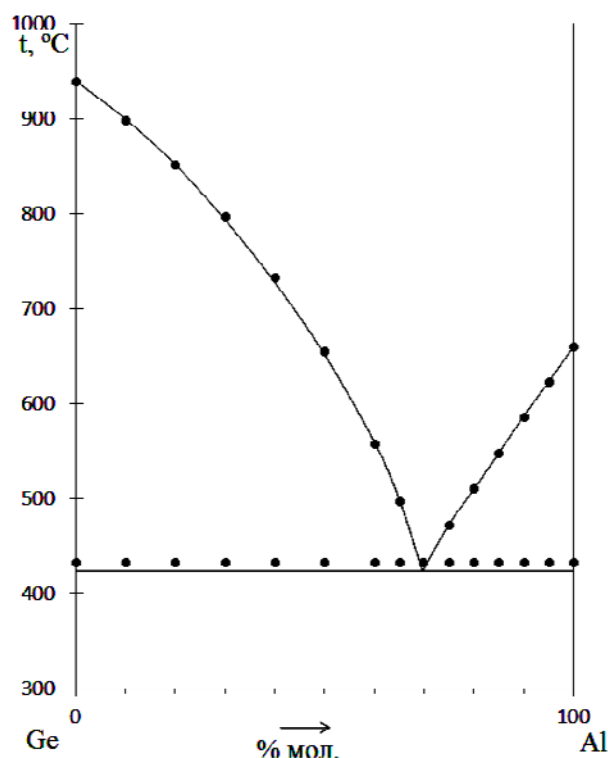


Рис. 2. Ликвидус двухкомпонентной системы Al-Ge; (—) – экспериментальные данные [5]; (●) – расчет по уравнениям (11)-(12)

Fig. 2. The liquidus of Al-Ge binary system; (—) – experimental data [5]; (●) – calculation on the equations (11)-(12)

## ВЫВОДЫ

Предложен новый способ построения фазовых диаграмм «состав-температура» двухкомпонентных эвтектических сплавов. Получены новые уравнения для расчета состава и температуры эвтектики, уравнения для построения кривой ликвидуса системы сплавов.

Разработаны алгоритмы математического моделирования фазовых диаграмм, которые могут быть использованы для построения ликвидусов других систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки РФ в рамках базовой части государственного задания СамГТУ в сфере научной деятельности по проекту № 1778.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аносов В.Я., Озерова М.И., Фиалков Ю.Я. Основы физико-химического анализа. М.: Наука. 1976. 504 с.; Anosov V.Ya, Ozerova M.I., Fialkov Yu.Ya. Fundamentals of physico-chemical analysis. M.: Nauka. 1976. 504 p. (in Russian).
2. Кимстач Г.М., Шапов В.А. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 2. С. 24-25; Kimstach G.M., Shchapov V.A. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 2. P. 24-25 (in Russian).
3. Слепушкин В.В., Рублинецкая Ю.В. Локальный электрохимический анализ. М.: Физматлит. 2010. 312 с.;

- Slepshkin V.V., Rublinetskaya Yu.V. Local electrochemical analysis. M: Fizmatlit. 2010. 312 p. (in Russian).
4. Рублинецкая Ю.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2008. Т. 51. Вып. 5. С. 115-118;  
Rublinetskaya Yu.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2008. V. 51. N 5. P. 115-118 (in Russian).
  5. Мощенская Е.Ю., Рублинецкая Ю.В., Слепушкин В.В. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 2. С. 116-119;  
Moshchenskaya E.Yu., Rublinetskaya Yu.V., Slepshkin V.V. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 2. P. 116-119 (in Russian).
  6. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т.1. Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1996. 992 с.;  
State diagrams of binary metallic systems: Handbook in 3 V. V.1 Under total ed. N.P. Lyakishev. M.: Mashinostroenie. 1996. 992 p. (in Russian).
  7. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 т.: Т.2 / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. М.: Машиностроение. 1997. 1024 с.;  
State diagrams of binary metallic systems: Handbook in 3 V. V.2. / Under total. ed. N.P. Lyakishev. M.: Mashinostroenie. 1997. 1024 p. (in Russian).
  8. John A. Dean Lange's. Handbook of Chemistry. Fifteenth Edition. McGRAW-HILL, INC. 1999 ISBN 0-07-016384-7.

Кафедра аналитической и физической химии

УДК 544.4; 517.3; 681.5

С.А. Мазунин, В.Л. Чечулин

## О ПЛОСКОСТНОСТИ СОСТАВОВ НОНВАРИАНТНЫХ И МОНОВАРИАНТНЫХ РАСТВОРОВ, ИХ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ В МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ВОДНО-СОЛЕВЫХ СИСТЕМАХ

(Пермский государственный национальный исследовательский университет)  
e-mail: chechulinvl@mail.ru

*Описано свойство плоскостности составов невариантных и монвариантных растворов в многокомпонентных водно-солевых системах; рассмотрен дополнительный параметр – показатель преломления насыщенных растворов; установлено, что при добавлении дополнительного физического параметра – показателя преломления жидкой фазы – свойство плоскостности сохраняется; это является доказательством преимущественно физического характера взаимодействия частиц растворенного вещества в многократно насыщенных растворах.*

**Ключевые слова:** плоскостность линий монвариантного равновесия, коллигативное свойство, показатель преломления раствора, многокомпонентные водно-солевые системы, физический характер взаимодействия в многократно насыщенных растворах

### ВВЕДЕНИЕ

Свойство плоскостности составов невариантных и монвариантных растворов в многокомпонентных водно-солевых системах было описано ранее [1-10]. В монографии [8] сказано, что "теоретическое объяснение этой закономерности о плоскостности координат насыщенных растворов заключается в вырождении химической составляющей взаимодействия компонентов в многократно насыщенных растворах и превалировании физического взаимодействия в них". Для подтверждения преимущественно физического харак-

тера взаимодействия в многократно насыщенных водно-солевых растворах в этой статье проверено свойство плоскостности с учетом добавления дополнительного физического параметра – показателя преломления насыщенного раствора.

### ИСХОДНЫЕ ДАННЫЕ И МЕРА ПЛОСКОСТНОСТИ

Исходные данные о составах и свойствах водно-солевых систем взяты из справочников по растворимости [11-13], а также из [14-16]. Обработка данных выполнялась методом главных компонент [17].



В качестве примера приведены подробные результаты обработки данных для одной водно-солевой системы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $40^\circ\text{C}$  (табл. 1).

Таблица 1

Данные о растворимости системы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $40^\circ\text{C}$  [17]

Table 1. Data on the solubility of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  system at  $40^\circ\text{C}$  [17]

№	$n_D^{40}$	Состав. насыщенного раствора, % мас.			Донная фаза
		$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	$\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$	$\text{H}_2\text{O}$	
1	1,4437	0	71,72	28,28	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl}$
2	1,4444	3,09	70,16	26,75	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$
3	1,4365	3,68	62,50	33,82	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
4	1,4160	7,32	45,27	47,41	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
5	1,3923	18,55	21,08	60,37	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
6	1,3821	35,73	0	64,27	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$

Таблица 2

Дисперсия координат точек системы  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  при  $40^\circ\text{C}$

Table 2. Dispersion of point coordinates of  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$  system at  $40^\circ\text{C}$

№ комп.	Собств. значения	Процент дисперсии	Накопл. дисперсия
1	3,885000	97,12	97,12
2	0,114242	2,86	99,98
3	0,000758	0,02	100,00
4	0,000000	0,00	100,00

Из табл. 2 видно, что мера неплоскостности линий моновариантного равновесия с добавлением данных о показателе преломления данной системы равна 0,02 %. Данные в пространстве главных компонент представлены на рис. 1.

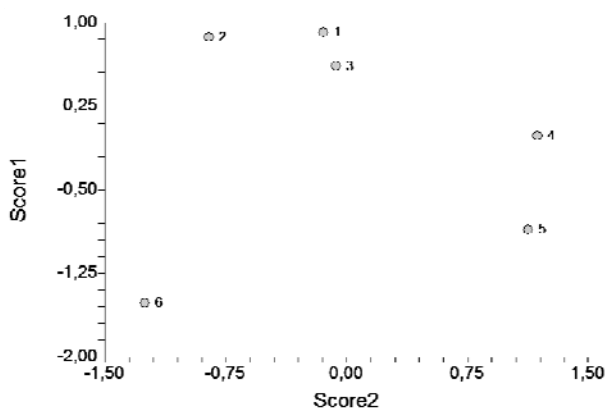


Рис. 1. Представление данных в пространстве первых двух главных компонент; 2 – точка невариантного равновесия (№№ точек по табл. 1)

Fig. 1. Presentation of data in a space of the first two principal components; 2 — the non-variant equilibrium point (№№ points according to Table. 1)

Результаты обработки данных по выборке водно-солевых систем представлены в табл. 3.

Для трехкомпонентных систем, у которых исходные данные лежат в плоскости по определению, увеличение неплоскостности при добавлении дополнительного параметра невелико, – в пределах 1%.

Сохранение свойства плоскостности линий моновариантного равновесия при добавлении к данным физического параметра показателя преломления растворов на линиях моновариантного равновесия подтверждает преимущественно физическое взаимодействие частиц в многократно насыщенных растворах.

Таблица 3

Плоскостность линий моновариантного равновесия с дополнительным параметром показателя преломления раствора

Table 3. Flatness of non-variant equilibrium lines with the additional parameter of solution refractive index

№	Водно-солевая система	Мера неплоскостности, %
1	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при $40^\circ\text{C}$	0,02
2	$\text{NaCl} - (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{H}_2\text{O}$ при $10^\circ\text{C}$	0,02
3	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{Cl} - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при $10^\circ\text{C}$	0,88
4	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2\text{HCO}_3 - \text{NaHCO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ при $10^\circ\text{C}$	0,01

## ВЫВОДЫ

Как видно из приведенных примеров расчетов меры неплоскостности для систем с дополнительным параметром показателя преломления раствора, мера неплоскостности при добавлении этого параметра показателя преломления изменяется незначительно (в пределах 1%), что опытно подтверждает преимущественно физический характер взаимодействия частиц в многократно насыщенных растворах. Это согласуется с тем, что аналогичная закономерность имеет место при добавлении параметра плотности раствора [18].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Мазунин С.А., Чечулин В.Л. // IX Междунар. Курнаковское совещ. по физ.-хим. анализу. Тезисы докл. Пермь. 2010. С. 85; Mazunin S.A., Chechulin V.L. // IX Int. Kurnakov's meeting on physical-chemical analysis. Theses of reports. Perm, 2010. P. 85. (in Russian).
2. Мазунин С.А., Чечулин В.Л. // Вестн. Пермск. ун-та. Серия: Химия. 2013. № 2. С. 104–105; Mazunin S.A., Chechulin V.L. // Vestn. Permskogo un-ta. Seriya: Khimiya. 2013. N 2. P. 104–105. (in Russian).
3. Моисеев М.С., Мазунин С.А., Чечулин В.Л. // Вестн. Пермск. ун-та. Серия: Математика. Механика. Информатика. 2012. Т. 10. № 2. С. 36–44;

- Moiseenkov M.S., Mazunin S.A., Chechulin V.L.** // Vestn. Permskogo un-ta. Seriya: Matematika. Mekhanika. Informatika. 2012. V. 10. N 2. P. 36–44 (in Russian).
4. **Чечулин В.Л.** // IX Междунар. Курнаковское совещ. по физ.-хим. анализу. Тезисы докл. Пермь. 2010. С. 86;  
**Chechulin V.L.** // IX Int. Kurnakov's meeting on physical-chemical analysis. Theses of reports. Perm, 2010. P. 86. (in Russian).
  5. **Чечулин В.Л., Мазунин С.А.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 3. С. 152–154;  
**Chechulin V.L., Mazunin S.A.** // Izv. Vyssh. Uch. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. T. 53. N 3. P. 152–154 (in Russian).
  6. **Чечулин В.Л., Маслов С.А., Халезов А.А.** // Университет. исслед. (электронный журнал). 2011 (раздел: химия). URL: [http://www.uresearch.psu.ru/files/articles/398\\_18223.doc](http://www.uresearch.psu.ru/files/articles/398_18223.doc);  
**Chechulin V.L., Maslov S.A., Halezov A.A.** // Universitetskije issledovaniya (elektronnyy zhurnal), 2011 (razdel: khimiya) (in Russian).
  7. **Чечулин В.Л., Мазунин С.А.** // ЖОХ. 2012. Т. 82. № 2. С. 202–204;  
**Chechulin V.L., Mazunin S.A.** // Zhurnal Obschey Khimii. 2012. T. 82. N 2. P. 202–204 (in Russian).
  8. **Чечулин В.Л., Мазунин С.А., Моисеенков М.С.** Перм. гос. нац. исслед. ун-т. Пермь. 2012. 116 с. URL: [http://www.psu.ru/files/docs/science/books/mono/chechulin\\_mazunin\\_moiseenkov\\_ploskostnost\\_2012.pdf](http://www.psu.ru/files/docs/science/books/mono/chechulin_mazunin_moiseenkov_ploskostnost_2012.pdf);  
**Chechulin V.L., Mazunin S.A., Moiseenkov M.S.** Perm. gos. nats. issled. un-t. Perm. 2012. 116 p. (in Russian).
  9. **Чечулин В.Л., Моисеенков М.С.** // Вестн. Пермск. ун-та. Серия: Химия. 2012. Т. 6. № 2. С. 99–104;  
**Chechulin V.L., Moiseenkov M.S.** // Vestn. Perm. un-ta. Seriya: Khimiya. 2012. V. 6. №2. С. 99–104. (in Russian).
  10. **Chechulin V.L., Mazunin S.A.** // Russian Journal of General Chemistry. 2012. Vol. 82. N 2. P. 199–201.
  11. **Здановский А.Б.** Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. 1. Трехкомпонентные системы. Л.: Госхимиздат. 1953. 671 с.;
  12. **Кафаров В.В.** Справочник по растворимости в 3-х т. Ред. Кафаров В.В. Л.: Наука. 1968–1970;  
**Kafarov V.V.** Handbook on solubility in 3 volumes. Ed. Kafarov V.V. L.: Nauka. 1968–1970. (in Russian).
  13. **Здановский А.Б.** Справочник экспериментальных данных по растворимости многокомпонентных водно-солевых систем. Т. 2. Четырехкомпонентные и более сложные системы. Л.: Госхимиздат. 1954. 1272 с.;
  14. **Мазунин С.А.** Растворимость в системе  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$ . Дис. ... д.х.н. Пермь: Пермск. ун-т. 2000. 201 p.;
  15. **Мазунин С.А.** Solubility in  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2^+$  //  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  –  $\text{H}_2\text{O}$  system. Doctor dissertation on chemical sciences. Perm': Permskiy un-t. 2000. 201 p. (in Russian).
  16. **Мазунин С.А.** Основы физико-химического анализа. Часть 2. Многокомпонентные водно-солевые системы. Пермь: Изд-во ПГУ. 2000. 252 с.;
  17. **Мазунин С.А.** Foundations of physical-chemical analysis. Part 2. Multi-component water-salts systems. Perm: Izd-vo PGU. 2000. 252 p. (in Russian).
  18. **Мазунин С.А.** Физико-химический анализ в химии и химической технологии. Пермь: ПГНИУ. 2014. 492 с.;
  19. **Мазунин С.А.** Physical-chemical analysis in chemistry and chemical technology. Perm: PGNIU. 2014. 492 p. (in Russian).
  20. **Айвазян С.А., Мхтитарян В.С.** Основы эконометрики. М.: Юнити. 2001. 656 с.;
  21. **Aiyvazyan S.A., Mkhitaryan V.S.** Foundations of econometrics. M.: Yuniti. 2001. 656 p. (in Russian).
  22. **Мазунин С.А., Чечулин В.Л., Заколоткина О.А.** // Вестн. Пермск. ун-та. Серия: Химия. 2014. № 2. С. 106–111;
  23. **Mazunin S.A., Chechulin V.L., Zakolodkina O.A.** // Vestn. Permskogo un-ta. Seriya: Khimiya. 2014. N 2. P. 106–111. (in Russian).

Кафедра неорганической химии

И.Б. Собечко\*, Ю.И. Горак\*\*, Ю.Я. Ван-Чин-Сян\*, В.В. Кочубей\*, М.Я. Пуняк\*, Н.Д. Обушак\*\*

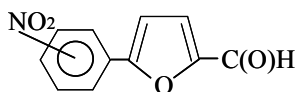
## ТЕРМОДИНАМИКА РАСТВОРИМОСТИ ИЗОМЕРНЫХ 5-(НИТРОФЕНИЛ)-ФУРАН-2-КАРБАЛЬДЕГИДОВ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

(\*Национальный университет «Львовская политехника»,  
 \*\*Львовский национальный университет имени Ивана Франка)  
 e-mail: phys.chem.lp@gmail.com

*По температурной зависимости растворимости изомерных 5-(нитрофенил)-фуран-2-карбальдегидов рассчитаны термодинамические характеристики их растворения в бензоле, ацетонитриле, этилацетате, диметилкетоне, пропанол-2. Термогравиметрическим методом определены энтальпии плавления исследованных альдегидов, проведен пересчет этих величин на 298 К и рассчитаны энтальпии и энтропии смешения альдегидов с упомянутыми органическими растворителями. Отмечена линейная зависимость растворимости изомерных 5-(нитрофенил)-фуран-2-карбальдегидов от энтальпии их смешения в различных растворителях.*

**Ключевые слова:** 5-(нитрофенил)-фуран-2-карбальдегиды, растворимость, энтальпия растворения

В представленной работе приведены результаты экспериментального определения растворимости и термодинамических характеристик растворения кристаллических 5-(2-нитрофенил)-фуран-2-карбальдегидов (*орто*-НФК), 5-(3-нитрофенил)-фуран-2-карбальдегида (*мета*-НФК), 5-(4-нитрофенил)-фуран-2-карбальдегида (*пара*-НФК)



в органических растворителях различной полярности.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследований применяли образцы веществ, полученные [1] взаимодействием фурфуrolа с *орто*-, *мета*- и *пара*-нитроанилином в растворе диметилкетона в присутствии хлорида меди (II). Полученные кристаллические вещества очищали многократной перекристаллизацией из раствора диметилформамида с этанолом. В работе использовали образцы изомеров, полученные после 3-х (образец №1) и 4-х кратной (образец № 2) перекристаллизации. Степень индивидуальности исследованных альдегидов косвенно подтверждена элементным анализом и постоянством температур начала плавления образцов, взятых на разных ступенях их очистки.

Использованные органические растворители предварительно очищали фракционной перегонкой с последующей идентификацией их по показателю преломления  $n_D^{20}$ : бензол (БЗ) – 1,5012, ацетонитрил (АН) – 1,3441, этилацетат (ЭА) – 1,3725, диметилкетон (ДК) – 1,3595, пропанол-2

(ПР) – 1,3780; методом газожидкостной хроматографии установлено наличие в них не более 0.1% масс. примесей.

Растворение изомерных альдегидов проводили в герметичном стеклянном сосуде с тефлоновой мешалкой и термометром. Температуру воды в термостате поддерживали с точностью  $\pm 0,1$  град. Скорость вращения мешалки составляла 50 об/мин., при этом вся твердая фаза находилась во взвешенном состоянии. Продолжительность процесса растворения при постоянном перемешивании составляла 60 мин. Для подтверждения установления равновесия опыты проводили как в режиме повышения температуры, так и в режиме ее понижения. Пробы (0,6-0,8 г.) сериями из 2-3 образцов переносили в бюксы с последующим удалением растворителя: *орто*-НФК при температуре 348К; *мета*- и *пара*-НФК при температуре 363К. Взвешивание бюксов на всех этапах, необходимых для определения массы сухого остатка кислот, проводили с точностью  $\pm 2 \cdot 10^{-4}$  г.

В табл. 1 приведены коэффициенты линейного уравнения

$$\ln x_2 = A - B/T, \quad (1)$$

где температурной зависимости растворимости в мольных долях ( $x_2$ ) в температурном интервале ( $T_1$ - $T_2$ ) исследуемых альдегидов в органических растворителях;  $n$  – количество экспериментальных точек. Здесь и далее выборочные дисперсии величин, полученных в результате обработки экспериментальных данных методом наименьших квадратов, представлены без учета коэффициента Стьюдента.

Таблица 1

Коэффициенты уравнения температурной зависимости растворимости изомерных 5-(нитрофенил)-фуран-2-карбальдегидов в органических растворителях  
 Table 1. The equation coefficients of the temperature dependence of the solubility of isomeric 5-(nitrophenyl)-furan-2-carbaldehydes in organic solvents

Раств.	$T_1-T_2$	n	A	$B \cdot 10^2, K$
орто-НФК				
АН	276–322	39	10,88±0,22	41,55±0,65
БЗ	289–319	45	11,85±0,36	46,5±1,1
ДК	276–318	31	9,27±0,22	35,60±0,67
ПР	296–327	33	15,95±0,35	67,3±1,1
ЭА	275–318	36	7,83±0,19	33,17±0,58
мета-НФК				
АН	304–322	45	6,96±0,35	37,82±1,1
БЗ	295–328	32	7,18±0,20	39,10±0,62
ДК	273–323	42	5,78±0,13	32,35±0,40
ПР	300–343	35	11,17±0,43	57,9±1,4
ЭА	274–321	46	3,92±0,19	27,48±0,59
пара-НФК				
АН	297–326	42	6,65±0,22	40,37±0,68
БЗ	295–323	36	5,37±0,35	37,1±1,1
ДК	303–343	37	4,13±0,15	30,73±0,47
ПР	300–322	41	12,01±0,93	64,5±3,1
ЭА	303–342	38	4,06±0,30	31,61±0,96

При анализе термодинамических характеристик растворения кристаллических органических веществ в жидких растворителях, сопровождающегося изменением агрегатного состояния растворяемого вещества, необходимо учитывать энтальпию их перехода в жидкую фазу. Энтальпию плавления исследованных веществ экспериментально определяли методом ДТА на дериватографе Q-1500 D системы Paulik–Paulik–Erdei. Образцы анализировали в динамическом режиме со скоростью нагревания 3 К/мин. в воздушной среде. Расчет величин энтальпий плавления веществ, а также расчет значения коэффициента теплопередачи, выполненный на этапе калибровки ячейки, проводили по уравнению (2), в котором учтена поправка на возможную потерю массы образца, связанная с его частичным испарением в процессе плавления.

$$K \cdot S = q_{fus} + q_{vap} = m_o \cdot \Delta H_{fus} + \Delta m \cdot \Delta H_{vap}, \quad (2)$$

где:  $K$  – коэффициент теплопередачи (Дж/К·с), который устанавливает соответствие между тепловым эффектом процесса и его откликом в виде площади пика под кривой ДТА;  $q_{fus}$  и  $q_{vap}$  – количество теплоты (Дж), которое поглощается при плавлении и испарении образца, соответственно;  $m_o$  – масса образца (г), которая соответствует температуре начала его плавления  $T_{fus}$ ;  $\Delta m$  – потеря массы образца (масса пара) (г) за период, который учитывали для определения площади пика ( $S$ , К·с)

под кривой ДТА;  $\Delta_{fus}H$  и  $\Delta_{vap}H$  – удельные энтальпии плавления и испарения вещества (Дж/г) при температуре плавления. Энтальпии испарения веществ определены по температурной зависимости скорости испарения образцов из дериватографической ячейки при температуре выше  $T_{fus}$ .

Калибровка ячеек дериватографа проведена с использованием очищенных образцов дифенила (3,016±0,032; 343,1±0,3К), бензойной кислоты (3,413±0,046; 396,8±0,5К), адипиновой кислоты (3,827±0,042; 424,4±0,4К) и нитрата серебра (4,584±0,089; 484,3±0,4К); в скобках приведены величины коэффициента теплопередачи (Дж/К·с) при температуре плавления веществ. Полученная температурная зависимость коэффициента теплопередачи ячеек дериватографа описывается полиномом второй степени (3)

$$K \cdot 10^2 = 3,668 - 1,128 \cdot 10^{-2} T + 2,723 \cdot 10^{-5} T^2; \\ S_2 = 5,96 \cdot 10^{-7} \quad (3)$$

Результаты определения энтальпии плавления исследованных изомерных НФК приведены в табл.2.

Таблица 2

Стандартные энтальпии плавления 5-(нитрофенил)-фуран-2-карбальдегидов при температуре их плавления

Table 2. The standard enthalpy of melting of 5-(nitrophenyl)-furan-2-carbaldehydes at their melting temperature

№ обр.	$m_o, \text{ г}$	$\Delta m \cdot 10^3, \text{ г}$	$S, \text{ К} \cdot \text{с}$	$q_{vap} \cdot 10^3, \text{ Дж}$	$\Delta_{fus} H^0, \text{ кДж/моль}$
орто-НФК; $T_{fus} = 368,3 \pm 1,0 \text{ К}; K = 0,0321 \text{ Дж/К} \cdot \text{с}$					
1	0,2011	0,3	1014,3±1,1	81,05±0,49	35,04
1	0,0993	0,2	459,24±0,64	67,06±0,40	32,07
2	0,1937	0,1	947,2±1,0	27,55±0,17	34,03
2	0,1920	0,6	898,70±0,96	165,5±1,0	32,42
Среднее значение $\Delta_{fus} H^0$ 33,39±0,70 кДж/моль					
мета-НФК; $T_{fus} = 428,6 \pm 1,0 \text{ К}; K = 0,0384 \text{ Дж/К} \cdot \text{с}$					
1	0,1019	0,1	452,16±0,74	27,56±0,63	36,91
1	0,1399	0,1	595,89±0,91	26,17±0,60	35,44
2	0,1722	0,7	761,08±0,91	211,5±4,9	36,54
Среднее значение $\Delta_{fus} H^0$ 36,30±0,44 кДж/моль					
пара-НФК; $T_{fus} = 479,8 \pm 0,8 \text{ К}; K = 0,0453 \text{ Дж/К} \cdot \text{с}$					
1	0,2000	1,5	846,4±1,3	546±15	40,99
1	0,2035	5,7	893,1±1,2	2078±58	40,92
2	0,1977	4,3	810,6±1,3	1580±44	38,56
Среднее значение $\Delta_{fus} H^0$ 40,16±0,80 кДж/моль					

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Расчет изменения энтальпии и энтропии при растворении исследованных альдегидов проведен по уравнению (1) с использованием данных, представленных в табл. 1; при этом имелось ввиду, что  $\Delta_{sol} H^0_{T_m} = R \cdot V$  и  $\Delta_{sol} S^0_{T_m} = R \cdot A$ , где  $T_m$  – средняя температура интервала, в котором проведено измерение растворимости веществ, а  $\Delta_{sol} H^0$  и  $\Delta_{sol} S^0$

– стандартные изменения энтальпии и энтропии при растворении твердых веществ в жидких растворителях.

Полученные в работе термодинамические характеристики относятся к различным температурам, обусловленным условиями проведения эксперимента. Так средние температуры интервалов (300-320 К), в которых исследовали растворимость альдегидов, существенно ниже температур, при которых измерены энтальпии их плавления. Для удобства обобщения результатов, а также их интерпретации, все определенные в работе термодинамические характеристики пересчитаны на 298 К.

В связи с отсутствием сведений о теплоемкости исследованных соединений в жидком и кристаллическом состояниях соответствующий пересчет на температуру 298 К проводили с использованием зависимости, установленной нами [2] в результате анализа характера изменения удельных величин энтропий и теплоемкостей различных классов органических соединений при температурах их плавления (алифатические, алициклические, ароматические углеводороды и их замещенные – спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, галоген- и нитропроизводные; всего более 100 соединений [3,4]).

$$\left( \frac{\Delta_{fus} S^{\circ}}{\Delta_{fus} C p^{\circ}} \right)_{T_{fus}} = \left( \frac{\Delta_{fus} H^{\circ}}{T_{fus} \cdot \Delta_{fus} C p^{\circ}} \right)_{T_{fus}} = 1.35 \pm 0.11 \quad (4)$$

В сочетании с известными термодинамическими соотношениями искомые уравнения для пересчета энтальпии и энтропии плавления веществ на температуру 298 К приобретают вид (5-6):

$$\Delta_{fus} H^{\circ}_{298} = \Delta_{fus} H^{\circ}_{T_{fus}} - \Delta_{fus} C p^{\circ} \cdot (T_{fus} - 298) = \Delta_{fus} H^{\circ}_{T_{fus}} \cdot \frac{0.35 \cdot T_{fus} + 298}{1.35 \cdot T_{fus}} \quad (5)$$

$$\Delta_{fus} S^{\circ}_{298} = \Delta_{fus} S^{\circ}_{T_{fus}} - \Delta_{fus} C p^{\circ} \cdot \ln \frac{T_{fus}}{298} = \Delta_{fus} S^{\circ}_{T_{fus}} \cdot \frac{1.35 - \ln \frac{T_{fus}}{298}}{1.35} \quad (6)$$

В результате пересчета были полученные следующие значения энтальпий и энтропий плавления исследованных альдегидов на 298 К: *орто*-НФК:  $\Delta_{fus} H^{\circ}_{298} = 28,67 \pm 0,81$  кДж/моль и  $\Delta_{fus} S^{\circ}_{298} = 76,5 \pm 2,5$  Дж/моль; *мета*-НФК:  $\Delta_{fus} H^{\circ}_{298} = 28,11 \pm 0,55$  кДж/моль и  $\Delta_{fus} S^{\circ}_{298} = 61,9 \pm 1,5$  Дж/моль; *пара*-НФК:  $\Delta_{fus} H^{\circ}_{298} = 28,89 \pm 0,91$  кДж/моль и  $\Delta_{fus} S^{\circ}_{298} = 54,2 \pm 2,3$  Дж/моль.

Стандартные изменения энтальпии и энтропии при изотермическом смешении компонентов, находящихся в жидком состоянии рассчитаны

с учетом энтальпии плавления веществ  $\Delta_{mix} H^{\circ} = \Delta_{sol} H^{\circ} - \Delta_{fus} H^{\circ}$  и  $\Delta_{mix} S^{\circ} = \Delta_{sol} S^{\circ} - \Delta_{fus} S^{\circ}$  и представлены в табл. 3.

Таблица 3

Растворимость и термодинамические функции растворимости при 298 К изомерных 5-(нитрофенил)-фуран-2-карбальдегидов

Table 3. Solubility and dissolution thermodynamic functions at 298 K of isomeric 5-(nitrophenyl)-furan-2-carbaldehydes

Рас	$x_2 \cdot 10^3$	$\Delta_{sol} H^{\circ}$	$\Delta_{mix} H^{\circ}$	$\Delta_{sol} S^{\circ}$	$\Delta_{mix} S^{\circ}$
		кДж/моль НФК	кДж/моль НФК	Дж/К моль НФК	Дж/К моль НФК
5-(2-Нитрофенил)-фуран-2-карбальдегид					
ПР	1,31±0,10	55,97±0,92	27,3±1,7	132,6±2,9	56,1±5,4
БЗ	23,1±1,6	38,69±0,90	10,0±1,7	98,5±3,0	22,0±5,5
АН	46,7±2,7	34,54±0,54	5,9±1,3	90,4±1,8	13,9±4,3
ДК	68,8±8,0	29,60±0,56	0,9±1,4	77,1±1,8	0,6±4,3
ЭА	36,8±3,1	27,58±0,48	-1,1±1,3	65,1±1,6	-11,4±4,1
5-(3-Нитрофенил)-фуран-2-карбальдегид					
ПР	0,26±0,03	48,1±1,1	20,0±1,7	92,9±3,6	31,0±5,1
БЗ	2,63±0,23	32,51±0,52	4,4±1,1	59,7±1,7	-2,2±3,2
АН	3,24±0,62	31,44±0,88	3,3±1,4	57,9±2,9	-4,0±4,4
ДК	6,25±0,44	26,90±0,33	-1,2±0,88	48,1±1,1	-13,8±2,6
ЭА	4,98±0,71	22,85±0,49	-5,3±1,0	32,6±1,6	-29,3±3,1
5-(4-Нитрофенил)-фуран-2-карбальдегид					
ПР	0,06±0,02	53,6±2,6	24,7±3,5	99,8±7,7	46±10
БЗ	0,83±0,16	30,87±0,92	2,0±1,8	44,6±2,9	-9,6±5,2
АН	1,01±0,1	33,56±0,57	4,7±1,5	55,3±1,8	1,1±4,1
ДК	2,05±0,23	25,55±0,39	-3,3±1,3	34,3±1,2	-19,9±3,5
ЭА	1,43±0,32	26,28±0,80	-2,6±1,7	33,8±2,5	-20,4±4,8

Знак и величина  $\Delta_{mix} H^{\circ}$  определяется разностью энергии межмолекулярных связей, в т.ч. водородных, которые разрываются в исходных компонентах и образуются при их смешении. Молекулы исследованных в работе НФК содержат полярные нитрогруппы у бензольного кольца и карбонильную (альдегидную) группу у фуранового цикла. Известно [5,6], что при отсутствии партнера-акцептора эти группы не склонны к образованию водородной связи. Следует также отметить, что нитро- и карбонильная группы, обладающие избыточным отрицательным зарядом на атомах кислорода, способствуют образованию у молекулы дипольного момента. В нашем же случае, сочетание в молекуле НФК этих групп может привести к возникновению квадруполя с соответствующим ослаблением диполь-дипольного взаимодействия между молекулами.

Использованные в настоящей работе растворители содержат функциональные группы, существенно различающиеся по способности к донорно-акцепторным взаимодействиям. Если представить процесс испарения вещества, как разрушение всех межмолекулярных связей, обусловленных дисперсионным и диполь-дипольным

взаимодействиями а также водородной связью, и согласиться с тем, что межмолекулярное взаимодействие в алканах обеспечивается исключительно энергией дисперсионного взаимодействия, то разность между энтальпией испарения какого-либо органического соединения другого класса ( $\Delta_{\text{vap}}H_i$ ) и алкана ( $\Delta_{\text{vap}}H_{R-R}$ ) с одинаковой молекулярной массой представляет собой сумму энергий диполь-дипольного взаимодействия ( $E_{\text{dip}}$ ) и водородной связи ( $E_H$ ) в этом соединении (7).

$$\Delta(\Delta_{\text{vap}}H) = \Delta_{\text{vap}}H_i - \Delta_{\text{vap}}H_{R-R} = E_{\text{dip}} + E_H \quad (7)$$

В табл. 4 представлены результаты расчета составляющих энтальпии межмолекулярного взаимодействия (в жидком состоянии) в некоторых классах органических соединений с различной склонностью к донорно-акцепторным взаимодействиям; здесь же приведены имеющиеся литературные данные по величине энергии водородной связи.

Стандартные энтальпии испарения веществ взяты из [3,7,8]. Анализ проведен для соединений с молекулярной массой от 72 до 128. В случае некоторого несовпадения молекулярных масс алкана и сравниваемого с ним соединения в энтальпию испарения последнего вносили соответствующую поправку. При этом исходили из надежно установленного факта [9], что энтальпия испарения веществ в гомологических рядах монотонно увеличивается на  $4 \pm 1$  кДж/моль на каждую  $\text{CH}_2$ -группу, или на  $0,28 \pm 0,07$  кДж на единицу молекулярной массы соединения. Величины внесенных при этом поправок не превышали  $1,7 \pm 0,4$  кДж/моль.

Таблица 4

Стандартные энтальпии (кДж/моль) диполь-дипольных взаимодействий и водородных связей в некоторых классах органических соединений в жидком состоянии при 298 К  
Table 4. Standard enthalpies (kJ/mol) of dipole-dipole interactions and hydrogen bonds for some classes of organic compounds in a liquid state at 298 K

Класс веществ	$\Delta(\Delta_{\text{vap}}H^{\circ}) \pm 2$		$E_H$ [7, 8]	$\Delta_{\text{sol}}H_m^{\circ}$
	$E_{\text{dip}}$	$E_H$		
R-R	0	0	0	-
R-O-R	0	0	-	-
R-C(O)OR	3,4	0	-	$-3,0 \pm 1,5$
R-CHO	7,4	0	0	-
R-C(O)-R	7,5	0	-	$-1,2 \pm 1,4$
R-OH	0	25,4	23	$24,0 \pm 2,7$
R-C(O)OH	0	29	30	-
$\text{C}_6\text{H}_5\text{-R}$	0	4,1	5	$4,8 \pm 3,5$
$\text{CH}_3\text{CN}$	17,2	0	0	$4,6 \pm 0,9$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	12,2		-	-

Кафедра физической и коллоидной химии

В правой колонке таблице представлены, для сравнения, усредненные для трех изомеров значения энтальпии их смешения ( $\Delta_{\text{sol}}H_m^{\circ}$ ) с исследованными растворителями, которые размещены в строке, соответствующей их классу соединений. Как следует из табл.4, во всех случаях, кроме пропанола-2, сумма энергий разрушенных диполь-дипольных взаимодействий в исходных компонентах вполне компенсируется суммарной энергией образования таких же по природе взаимодействий между разнородными молекулами. Молекулы пропанола-2 способны к образованию между собой весьма прочных (до 30 кДж/моль [6]) межмолекулярных водородных связей, разрыв которых при образовании раствора, не компенсируется возникающими взаимодействиями гидроксильной группы спирта с функциональными группами молекул НКФ.

Следует также отметить существование прямолинейной зависимости между логарифмом растворимости и энтальпией смешения при 298К изомеров НКФ в растворителях, существенно отличающихся по полярности.

$$\begin{aligned} \text{орто-НКФ } \ln x_2 &= -2,743 - 0,1337 \cdot \Delta_{\text{sol}}H^{\circ}, R = 0,911 \\ \text{мета-НКФ } \ln x_2 &= -5,584 - 0,1277 \cdot \Delta_{\text{sol}}H^{\circ}, R = 0,941 \\ \text{пара-НКФ } \ln x_2 &= -6,673 - 0,1180 \cdot \Delta_{\text{sol}}H^{\circ}, R = 0,975 \end{aligned}$$

#### ЛИТЕРАТУРА

- Обушак Н.Д., Лесюк А.И., Ганущак Н.И. // ЖОрХ. 1986. Т. 22. Вып. 11. С. 2331-2335;  
Obushak N.D., Lesyuk A.I., Ganushchak N.I. // Zhurn. Org. Khim. 1986. V. 22. N 11. P. 2331-2335 (in Russian).
- Собечко И.Б., Прокоп Р.Т., Горак Ю.И. // Вопр. химии и хим. технологии. 2013. № 4. С. 12-17;  
Sobechko I.B., Prokop R.T., Gorak Yu.I. // Vopr. Khim. Khim. Tekhnol. 2013. N 4. P. 12-17 (in Russian).
- Chemistry Web-book. <http://webbook.nist.gov>.
- Васильев И.А., Петров В.М. Термодинамические свойства кислородсодержащих органических соединений. Л.: Химия. 1984. 240 с.;  
Vasilyev I.A., Petrov V.M. Thermodynamic properties of oxygen-containing organic compounds. L.: Khimiya. 1984. 240 p. (in Russian).
- Смирнова Н.А. Молекулярные теории растворов. Л.: Химия. 1987. 336 с.;  
Smirnova N.A. Molecular theories of solutions. L.: Khimiya. 1987. 336 p. (in Russian).
- Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия. 1973. 400 с.;  
Gurianova E.N., Goldstein I.P., Romm I.P. Donor-acceptor bond. M.: Khimiya. 1973. 400 p. (in Russian).
- Chickos J.S., Acree W.E. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2003. V. 32. N 2. P. 519-878.
- Cox J.D., Pilcher G. Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds. N.Y.; L.: Acad. Press. 1970. 643 p.
- Лебедев Ю.А., Мирошниченко Е.А. Термохимия парообразования органических веществ. М.: Наука. 1981. 216 с.;  
Lebedev Yu.A., Miroshnichenko E.A. Thermochemistry of vapor-formation of organic substances. M.: Nauka. 1981. 216 p. (in Russian).

Р.Ш. Валиев, Л.Н. Ольшанская

**БИОЭЛЕКТРОГЕНЕЗ РЯСКИ КРОШЕЧНОЙ *LEMNA PERPUSILLA* TORR. В ПРОЦЕССЕ ФИТОРЕМЕДИАЦИИ ВОД ОТ СОЛЕЙ МЕДИ**

(Энгельсский технологический институт (филиал)  
Саратовского государственного технического университета им. Ю.А. Гагарина)  
e-mail: ecos123@mail.ru

*Описаны механизмы генерации биопотенциалов, их функции в жизнедеятельности растений. Изучена динамика поверхностного потенциала ряски крошечной в растворах меди. Показано, что потенциалы растения в сульфатном, нитратном, хлоридном и ацетатном растворах меди с концентрацией металла 10 мг/л практически не отличаются. Обнаружено, что в ацетатном растворе с концентрацией металла 0,1 мг/л происходило плавное повышение потенциала за 1,5-2 ч до ~350 мВ, после чего его значение не менялось. В концентрированных ацетатных растворах (1 и 10 мг/л) сначала происходило нарастание потенциала до ~315 мВ в первые 30-40 мин, затем снижение до ~240 мВ за 1 ч, после чего шло повышение потенциала до ~380 мВ к 6-му ч эксперимента.*

**Ключевые слова:** биоэлектrogenез, поверхностный потенциал, ряска крошечная, растворы меди

Биологическим электрогенезом, или биоэлектрогенезом, называют комплекс механизмов, приводящих к генерации биоэлектрических потенциалов. Основы современной мембранной концепции биоэлектrogenеза заложены, главным образом, Ходжкиным и сотрудниками [1]. В ее основе лежат следующие главные положения. 1. Местом электрогенеза является поверхностная мембрана (на внутриклеточных мембранах тоже может возникать разность электрических потенциалов, но электрические свойства клетки определяются преимущественно электрогенезом на поверхностной мембране). 2. Разность потенциалов на поверхностной мембране имеет ионную природу. 3. Генерация разностей потенциалов на поверхностной мембране обусловлена возникновением ионной асимметрии, то есть неодинаковым распределением по обе ее стороны катионов и анионов.

В создании градиентов концентрации ионов лежат активный и пассивный механизмы [2-5]. Пассивный механизм работает без затрат энергии. В его основе лежат два фактора: 1) разница концентраций ионов по обе стороны мембраны; 2) разная проницаемость мембраны для разных ионов. Оба фактора приводят к тому, что некоторые ионы, двигаясь по градиенту концентрации наружу или внутрь клетки, лучше проникают через мембрану, а другие хуже. Наиболее легко проникает через мембрану в покое  $K^+$ . Поскольку его концентрация обычно больше внутри клетки, чем снаружи, то он выходит по градиенту концентрации из клетки и заряжает наружную сторону мембраны

положительно. Соответственно, внутренняя сторона мембраны оказывается заряженной отрицательно. Так как другие ионы, хотя и в меньшей степени, также могут проникать через мембрану, то возникающий мембранный потенциал будет по своей величине меньше того, который создавался бы только выходом  $K^+$ , то есть равновесного калиевого потенциала. В случае растительной клетки определенный вклад в пассивную компоненту суммарного потенциала вносит целлюлозная клеточная стенка с аморфным матриксом из полимерных молекул пектина, несущая отрицательный поверхностный заряд около 0,01 экв/мг [4]. Наличие этого заряда придает клеточной стенке отчетливо выраженные катионообменные свойства с преимущественной избирательностью к связыванию ионов  $Ca^{2+}$ , играющего важную роль в регуляции проницаемости клеточной стенки по отношению к ионам  $K^+$  и  $Na^+$  [6].

Кроме пассивного, генерация разности потенциалов на мембране связана также с активным механизмом, работающим с потреблением энергии и связанным с работой особых ферментов – транспортных аденозинтрифосфатаз (АТФаз). Они представляют своего рода молекулярные машины, обладающими свойствами к гидролизу АТФ, эти ферменты одновременно используют освобождающуюся энергию для переноса ионов через мембрану. В результате такого транспорта и создается активная компонента мембранного потенциала. В клетках высших растений на долю активного механизма приходится до 70 % от всей величины потенциала [3]. Известно, что растения имеют,  $H^+$ -АТФазу, которая выкачивает из клетки

$H^+$ , вследствие работы этих ферментов и происходит зарядка мембраны, создаются активные компоненты мембранного потенциала со знаком плюс снаружи и знаком минус внутри.

В результате активного и пассивного механизмов генерируется трансмембранная разность потенциалов на поверхности клетки – потенциал покоя (ПП). Большой вклад метаболической компоненты в общую величину ПП у высших растений не является, по-видимому, признаком некоторого несовершенства механизмов биоэлектrogenеза, а имеет весьма важное значение для функционирования этих организмов. Во-первых, благодаря значительной метаболической компоненте, ПП высших растений могут достигать больших значений (160-180 мВ), что обеспечивает высокую степень энергизации плазматических мембранных клеток. Это представляется важным свойством в связи с необходимостью растений противостоять весьма сильным стрессовым ситуациям [3]. Метаболическая компонента, создаваемая при участии  $H^+$ -АТФазы, может подвергаться конверсии, то есть может осуществляться переход  $\Delta\psi$  в  $\Delta p H$ . В результате этого нарабатывается разность электрохимических потенциалов протона на мембране ( $\Delta\mu H^+$ ), которая используется для протекания процессов вторичного активного транспорта, осуществления молекулярной подвижности и других процессов [3, 4]. Функции ПП в растениях разнообразны и чрезвычайно важны. К ним относятся: 1) энергетическая (использование энергии мембранного потенциала на совершение мембранных процессов – например, транспорт различных ионов через каналы); 2) регуляторная (осуществляемая в основном через изменение структурного состояния белковых и липидных компонентов мембраны); 3) защитная (выражающаяся в компенсаторном эффекте мембранного потенциала при подавлении мембранных процессов сильными внешними воздействиями например, охлаждением); 4) морфогенетическая (возможная организующая роль электрических полей в процессах роста и развития растений) [2-5].

Одним из характерных свойств живой ткани является импульсная электрическая активность, связанная с изменением физиологического состояния ткани, сопровождаемая колебаниями мембранного потенциала, и возникновением переходных релаксационных процессов. Важной и наиболее изученной формой импульсной активности у растений является потенциал действия (ПД) [6]. Физический смысл ПД заключается в следующем. При вызванном каким-либо воздействием изменении мембранного потенциала  $E_m$  в отрицательную сторону или при его слабом смещении в положительную сторону,  $E_m$  сначала монотонно

переходит на новый уровень, а затем, после устранения воздействия, также монотонно возвращается к исходному значению. Это так называемые электротонические, или пассивные, изменения  $E_m$ . Когда сдвиг мембранного потенциала в положительную сторону превысит некий пороговый потенциал  $E_{пор}$ , то начинается резкая спонтанная деполяризация входящим в клетки ионным потоком. При этом мембранный потенциал может становиться положительным. Смещение мембранного потенциала достигает определенной величины  $E_m$ . Лишь затем за счет выходящего ионного потока  $E_m$  возвращается к исходному уровню мембранного потенциала. Появление ионных потоков определяется активацией проводимости возбудимых селективных ионных каналов, через которые диффундируют по электрохимическому градиенту заряженные частицы – катионы или анионы [4,6,7].

В целом, на современном этапе развития электрофизиологии растений развитие потенциала действия представляют следующим образом. Деполяризация до уровня порога возбуждения открывает потенциал зависимые кальциевые каналы. Кальций, входя внутрь клетки, активирует хлорные каналы и угнетает работу  $H^+$ -АТФазы. Выходящий поток хлора и угнетение  $H^+$ -АТФазы обеспечивают формирование фазы деполяризации до уровня потенциала в пике ПД. Калиевый поток, который начинается на фазе деполяризации импульса, формирует первый этап фазы реполяризации до уровня  $K^+$ -равновесного потенциала. Затем происходит активация  $H^+$ -АТФазы, вероятно, за счет удаления из цитоплазмы избытка ионов кальция. Активированный  $H^+$ -насос формирует второй, более значительный по величине этап фазы реполяризации, завершая развитие импульса [4,6,7].

Растения рясковых рода *Lemna L* являются чрезвычайно ценными экспериментальными объектами для морфогенетических, физиологических и биохимических исследований благодаря неприхотливости к среде, малым размерам, быстрому росту, относительной простоте строения и преобладанию вегетативного размножения, что позволяет использовать всего один генетически однородный клон на протяжении всего эксперимента. Кроме того, контрольные условия температуры, света и питания рясковым легче обеспечить, чем другим цветковым растениям [8]. Благодаря этому, разные виды рясок активно использовались, в том числе, и для изучения особенностей генерации биоэлектрических потенциалов. Изучались влияния условий выращивания ряски (на свету/в темноте, в присутствии/отсутствии в среде культивирования сахарозы), содержания в растениях АТФ на величину клеточного потенциала и др. [9-11].



Целью настоящей работы явилось исследование влияния концентрации катионов меди и анионного состава солей меди на изменение поверхностного потенциала ряски крошечной *Lemna perpusilla* Torr. в процессе фиторемедиации вод.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения эксперимента растения выращивали на модифицированной среде Хоагланда [12], замена которой производилась раз в неделю.

Для исследования действия катионов меди на ряску в процессе фиторемедиации использовали растворы солей:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  с концентрацией катионов  $\text{Cu}^{2+}$ , мг/л: 0,1, 1,0 и 10,0. Навески солей растворяли в дистиллированной воде, создавая требуемые концентрации металла.

Для измерения поверхностного потенциала листочков ряски при извлечении солей меди из раствора применяли иономер И-500 в режиме фиксации потенциала. Измерительным электродом служил платиновый электрод ЭПЛ-02, электродом сравнения – хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1М в 1н растворе КСl. Колонию ряски (2 листочка: крупный материнский и развивающийся дочерний) помещали в раствор соли металла. К поверхности материнского листочка подвели платиновый электрод, закрепленный на штативе. Контакт электрода и раствора не допускали. Ячейка электрода сравнения, заполненная 1 н раствором КСl, соединялась с измерительной ячейкой солевым мостиком (рис. 1). Измерения проводили в течение 6 ч, фиксируя значения потенциала через каждые 10 мин в течение первого часа, затем – каждые 30 мин. Повторность измерений 5 кратная.



Рис. 1. Схема измерения поверхностного потенциала листочков ряски

Fig. 1. The scheme of measurement of the surface potential of the fronds

Количественные данные обрабатывали статистически в программе Microsoft Office Excel

2010. Для оценки значимости различий выборок применяли критерий Стьюдента с поправкой Бонферрони и критерий Ньюмена-Кейлса, различия считали достоверными при уровне значимости  $\alpha = 0,05$  [13].

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Динамика поверхностных потенциалов листочков ряски крошечной в солевых растворах меди.*

Статистический анализ результатов измерений поверхностных потенциалов ряски в разных растворах меди показал полное отсутствие различий по величинам потенциалов в нитратных и сульфатных, а также ацетатных и хлоридных растворах. Значимые отличия между потенциалами были отмечены лишь по истечении 30 мин, 2,5 и 3,0 ч от начала эксперимента в сульфатном и ацетатном, сульфатном и хлоридном, нитратном и ацетатном, нитратном и хлоридном растворах (рис. 2). При этом потенциалы растений в ацетатном и хлоридном растворах были выше, чем в сульфатных и нитратных растворах меди на  $\sim 80$  мВ (через 30 мин) и на  $\sim 70 \div 76$  мВ (через 2,5-3,0 ч). В остальные моменты фиксации потенциалы листочков в разных по анионному составу растворах не отличались между собой.

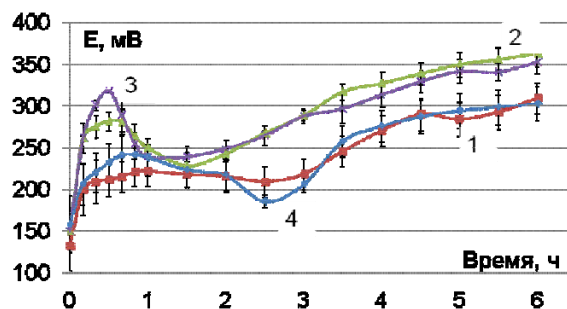


Рис. 2. Динамика поверхностных потенциалов листочков ряски крошечной в солевых растворах меди,  $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} = 10$  мг/л: 1 – нитрат меди, 2 – хлорид меди, 3 – ацетат меди, 4 – сульфат меди. Представлены средние значения и их стандартные ошибки (n от 3 до 5)

Fig. 2. Dynamics of the surface potentials of the fronds of minute duckweed in copper salt solutions. The concentration of copper,  $\text{C}_{\text{Cu}^{2+}} = 10$  mg/l. 1,2,3,4 are nitrate, chloride, acetate, and sulphate of copper. The average values and its standard deviations are presented. (n from 3 to 5)

Поверхностные потенциалы листочков в ацетатном и хлоридных растворах в течение первых 30 мин фиторемедиации достигали максимальных значений  $\sim 280 \div 320$  мВ, после чего достаточно резко снижались до  $\sim 220$  мВ в течение последующего часа. В последствии происходило плавное возрастание потенциала до  $\sim 350$  мВ к 6 ч наблюдений.

Динамика начальных значений потенциалов растений ряски в сульфатных и нитратных растворах меди несколько отличалась от измене-

ний в ацетатном и хлоридном растворах. Потенциал возрастал до  $\sim 220=250$  мВ к 40-50 мин наблюдений, затем несколько снижался в течение 2 ч, принимая минимальное значение  $\sim 200$  мВ. Далее также отмечалось повышение величин  $E$ , аналогично тому, как и в ацетатном и хлоридном растворах. Вместе с тем следует отметить, что в этих растворах потенциалы на поверхности растений имели более низкое значение (в среднем на  $\sim 50$  мВ) по сравнению с растворами на основе хлорида и ацетата меди.

Возрастание потенциала в первые 30 мин в случае ацетатного и хлоридного растворов связано, вероятнее всего, с более быстрой диффузией катионов меди к поверхности листочков и их проникновением в клетки растения. Более крупные и менее подвижные, чем катионы меди, ацетат-анионы [14], а также анионы хлора  $Cl^-$ , концентрация которых высока в клетках [2], по всей видимости, не оказывают мешающего влияния на транспорт меди в растения. Повышение содержания положительных зарядов за счет накопления ионов  $Cu^{2+}$  в клетках растения приводит к увеличению его поверхностного потенциала.

Относительно быстрое поглощение меди вызывает изменение концентрации металла в непосредственной близости от листочков; при этом вполне возможно, что происходит и обратный процесс – перенос некоторого количества ионов меди обратно в раствор. Такой процесс может протекать как пассивно, лишь за счет концентрационного градиента через белки-переносчики, так и через транспортные АТФазы, работающие с использованием химической энергии АТФ [15]. Это и может приводить к наблюдаемому снижению потенциала растения.

Дальнейшее повышение потенциала, отмеченное до конца наблюдений, вызвано, по всей вероятности, поглощением катионов меди, которая, как известно [15] принимает участие в биохимических процессах в клетках растений. Медь в высоких концентрациях оказывает токсическое действие на растения, что приводит к невозможности регулирования содержания металла в клетках.

Динамика изменения поверхностного потенциала листочков в нитратном и сульфатном растворах, как уже было сказано выше, принципиально не отличалась от ацетатного и хлоридного. Более низкие значения на 30 мин, а также через 2,5 и 3,0 ч от начала наблюдений могут быть вызваны большей подвижностью сульфат- и нитрат-анионов по сравнению с катионами меди [14]. Более подвижные анионы быстрее концентрируются у поверхности клеток, мешая, в некоторой степени, транспорту металла в растение. Замедленная

диффузия меди по сравнению с диффузией в ацетатном и хлоридном растворах приводит и к меньшему концентрационному градиенту в первый час пребывания растений в сульфатном и нитратном растворах. Вероятно, именно вследствие этого в последних случаях отмечалось меньшее по величинам, но более длительное снижение поверхностных потенциалов растения.

*Динамика поверхностных потенциалов листочков ряски крошечной в ацетатных растворах меди с разной концентрацией металла.*

В ацетатных растворах с различной концентрацией ионов меди (рис. 3) были обнаружены следующие особенности изменения потенциала. В растворе с концентрацией меди 0,1 мг/л наблюдалось повышение потенциала в течение первых 1,5-2,0 ч. В дальнейшем ход  $E$ - $t$ -кривых был практически постоянным на уровне потенциала  $\sim 350$  мВ. В растворе с концентрацией металла 1,0 мг/л  $Cu^{2+}$  на 40 мин отмечался пик на уровне  $E=314$  мВ, после чего потенциал снижался до  $\sim 240$  мВ к 1,5-2,5 ч. Затем следовало его повышение до 380 мВ к концу наблюдений (6 ч).

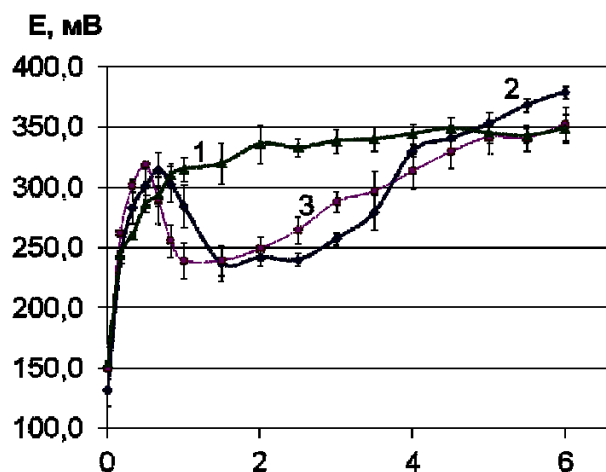


Рис. 3. Динамика поверхностных потенциалов листочков ряски крошечной в ацетатных растворах меди с разной концентрацией металла: 0,1, 1,0 и 10 мг/л. Представлены средние значения и их стандартные ошибки (n от 3 до 5)

Fig. 3. Dynamics of the surface potentials of the fronds of minute duckweed in copper acetic solutions, concentration of copper – 0, 1, 1.0, and 10 mg/l. Average values and its standard errors (n from 3 to 5) are presented

В более концентрированном растворе 10 мг/л  $Cu^{2+}$  динамика потенциала была, в целом, подобной той, что наблюдалась в растворе с концентрацией 1,0 мг/л, но время достижения пика ( $E\sim 318$  мВ) наблюдалось ранее, при этом и последующее более резкое снижение потенциала происходило быстрее, завершаясь уже к первому часу фиксации. Также следует отметить, что и восстановление потенциала происходило быстрее, чем в 10-кратно разбавленном растворе. Величины по-

верхностного потенциала листочков в растворе 1,0 мг/л были значительно меньше в течение ~3,5 ч, чем в концентрированном растворе.

Следует отметить, что достоверные различия значений потенциалов были выявлены начиная с 1,5 и до 3,0 ч измерений: в этот период потенциалы листочков, находившихся в растворе меди 0,1 мг/л были выше, чем в более концентрированных растворах. С 3,5-4-й по 6-й ч измерений поверхностные потенциалы листочков ряски, пребывавших в ацетатных растворах меди, не имели достоверных различий.

Описанная динамика потенциалов в ацетатных растворах может быть связана, в случаях с  $C_{Cu^{2+}}=1$  мг/л и 10 мг/л, с формированием концентрационных градиентов у поверхности листочков: повышение потенциалов в первые 30-40 мин определяется диффузией меди в растения, последующее снижение – обратным потоком металла из-за возросшей его концентрации в клетках и уменьшившейся в окружающем растворе. То есть между тканями растения и раствором в процессе фиторемедиации происходит непрерывный катионный обмен и по истечении ~ 4 ч устанавливается равновесное состояние.

В разбавленном растворе, вероятнее всего, имеет место лишь постепенная диффузия меди в листочки, при этом значительные перепады концентраций металла отсутствуют.

Однако следует отметить, что, независимо от концентрации раствора, потенциал листочков, начиная с 3,5-4,0 ч и до конца наблюдений, не отличался. Это свидетельствует о том, что поверхностный потенциал не в полной мере выявляет картину поступления металла в растения. Известно, что интенсивность накопления рясковой ионов металлов растет с повышением концентрации металла в окружающем растворе [16]. Этот процесс в лучшей степени отражают гистохимические исследования [17].

Работа поддержана Минорбнауки РФ в рамках проектной части госзадания № госрегистрации 11411250078.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Беркинблит М.Б., Глаголева Е.Г.** Электричество в живых организмах. М.: Наука. 1988. 98 с.;  
**Berkinblit M.B., Glagoleva E.G.** Electricity in living organisms M.: Nauka. 1988. 98 p. (in Russian).
- Медведев С.С.** Электрофизиология растений: учебное пособие. СПб.: изд-во С.-Петербургского ун-та. 1997. 122 с.;  
**Medvedev S.S.** Plant electrophysiology: tutorial. St. Petersburg: publishing house of Saint Petersburg state university. 1997. 122 p. (in Russian).
- Опритов В.А.** Проблемы и перспективы изучения биоэлектротрогенеза у высших растений. [http://www.unn.ru/pages/vestniki\\_journals/9999-0191\\_West\\_bio\\_2001/2.pdf](http://www.unn.ru/pages/vestniki_journals/9999-0191_West_bio_2001/2.pdf) (27.10.2014);  
**Opritov V.A.** Problems and perspectives of studying of bioelectrogenesis in higher plants [web resource] – access mode: [http://www.unn.ru/pages/vestniki\\_journals/9999-0191\\_West\\_bio\\_2001/2.pdf](http://www.unn.ru/pages/vestniki_journals/9999-0191_West_bio_2001/2.pdf)(27.10.2014) (in Russian).
- Опритов В.А., Пятагин С.С., Ретивин В.Г.** Биоэлектротрогенез у высших растений. М.: Наука. 1991. 214 с.;  
**Opritov V.A., Pyatygin S.S., Retivin V.G.** Bioelectrogenesis in higher plants. M.: Nauka. 1991. 214 p. (in Russian).
- Опритов В.А.** // Соросовский образоват. журн. 1996. № 9. С. 40-46;  
**Opritov V.A.** // Soros' educational journal. 1996. N 9. P. 40-46 (in Russian).
- Воробьев В.Н.** Практикум по физиологии и биохимии растений. Электрофизиология высших растений (внеклеточное отведение): учебно-методическое пособие. Казань: Казан. ун-т. 2013. 32 с.;  
**Vorob'yov V.N.** Manual on plant physiology and biochemistry. Higher plant electrophysiology (extracellular recording): tutorial. Kazan: Kazan. Un-t. 2013. 32 p. (in Russian).
- Fromm J., Lautner S.** // Plant, Cell and Environment. 2007. V. 30. P. 249-257.
- Жизнь растений. В 6 т. Т. 6. Цветковые растения. Гл. ред. А.Л. Тахтаджян. М.: Просвещение. 1982. 543 с.;  
Life of plants. In 6 v. V.6 Flowering plants. Editor-in-chief A. L. Takhtadzhyan. M.: Prosveschenie. 1982. 543 p. (in Russian).
- Novacky A., Ullrich-Eberius C.I., Lüttge U.** // Planta. 1978. V. 138. P. 263-270.
- Löppert H., Kronberger W., Kandeler R.** // Planta. 1978. V. 138. P. 133-136.
- Fischer E., Lüttge U.** // Plant Physiology. 1980. V. 65. P. 1004-1008.
- Synthetic Media for Growing Duckweeds <http://www.mobot.org/jwocross/duckweed/duckweed2.htm> (15.05.2014).
- Гланц С.** Медико-биологическая статистика. Пер. с англ. М.: Практика. 1998. 459 с.;  
**Glants S.** Biomedical statistics. Translation from English. M.: Praktika. 1998. 459 p. (in Russian).
- Крешков А.П.** Основы аналитической химии. В 3 т. Т. 1. М.: Химия. 1970. 74 с.;  
**Kreshkov A.P.** Fundamentals of analytical chemistry. In 3 v. V. 1. M.: Khimiya. 1970. 74 p. (in Russian).
- Медведев С.С.** Физиология растений: учебник. СПб.: Изд-во СПб ун-та. 2004. 336 с.;  
**Medvedev S.S.** Plant physiology: textbook. St. Petersburg: publishing house of Saint Petersburg state university. 2004. 336 p. (in Russian).
- Стоянов А.В.** Способы ускорения процессов электрохимической фиторемедиации тяжелых металлов из сточных вод. Автореф. дис. ... к.т.н. Саратов. Саратов. гос. технич. ун-т. 2011. 20 с.;  
**Stoyanov A.V.** Ways of acceleration of electrochemical phyto-remediation of heavy metals from wastewaters. Extended abstract of dissertation for doctor degree on technical sciences. Saratov. SSTU. 2011. 20 p. (in Russian).
- Валиев Р.Ш., Ольшанская Л.Н., Арефьева О.А.** // Вестн. Казан. технолог. ун-та. 2014. № 1. С. 222 – 226;  
**Valiev R.Sh., Olshanskaya L.N., Aref'eva O.A.** // Vestnik Kazan. Un-ta.. 2014. N 1. P. 222-226. (in Russian).

УДК 542.86

А.Ф. Голота, С.А. Селезнев

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СВЕТОСОСТАВОВ  
НА ОСНОВЕ СУЛЬФИДОВ СТРОНЦИЯ-КАЛЬЦИЯ**

(Северо-Кавказский федеральный университет)

e-mail: k-biochem-nch@stavsu.ru

*Исследованы спектры стационарной и стимулированной люминесценции  $SrS:Eu,Sm$  и  $CaS:Eu,Sm$ . Установлены различия в спектральных характеристиках изучаемых соединений. Определено, что в спектре возбуждения кальций-сульфидного люминофора, в отличие от стронций-сульфидного, присутствует полоса с длиной волны  $\lambda=350$  нм, за счет которой происходит увеличение уровня стационарного свечения при УФ накачке этого люминофора в области  $\lambda_{max}=365$  нм.*

**Ключевые слова:** люминофор, фотостимулированная люминесценция, спектр возбуждения, стимуляция, термостимулированная люминесценция

Проблема создания новых материалов для отображения информации стимулирует поиск новых люминесцентных композиций с полифункциональным откликом. Люминофоры, называемые «вспышечными», относятся к классу соединений, обладающих ярко выраженной способностью запасать энергию возбуждения (обычно энергию фотонов), и высвечивать ее под воздействием другого (стимулирующего) оптического излучения.

Таким свойством обладают в той или иной мере все люминофоры, но только у некоторых из них интенсивность фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) достаточна для визуального наблюдения. Среди них наиболее известны и эффективны две группы систем:

I.  $(Sr,Ca)S:(Eu,Ce),Sm$  – сульфиды стронция-кальция, активированные европием и/или церием, и сенсибилизированные самарием;

II.  $(Zn,Cd)S:Mn,Cu$  – сульфиды цинка-кадмия, активированные марганцем, часто соактивированные медью [1].

Различают два вида ФСЛ.

1. Стимулирующее излучение действует одновременно с возбуждением, и мы наблюдаем наложение ФСЛ на обычную. Такую ФСЛ часто называют «синхронной».

2. Стимулирующее излучение начинает действовать через некоторое время после прекращения возбуждения. Эту разновидность ФСЛ называют «запаздывающей».

В обоих случаях изменение интенсивности ФСЛ во времени имеет сходный характер: вклю-

чение стимулирующего излучения вызывает в возбужденном люминофоре резко нарастающий пик ФСЛ («вспышку»), после чего интенсивность стимулированного свечения достаточно быстро спадает. Наблюдаемые эффекты являются следствием того, что при воздействии на люминофоры стимулирующим ИК-излучением происходит освобождение электронов с уровней глубоких ловушек [2]. Переход электронов в зону проводимости кристалла возможен, если энергия квантов ИК-излучения соответствует, либо превосходит глубину центра захвата. Далее происходит их рекомбинация с возбужденными центрами свечения, что сопровождается единовременным высвобождением большого количества запасенной энергии в виде квантов света.

В настоящей работе рассматриваются спектральные и кинетические свойства люминесценции  $CaS:Eu,Sm$ , и  $SrS:Eu,Sm$ . Данные соединения обладают катодолюминесценцией, способны визуализировать излучение инфракрасной области спектра ( $\lambda=0,9-2$  мкм), что расширяет возможности применения рассматриваемых светосоставов в качестве материалов для отображения информации.

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ**

Образцы исследуемых люминофоров получали посредством твердофазного высокотемпературного синтеза исходных соединений в восстановительной среде. Процесс осуществляли в две стадии с целью получения однородной сульфидной матрицы кристаллофосфора активированной ионами редкоземельных элементов (РЗЭ).

Экспериментальные образцы вспышечных люминофоров исследовали в слое порошка на стекле без связующего путем записи на спектрофотометре Hitachi-850 спектров излучения и диаграмм вспышки в координатах «время-спектральная интенсивность полосы 620 или 650 нм» для SrS:Eu,Sm или CaS:Eu,Sm, соответственно. Мерой интенсивности вспышки служило процентное отношение амплитуд пиков ФСЛ испытуемого и опорного образцов на диаграммах, записанных в одинаковых условиях.

Возбуждение (накачка) образцов осуществлялась в течение 1 мин при комнатной температуре ультрафиолетовым (УФ) излучением с длиной волны  $\lambda_{\text{max}}=365$  нм, стимуляция – инфракрасным (ИК) излучением светодиода АЛ-107Б с  $\lambda_{\text{max}}=960$  нм.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведения ряда экспериментов выявлены некоторые различия в спектральных и кинетических свойствах люминесценции CaS:Eu,Sm по сравнению с SrS:Eu,Sm.

У обеих систем – CaS:Eu,Sm и SrS:Eu,Sm спектры стимулированного свечения не отличаются от стационарного и имеют сходный вид широкой бесструктурной полосы, но различаются положением ее максимума – 650 и 620 нм соответственно (рис. 1), что определяется основой люминофора.

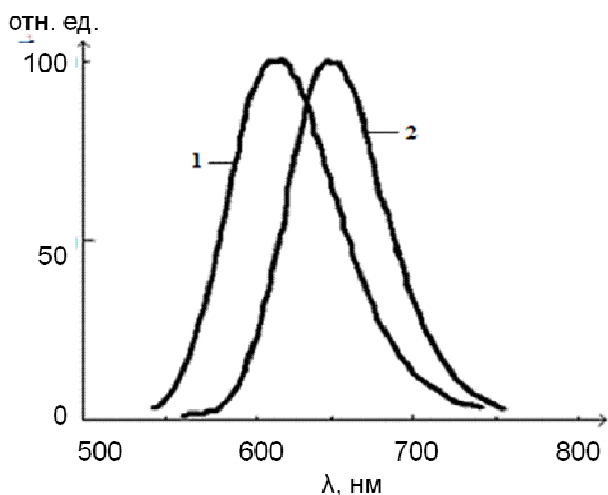


Рис. 1. Спектры стационарного и стимулированного свечения CaS:Eu,Sm (1) и SrS:Eu,Sm (2)  
Fig. 1. Spectra of stationary and stimulated luminescence of CaS:Eu, Sm (1) and SrS:Eu, Sm (2)

Структура спектров возбуждения стационарного свечения имеет более сложный вид, но также содержит ряд сходных по положению полос (рис. 2). Особенностью CaS:Eu,Sm является наличие дополнительной полосы возбуждения с максимумом около 350 нм, тогда как у SrS:Eu,Sm на-

блюдается значительный провал в данной спектральной области (рис. 2). Это обстоятельство проявляется в более высоком уровне стационарного свечения при УФ накачке люминофора на основе сульфида кальция в области 365 нм. В то же время, наблюдается более высокий уровень «восприимчивости» к возбуждающему излучению с  $\lambda_{\text{max}} = 450$  нм для системы на основе сульфида стронция.

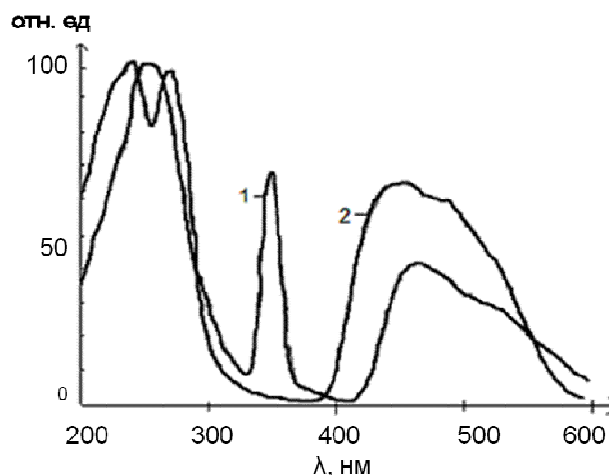


Рис. 2. Спектры возбуждения стационарного свечения CaS:Eu,Sm (1) и SrS:Eu,Sm (2)  
Fig. 2. The excitation spectra of stationary radiation of CaS:Eu,Sm (1) and SrS:Eu,Sm (2)

Заслуживает внимания еще одна особенность, отличающая CaS:Eu,Sm от SrS:Eu,Sm – более длительная вспышка при одинаковых условиях накачки и стимуляции (рис. 3).

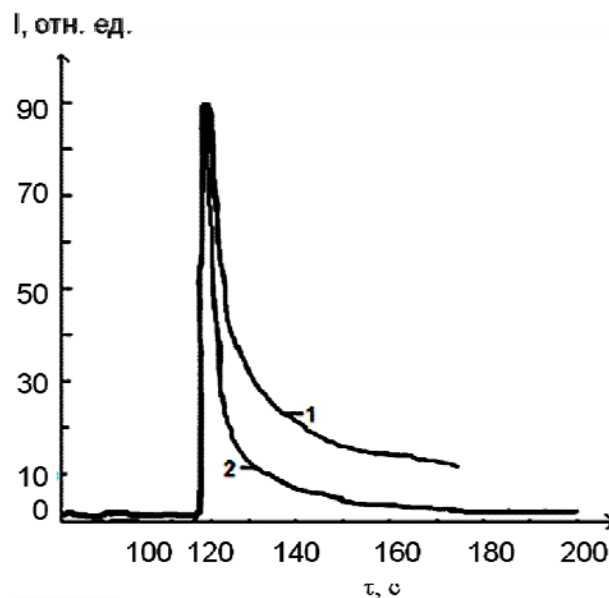


Рис. 3. Нормированные диаграммы вспышки ФСЛ CaS:Eu,Sm (1) и SrS:Eu,Sm (2)  
Fig. 3. Normalized diagrams of PSL flush for samples of CaS:Eu,Sm (1) and SrS:Eu,Sm (2)



Это различие в кинетике стационарной ФСЛ становится понятным при сравнении кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) обеих систем (рис. 4), отражающих энергетические спектры центров захвата (ловушек).

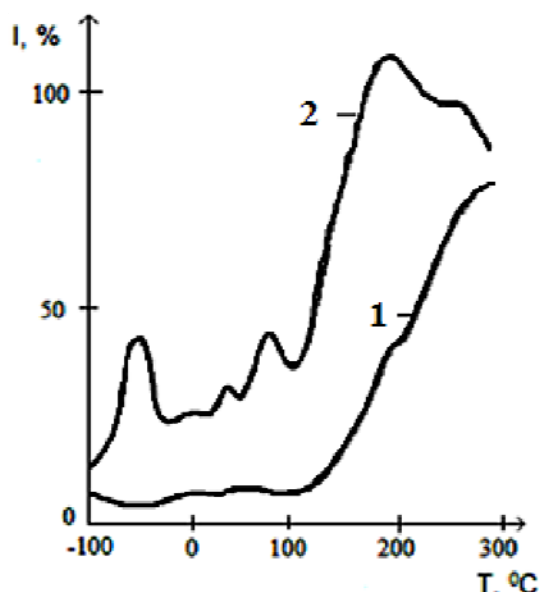


Рис. 4. Спектры ТСЛ после рентгеновозбуждения CaS:Eu,Sm (а) и SrS:Eu,Sm (б)

Fig. 4. Spectrums of TSL after x-ray excitation of CaS: Eu, Sm (a) and SrS: Eu, Sm (b)

Длительность вспышки увеличивается, если освобожденные при стимуляции носители заряда снова захватываются на способные к фотостимуляции глубокие ловушки [3,4]. Наличие большого числа мелких уровней захвата (как у SrS:Eu,Sm на рис. 4, кр.2) укорачивает вспышку, поскольку они заполняются быстрее, перехватывая энергию у глубоких уровней и рассеивая ее по кристаллу.

При постепенном замещении стронция на кальций в  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)\text{S}:\text{Eu},\text{Sm}$  (где  $0 \leq x \leq 1$ ) наблюдается переход от люминесцентных свойств SrS:Eu,Sm к свойствам CaS:Eu,Sm: максимум спектра свечения перемещается от 620 к 650 нм, усиливается полоса 350 нм в спектре возбуждения, увеличивается длительность вспышки и наблюдается изменение цвета порошка от оранжево-желтого до малинового [4].

Кафедра химии

В ходе экспериментальной работы было обнаружено, что при внесении в шихту люминофора ионов церия  $\text{Ce}^{3+}$ , в минимальном количестве, происходит повышение интенсивности вспышки кристаллофосфоров при воздействии на них ИК излучением. Мы полагаем, что наблюдаемый эффект связан с 4f-5d переходами носителей заряда в ионе  $\text{Ce}^{3+}$ . Согласно [3], энергия перехода носителей заряда с уровня 4f на 5d в катионе церия  $\text{Ce}^{3+}$  не превышает 4,96 эВ, что делает возможным участие электронов 4f-орбитали в f-f переходах. Учитывая то, что энергия 5d-состояния ниже 4f-уровня и электронные межуровневые переходы сопровождаются свечением, можно предположить, что в образцах, допированных катионами церия, будет происходить увеличение интенсивности вспышки ФСЛ. Исследовав ряд экспериментальных образцов, мы подтвердили наше предположение и определили оптимальный интервал концентраций вводимого в шихту церия, способствующий увеличению интенсивности ФСЛ. Как оказалось, пороговая концентрация вводимого агента не должна превышать 0,6% от количества внесенного активатора.

Таким образом, исследованы спектры стационарной и стимулированной люминесценции SrS:Eu,Sm и CaS:Eu,Sm. Показано наличие более глубоких уровней захвата в системе SrS:Eu,Sm. Установлено, что введение в состав люминофора Sr (Ca)S:Eu,Sm ионов  $\text{Ce}^{3+}$  приводит к повышению интенсивности вспышки ФСЛ.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Казанкин О.Н., Марковский Н.Я.** Неорганические люминофоры. Л.: Химия. 1975. 192 с.; **Kazankin O.N., Markovskiy N.Ya.** Inorganic phosphors. L.: Khimiya. 1975. 192 p. (in Russian).
2. European patent N 0180602. Int. Cl.: C 09 K 11/88.
3. **Yen W.M., Shionoya S., Yamamoto H.** Phosphor Handbook 2<sup>nd</sup> Ed. CRC Press Taylor & Francis Group 6000 Broken Sound Parkway. NW. 2007. P. 1359.
4. **Селезнев С.А., Голота А.Ф.** // Сборн. статей Общерос. с междунар. участ. науч. конф. «Полифункциональные химические материалы и технологии». Томск. 2012. С. 209; **Seleznov S.A., Golota A.F.** // Collection of papers of All-Russian scientific conference with international participation "Multifunctional chemical materials and technology" Tomsk. 2012. P. 209 (in Russian).

М.С. Солодов\*, А.С. Солодов\*, А.В. Балмасов\*\*

**ИССЛЕДОВАНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ИЗ ЭЛЕКТРОПРОВОДЯЩЕГО ПОЛИАНИЛИНА И ТЕХНИЧЕСКОГО УГЛЕРОДА ДЛЯ ЭЛЕКТРОДОВ СУПЕРКОНДЕНСАТОРОВ**

(\*Ярославский государственный технический университет,  
 \*\*Ивановский государственный химико-технологический университет)  
 e-mail: solodow.m@yandex.ru, solodov2010@gmail.com, balmasov@isuct.ru

*Проведен электрохимический синтез композита полианилин/технический углерод. Методом циклической вольтамперометрии исследованы емкостные характеристики и стабильность полученного композиционного материала и полианилина. Емкость композиционного материала определяется емкостью двойного электрического слоя и псевдоемкостью электропроводящего полимера. Оптимальное содержание технического углерода в композитном материале находится в интервале от 10 % до 40 % масс.*

**Ключевые слова:** суперконденсатор, композит, электропроводящий полианилин, технический углерод, морфология

Известны два типа суперконденсаторов [1]. Работа систем первого типа основана на заряде емкости двойного электрического слоя, присутствующего на границе раздела электрод/электролит. В качестве электродов в них обычно используют углеродные материалы, такие как активированный уголь, углеродные ткани, углеродные нанотрубки и графен. Во втором типе суперконденсаторов, так называемых псевдосуперконденсаторах, накопление энергии обеспечивается протеканием фарадеевской реакции на границе раздела электрод/электролит. Материалами электродов таких суперконденсаторов являются оксиды переходных металлов или электропроводящие полимеры. Увеличение удельной емкости и стабильности электроактивного материала электрода суперконденсатора достигается за счет комбинации фарадеевской редокс-реакции (псевдоемкостной эффект) и емкостной составляющей углеродного материала.

Целью работы являлась разработка электродного материала для суперконденсатора на основе композитного материала из электропроводящего полианилина и технического углерода. Электрохимический синтез полианилина был исследован нами ранее [2].

Процесс электрохимического синтеза композиционного материала на основе полианилина осуществляли в водном растворе сульфата анилина и серной кислоты в присутствии суспензии технического углерода. Электролиты готовили на дистиллированной воде из реактивов марки «ч.д.а.», технический углерод использовали марки N330 с размером частиц 28-46 нм. Электрохимический синтез проводился в термостатированной трехэлектродной ячейке объемом 100 мл при тем-

пературе 25 °С в потенциостатических условиях. Потенциал рабочего электрода измеряли относительно насыщенного хлоридсеребряного электрода. В качестве рабочего и вспомогательного электродов использовалась платина и нержавеющая сталь марки 12Х18Н9. Площадь рабочего электрода составляла 2 см<sup>2</sup>. Были получены композиты с содержанием технического углерода от 10 % до 40 %. С ростом концентрации технического углерода в растворе до 5 г/л наблюдалось увеличение содержания его в композите до 40 % масс., при концентрации более 5 г/л доля технического углерода не изменялась. Морфологию полианилина и синтезированных композитов полианилин/технический углерод определяли методом сканирующей электронной микроскопии на приборе LEO 430. Удельную емкость и стабильность синтезированных композитов определяли методом циклической вольтамперометрии с использованием потенциостата/гальваностата IPC-Pro.

С целью определения оптимального режима электрохимического синтеза полианилина, обладающего наибольшей удельной емкостью, было исследовано влияние потенциала получения электропроводящего полимера из раствора, содержащего 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.1 М сульфата анилина, на его емкостные характеристики. Известно, что удельная емкость проводящего полимера связана с его электропроводностью и окислительно-восстановительными свойствами. Было установлено, что наибольшим значением удельной емкости обладает полианилин, полученный при потенциале 0.75 В, при увеличении потенциала полимеризации наблюдается уменьшение удельной емкости. Морфология полианилина, полученного при потенциале 0.75 В, представлена на рис. 1.

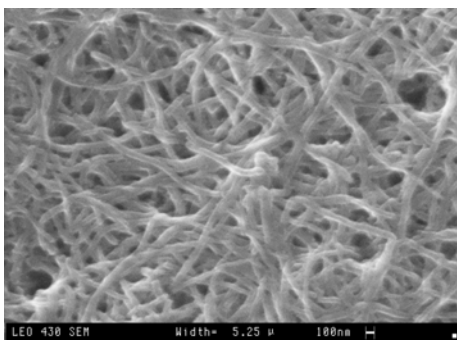


Рис. 1. СЭМ-изображение осадка полианилина, полученного в растворе 0.1 М сульфата анилина и 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в потенциостатическом (E = 0,75 В) режиме

Fig. 1. The SEM image of polyaniline precipitate prepared in 0.1 M aniline sulfate and 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in a potentiostatic (E = 0.75) mode

Видно, что полученный полимер обладает структурой переплетенных нановолокон длиной несколько мкм и диаметром 60-80 нм.

Электрохимический синтез композиционного материала проводили в растворе 0.1 М сульфата анилина и 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии суспензии технического углерода. На рис. 2 представлена морфология композита полианилин/технический углерод, полученного при потенциале 0.75 В.

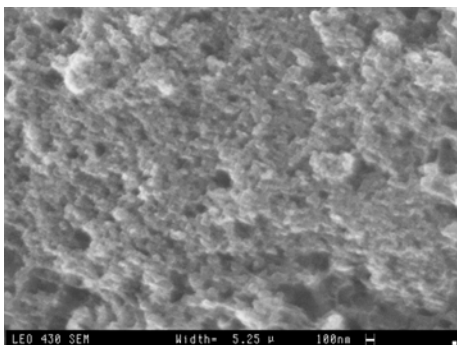


Рис. 2. СЭМ-изображение композита полианилин/технический углерод

Fig. 2. SEM image of the polyaniline / carbon black composite

Полученные результаты свидетельствуют о том, что в присутствии технического углерода происходит образование композита с полианилином, при этом проводящий полимер равномерно покрывает поверхность зерен углеродного материала. На рис. 2 можно наблюдать структурные элементы шарообразной формы диаметром около 50 нм. Полученный композит имеет плотноупакованную зернистую структуру.

С использованием потенциостата IPC-Pro были проведены исследования емкостных характеристик полианилина и композита полианилин/технический углерод. Методом циклической вольтамперометрии в растворе 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в диапазоне потенциалов от 0 до 0.7 В были определены удельные емкости полученных материалов, которые рассчитывали по формуле:

$$C_{sp} = \frac{\int_{I \geq 0} IdE}{\Delta E V_s m},$$

где  $C_{sp}$  – удельная емкость, Ф/г;  $I$  – ток, А;  $E$  – потенциал, В;  $\Delta E$  – диапазон изменения потенциала, В;  $V_s$  – скорость развертки потенциала, мВ/с;  $m$  – масса композита, г.

Типичные вольтамперограммы для композиционного материала полианилин/технический углерод в растворе серной кислоты представлены на рис. 3. Было установлено, что материал подложки не влияет на удельную емкость полианилина и композита.

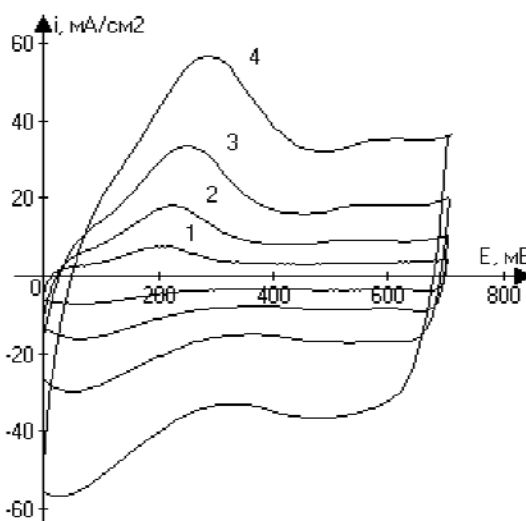


Рис. 3. Циклические хроновольтамперограммы, полученные в растворе 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> на электроде с композитом полианилин/технический углерод при разных скоростях изменения потенциала, мВ/с: 1 – 10; 2 – 25; 3 – 50; 4 – 100. t = 25 °С

Fig. 3. Cyclic chronovoltamperograms obtained in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution on the electrode with the polyaniline / carbon black composite at different rates of change of the potential, mV/s 1 - 10; 2 - 25; 3 - 50; 4 - 100. t = 25 °С

С ростом скорости развертки потенциала наблюдается увеличение катодных и анодных токов.

Наблюдаемое на рис. 4 снижение емкости полианилина с ростом потенциала синтеза связано с образованием более окисленной формы полимера. Максимальной удельной емкостью, достигающей 790 Ф/г, обладает полимер, полученный при потенциале 0.75 В. Выше этого потенциала происходит переход полианилина из эмералдиновой формы в пернигранилиновую форму, которая характеризуется пониженной окислительно-восстановительной активностью и, как следствие, малой удельной емкостью. Снижение емкости при увеличении скорости развертки связано с возрастанием омических потерь в слое полимера. Для полученного композита полианилин/технический углерод значение удельной емкости ниже и составляет



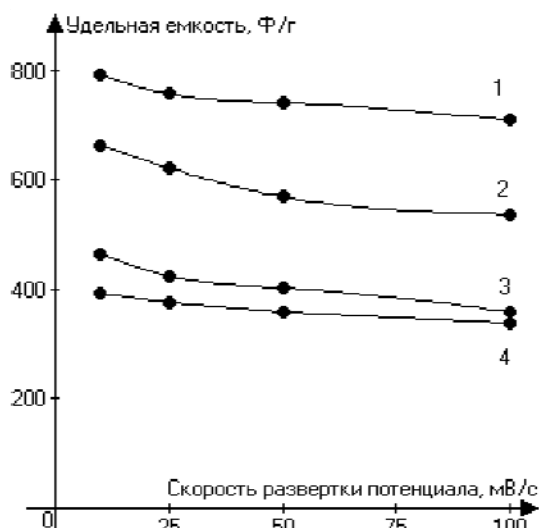


Рис. 4. Зависимость удельной емкости полианилина (1 – 3) и композиционного материала (4) в растворе 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> от скорости изменения потенциала. Полианилин получен при потенциале: 1 – 0.75 В; 2 – 0.8 В; 3 – 0.9 В; 4 – 0.75 В в присутствии технического углерода концентрацией 5 г/л. Емкости при 10 мВ/с, Ф/г: 1 – 790; 2 – 664; 3 – 463; 4 – 392

Fig. 4. The dependence of the specific capacitance of polyaniline (1 – 3) and composite material (4) on the rate of potential change. Polyaniline was obtained at the potential of 1- 0.75 V; 2 - 0.8 V; 3 - 0.9 V; 4 - 0.75 V in the presence of carbon black at the concentration of 5 g/l. Conditions: 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Capacitance at 10 mV/s, P/g: 1 – 790; 2 – 664; 3 – 463; 4 - 392

392 Ф/г. Это связано с тем, что емкость композита определяется долей полианилина, характеризующегося фарадеевской емкостью, а емкость двойного электрического слоя технического углерода вносит незначительный вклад, т.к. частицы углерода покрыты полимерным слоем. С другой стороны, включение в состав электроактивного мате-

риала углеродных частиц обеспечивает повышение электропроводности активной массы, что имеет важное значение при интенсивных режимах заряда и разряда.

Еще одной важной характеристикой электродного материала суперконденсаторов является способность сохранять свою емкость при многократных циклах заряда/разряда. Поэтому было проведено исследование стабильности материалов методом циклической вольтамперометрии путем многократного сканирования потенциала электрода в диапазоне потенциалов 0-0.7 В при скорости сканирования 100 мВ/с. Полученные результаты свидетельствуют о высокой стабильности композитов при многократных (1000) циклах заряда/разряда. После 1000 циклов сохраняется более 90 % первоначальной емкости композита.

Таким образом, композиционные материалы на основе электропроводящего полианилина и технического углерода, обладающие достаточно высокой удельной емкостью, могут найти применение при создании электродов для суперконденсаторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Conway B.E.** Electrochemical Supercapacitors, Scientific Fundamentals and Technological Applications. Kluwer Academic/Plenum Press. New York. 1999.
2. **Солодов М.С., Солодов А.С., Соболева Е.С., Кошель С.Г.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 10. С. 64-67;  
**Solodov M.S., Solodov A.S., Soboleva E.S., Koshel S.G.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 10. P. 64-67(in Russian).

Кафедра общей химической технологии и электрохимического производства ЯГТУ,  
кафедра технологии электрохимических производств ИГХТУ

Е.А. Мезина, Н.В. Лосев, И.М. Липатова

## ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ХИТОЗАНА И МЕХАНО-АКУСТИЧЕСКИ АКТИВИРОВАННОЙ МИКРОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

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

*Исследовано влияние механоакустического воздействия, реализуемого в роторно-импульсном аппарате, на состояние водных суспензий микрокристаллической целлюлозы (МКЦ). Установлено, что механическая активация суспензий вызывает увеличение их седиментационной устойчивости, изменение  $\zeta$ -потенциала, а также повышение водоудерживающей и сорбционной способности МКЦ, что связано с измельчением частиц и аморфизацией их поверхности. Показано, что предварительная механическая активация МКЦ перед введением в водные растворы хитозана позволяет в несколько раз увеличить прочность композиционных (1:1) хитозан-целлюлозных пленок.*

**Ключевые слова:** хитозан, роторно-импульсный аппарат, механоакустическое воздействие, микрокристаллическая целлюлоза

Хитозан – природный ионогенный полисахарид, обладающий биологической активностью и комплексом других ценных в практическом отношении свойств. В слабокислых водных средах он образует вязкие растворы, из которых формуют пленки, микрокапсулы, аппреты и мембраны, а также матрицы-носители для производства лекарственных препаратов. Однако хитозан является дорогим материалом, поэтому для изготовления изделий можно добавлять более дешевый компонент в качестве инертного наполнителя [1]. В этом отношении большой интерес представляют композиционные материалы на основе хитозана, содержащие в качестве наполнителя целлюлозу. Такие материалы, сочетающие в себе доступность целлюлозы с уникальными свойствами хитозана, являются абсолютно экологичными и могут использоваться для изготовления сорбентов, защитных покрытий для пищевых продуктов, пленочных перевязочных материалов. При получении наполненных хитозановых пленок сталкиваются с проблемой резкого снижения их прочности с увеличением содержания наполнителя. В работе [2] продемонстрирована высокая эффективность использования механической активации формовочных суспензий, осуществляемой в роторно-импульсном аппарате, для повышения физико-механических характеристик наполненных хитозановых пленок. Однако прием совместной механической активации хитозана и наполнителя в некоторых случаях не может быть применен, в частности, при введении в хитозановую матрицу лекарственного препарата, чувствительного к жестким физическим воздействиям. В настоящей работе рассмотрен способ предварительной механической активации наполнителя в

виде водной суспензии перед введением в раствор хитозана. В качестве наполнителя использована микрокристаллическая целлюлоза (МКЦ).

Цель работы заключалась в выявлении закономерностей влияния условий жидкофазной механической активации, осуществляемой в роторно-импульсном аппарате, на состояние водных суспензий МКЦ и физико-механические, а также сорбционные свойства хитозан - целлюлозных пленок.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения наполненных пленок использовали 4% растворы хитозана с ММ 120 000 и степенью деацетилирования 0,78 (ЗАО «Биопрогресс», г. Щелково) и МКЦ с исходным средним размером частиц 36 мкм.

Водные суспензии МКЦ с концентрацией твердой фазы 1-12 мас.% обрабатывали в лабораторном роторно-импульсном аппарате (РИА) в режиме рецикла. Аппарат состоит из чередующихся, соосно расположенных неподвижных и вращающихся цилиндрических колец с прямоугольными каналами. Средний зазор между вращающимися и неподвижными элементами рабочей камеры составляет 0,3 мм. Скорость вращения ротора 5000 об·мин<sup>-1</sup>, чему соответствует градиент скорости сдвига 17,4·10<sup>4</sup> с<sup>-1</sup>. Продолжительность обработки варьировали в диапазоне 4-40 с.

Средний размер частиц ( $d_{cp}$ ) в механически обработанных суспензиях измеряли на лазерном дифракционном анализаторе размера частиц «ANALYSETTE 22» КОМПАКТ.

Определение  $\zeta$ -потенциала частиц МКЦ осуществляли методом электрофореза по скорости

движения фронта суспензии в электрическом поле [3] на лабораторной установке, состоящей из U-образной стеклянной трубки с электродами.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре Дрон-4, в диапазоне  $2\theta=4^\circ-40^\circ$ , Ni-фильтр, режим непрерывной записи со скоростью  $1 \text{ град}\cdot\text{мин}^{-1}$ .

Исследование сорбции анионного красителя (С.I. Reactive Blue 21) образцами исходной и предварительно механически активированной МКЦ проводили при гидромодуле 100 и исходной концентрации красителя  $3,2\cdot 10^{-5} \text{ моль}\cdot\text{л}^{-1}$ . Концентрацию красителя в растворе контролировали спектрофотометрическим методом (спектрофотометр «Specol 221») при длине волны 664 нм. Массу сорбента определяли по окончании процесса сорбции путем его отделения, высушивания и взвешивания, вычитая из полученного результата массу сорбированного красителя.

Определение водоудерживающей способности (ВУС) активированных образцов МКЦ проводили, центрифугируя суспензии непосредственно после их механической обработки. Сырой уплотненный осадок отделяли и многократно отжимали между листами фильтровальной бумаги, которые заменяли новыми до исчезновения мокрого отпечатка. Определение ВУС исходной МКЦ проводили выдерживанием исследуемого образца в дистиллированной воде в течение 20 ч, после чего образец отфильтровывали через ткань, отделяли и отжимали. Влажный материал взвешивали ( $m_1$ ), потом высушивали до постоянной массы и снова взвешивали ( $m_0$ ). Величину ВУС рассчитывали по формуле

$$\text{ВУС} = [(m_1 - m_0) / m_0] \cdot 100\%$$

Влагопоглощение (W, %) сухих образцов МКЦ определяли как процент увеличения их массы после выдерживания в эксикаторе над водой при температуре  $20^\circ\text{C}$  в течение суток.

Определение динамической вязкости суспензий МКЦ в растворах хитозана проводили на ротационном вискозиметре «РЕОТЕСТ 2» с рабочим узлом «цилиндр в цилиндре» при  $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$  в диапазоне скоростей сдвига  $0,2-1,3\cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ .

Пленки из суспензий МКЦ в растворах хитозана формовали по сухому способу. Суспензии (10-20 мл) наливали в плоские кюветы из оргстекла и выдерживали при комнатной температуре на воздухе до полного высыхания. Толщина пленок составляла 30-50 мкм. Перед определением разрывных нагрузок пленки кондиционировали в гидростате при постоянной влажности 65%. Механические свойства пленок исследовали в условиях одноосного растяжения на разрывной машине РМ-3. Скорость приложения нагрузки –  $100 \text{ мм}\cdot\text{мин}^{-1}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Наиболее важными факторами воздействия на состояние обрабатываемых в РИА жидких материалов являются ультразвуковые колебания и, соответственно, кавитация, а также высокие сдвиговые напряжения, которым жидкость подвергается в узких (0,1-0,5 мм) зазорах между элементами ротора и статора [4]. При механической обработке суспензий в РИА под действием кавитации, а также соударений частиц друг с другом и со стенками аппарата происходит их измельчение. Средний размер частиц суспензии в результате обработки в РИА в течение 4 с уменьшается с 36 до 24 мкм. Как показали микроскопические исследования, изначально мелкие частицы после обработки могут сохранять свой размер, однако их поверхность также претерпевает изменения за счет кавитационной эрозии [5]. В работе [6] на основании данных рентгеноструктурных исследований было показано, что обработка в РИА водных суспензий другого нерастворимого полисахарида – хитина, который имеет сходную с целлюлозой структуру, вызывает снижение кристалличности полимера, которое более выражено у сырых образцов. Для высушенных образцов было зафиксировано лишь незначительное различие в дифрактограммах исходного и механически обработанного полимера, что связано с процессами рекристаллизации в ходе сушки. В данной работе были сняты дифрактограммы исходных и механически активированных образцов МКЦ, отделенных от водных суспензий центрифугированием и отжатых без высушивания. Представленные на рис. 1 дифрактограммы сырых образцов подтверждают, что механическая активация МКЦ также приводит к снижению степени упорядоченности в структуре полимера, о чем можно судить по уменьшению интенсивности центрального рефлекса при  $2\theta=23^\circ$ . Увеличение интенсивности диффузного максимума в области  $25-33^\circ$ , связанного с присутствием в образцах воды, объясняется более высоким ее содержанием в активированной МКЦ (табл. 1).

Следствием изменения состояния поверхности частиц является увеличение водоудерживающей способности МКЦ и ее сорбционной способности, в частности, по отношению к красителю. В табл. 1 представлены данные по влиянию продолжительности механической обработки в РИА на характеристики водных 4% суспензий МКЦ.

Из представленных в табл. 1 данных следует, что наибольшее снижение среднего размера частиц происходит в первый момент обработки, после чего процесс измельчения замедляется. Изменение других показателей, характеризующих

состояние поверхности частиц МКЦ, не коррелирует с размером частиц. Комплексное воздействие кавитации, а также сдвиговых и срезающих напряжений, которым суспензия подвергается при обработке в РИА, приводит к аморфизации поверхности частиц МКЦ, увеличению удельной поверхности и степени набухания. Это в свою очередь приводит к значительному увеличению способности МКЦ удерживать воду после ее отделения и исчерпывающего отжима по сравнению с неактивированным образцом. Показатель ВУС уже в первый момент обработки увеличивается в полтора раза, после чего наблюдается его уменьшение с увеличением продолжительности обработки. Сорбционная емкость по отношению к анионному красителю ( $E_{кр}$ ) также экстремально зависит от продолжительности механического воздействия на суспензии МКЦ. Значения влагопоглощения ( $W, \%$ ) высушенных образцов активированной МКЦ мало отличается от таковых для исходного образца. Это связано с тем, что при высушивании происходят процессы рекристаллизации, за счет чего кристаллическая структура поверхностных слоев частиц в значительной мере восстанавливается. Экстремальный характер зависимости ВУС и сорбционной способности по отношению к красителю от продолжительности механического воздействия позволяют предположить, что процессы реструктурирования и рекристаллизации полимера на поверхности частиц МКЦ имеют место и в ходе механической обработки водной суспензии. По-видимому, образование новой восстановленной структуры полимера происходит с участием более подвижных низкомолекулярных фрагментов макромолекул, возникших в результате механокрекинга.

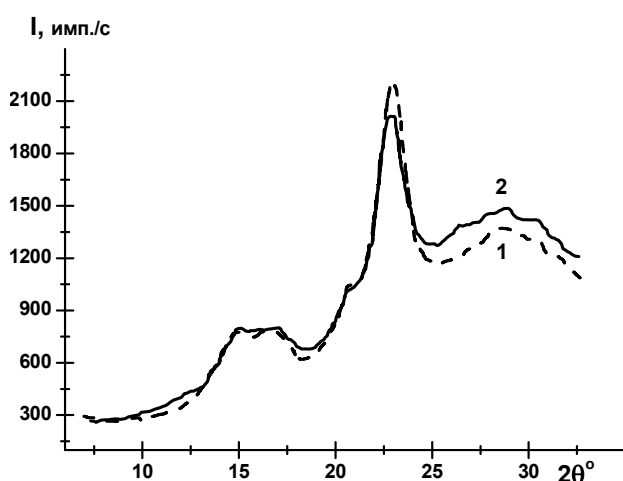


Рис. 1. Дифрактограммы сырых образцов исходной (1) и механически активированной (2) суспензий МКЦ  
Fig. 1. Diffraction patterns of MCC initial suspensions (1) and suspensions after mechanical treatment (2)

**Таблица 1**  
**Влияние продолжительности механической обработки в РИА на характеристики водных 4% суспензий МКЦ**

**Table 1. The influence of duration of mechanical activation in rotarno-pulse devices on characteristics of 4% aqueous suspensions of microcrystalline cellulose**

Время обработки, с	$d_{ср}, \mu\text{м}$	ВУС, %	W, %	$E_{кр} \cdot 10^3, \text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	$\zeta, \text{мВ}$
без активации	36,2	202	15,2	1,6	-6,2
4	24,2	301	16,8	2,0	-10
10	18,1	279	16,2	2,2	-7,6
20	18,2	250	14,9	1,8	-9,1
40	17,1	216	13,4	1,7	-8,3

Примечание: \* Активированные суспензии МКЦ вводили в раствор красителя, время достижения равновесной сорбции 20 ч

Note: \* Activated MCC suspension was injected into the dye solution, the time of reach of equilibrium sorption is 20 h

Изменение  $\zeta$ -потенциала на поверхности частиц обусловлено накоплением карбоксильных и карбонильных групп за счет механоиницированных химических процессов на поверхности частиц МКЦ, среди которых первостепенное значение имеют процессы окисления и деструкции. Суммарным следствием изменения размера частиц и увеличения заряда на их поверхности является значительное увеличение седиментационной устойчивости суспензий МКЦ. Так в необработанной суспензии уже через 30 мин после приготовления образуется плотный осадок, в то время как активированная суспензия устойчива в течение суток. Для сравнительной оценки седиментационной устойчивости суспензий использовали автоматический режим измерения оптической плотности их верхнего слоя (рис. 2).

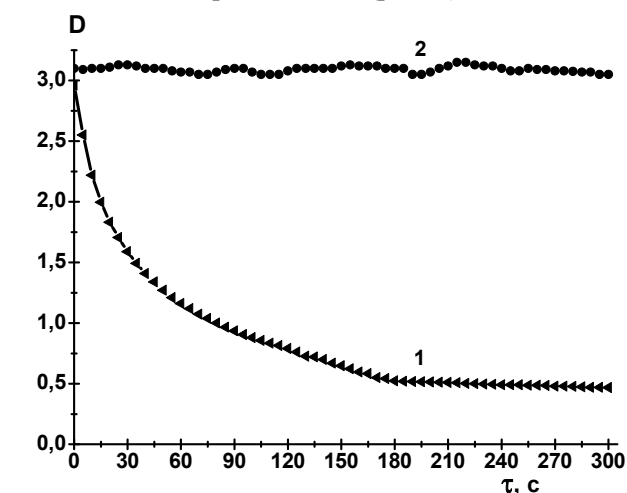


Рис. 2. Кинетические кривые изменения оптической плотности верхнего слоя исходной (1) и механически активированной (2) суспензий МКЦ в 2%-ном растворе хитозана  
Fig. 2. Kinetics of optical density changes in upper layer of MCC initial suspensions (1) and suspensions after mechanical treatment (2) in a 2% chitosan solution

Для исследования влияния наполнителя на реологическое поведение дисперсий МКЦ в растворе хитозана предварительно активированные и необработанные 4% суспензии МКЦ смешивали в соотношении 1:1 с 4%-ми растворами хитозана в 2% уксусной кислоте. На рис. 3 представлены кривые течения полученных дисперсий, а также раствора хитозана без наполнителя, полученного разбавлением 4% раствора водой в том же соотношении (1:1). Увеличение угла наклона кривых течения раствора хитозана при введении в него МКЦ свидетельствует о структурирующем действии наполнителя. При этом увеличение структурной составляющей вязкости существенно больше в случае введения предварительно активированной МКЦ. Загущение растворов связано с формированием на частицах наполнителя адсорбционных слоев хитозана, удерживающихся за счет образования водородных связей. Активированные суспензии имеют высокое содержание мелкой фракции частиц и, соответственно, большую величину удельной поверхности. Кроме того, активированная МКЦ отличается большей доступностью функциональных групп (главным образом гидроксильных) за счет кавитационной эрозии поверхности частиц.

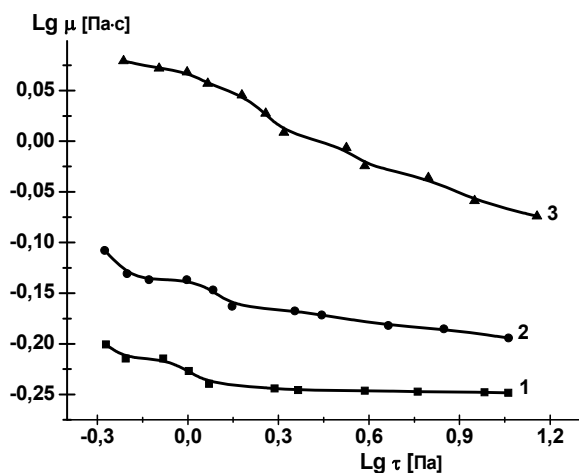


Рис. 3. Кривые течения раствора хитозана (1) и суспензий на его основе, содержащих неактивированную (2) и предварительно активированную в РИА (3) МКЦ

Fig. 3. Curves of the current of chitosan solution (1), suspensions on its base containing MCC without activation (2) and MCC after preliminary activation in a rotor-pulse device (3)

Для исследования влияния предварительной активации МКЦ на пленкообразующую способность хитозан-целлюлозных дисперсий смешивали равные объемы суспензии МКЦ и раствора хитозана. При этом суспензия и раствор имели одинаковую концентрацию полимеров по сухому веществу. Из полученных смесей формовали пленки, которые в сухом состоянии содержали

50% наполнителя. Представляло интерес выяснить, как влияет концентрация твердой фазы в момент обработки в РИА на эффективность активации частиц. Для поддержания одинакового состава пленок обработанные суспензии МКЦ разбавлением доводились до концентрации (2 мас%), после чего смешивались с 2% раствором хитозана. В табл. 2 представлены данные по влиянию содержания твердой фазы в обрабатываемых водных суспензиях на размер частиц и разрывные нагрузки хитозановых пленок, содержащих 50 мас% МКЦ, активированной в виде суспензии соответствующей концентрации.

Из данных табл. 2 следует, что в диапазоне 2-12 мас% концентрация МКЦ в момент механической обработки в РИА мало влияет на размер частиц и прочность композиционных пленок. Во всех случаях предварительная механическая активация МКЦ в РИА в течение 4 с давала в среднем пятикратное увеличение разрывной нагрузки наполненных пленок. Некоторое повышение эффективности активации с ростом концентрации суспензии можно, по-видимому, объяснить увеличением частоты соударений частиц друг с другом и со стенками аппарата, а также возрастанием сдвиговой составляющей воздействия.

Таблица 2

**Влияние концентрации МКЦ в обрабатываемых в РИА суспензиях на размер частиц и разрывную нагрузку пленок хитозан-МКЦ (50:50)**

Table 2. The influence of MCC concentration treated in rotorn-pulse devices on suspensions particle size and breaking load of films of chitosan-MCC (50:50)

$C_{\text{МКЦ}}$ , мас%	$\sigma$ , МПа	$d_{\text{ср}}$ , мкм
без активации	9	36,0
2	42	24,5
4	45	22,9
6	46	22,2
8	44	21,8
10	48	21,7
12	49	20,5

На рис. 4 представлены зависимости прочности хитозановых пленок, содержащих 50 мас% МКЦ, от продолжительности предварительной активации наполнителя в виде 4% суспензий. Максимальная прочность пленок достигалась при времени обработки 4 с, дальнейшее увеличение продолжительности активации приводило к снижению эффекта (рис. 4, кривая 1). Этот результат согласуется с данными табл. 1 и сделанном на их основании выводе о возможности повторного структурирования полимера в поверхностных слоях частиц МКЦ при увеличении продолжительности воздействия.

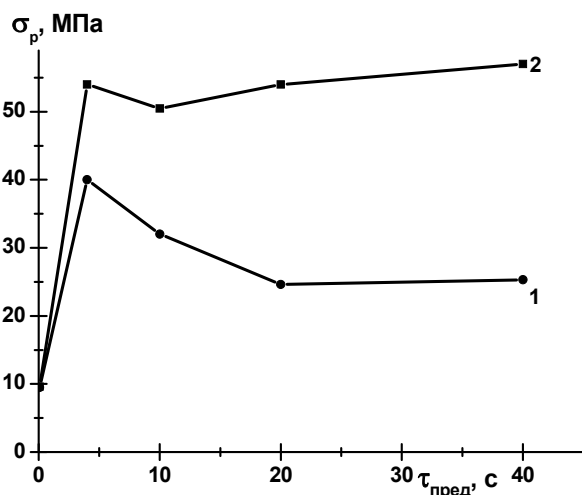


Рис. 4. Зависимости прочности композиционных (1:1) хитозан-целлюлозных пленок от времени предварительной активации МКЦ в воде (1) и в воде с добавкой 0,1% хитозана (2)

Fig. 4. Strength dependences of composite (1:1) chitosan-cellulose films on MCC preliminary activation time in water and in water with 0.1% of chitosan

Интересные результаты дал опыт по осуществлению предварительной активации водной суспензии МКЦ в присутствии небольших добавок (0,1 мас%) хитозана. Как следует из данных рис. 4 (кривая 2) в этом случае получен более высокий эффект активации в отношении прочности композиционных пленок. Кроме того, присутствие адсорбированного хитозана сдерживает процессы рекристаллизации на поверхности частиц МКЦ, поэтому снижения прочности наполненных пленок с увеличением времени предварительной активации наполнителя не наблюдается. Этот результат можно объяснить следующим образом. Физико-механические свойства полимерных материалов, содержащих наполнитель, определяются как размером частиц дисперсной фазы, так и величиной межфазных энергий. Одним из способов снижения энергии межфазного натяжения при получении композиционных материалов является прививка мономера на поверхности частиц наполнителя, инициируемая химически или путем различных физических воздействий [7]. Химические эффекты кавитации в водных средах связаны с действием на полимер возникающих в результате гомолиза воды активных частиц  $\text{OH}^\cdot$  и  $\text{H}^\cdot$ , способных инициировать деструкцию полимера по свободнорадикальному механизму [8]. Есть основания предполагать, что в нашем случае, когда в кавитирующей водной среде одновременно осуществляется измельчение частиц и разрыв макромолекул хитозана, возможна его механоиницируемая прививка на активированных поверхностях частиц МКЦ за счет рекомбинации макрорадикалов. Известно, что при измельчении на вновь

вскрываемых поверхностях возникают так называемые «горячие» активные центры, исчезающие после прекращения воздействия в результате физической и химической релаксации [9]. При измельчении же в присутствии другого полимера, находящегося в дисперсионной среде в растворенном состоянии, с учетом мощного ускорения массообмена и дегидратации активные центры успевают реализоваться в химическом взаимодействии. В частности, возможно взаимодействие между аминогруппами хитозана и альдегидными группами на поверхности МКЦ, возникающими при активированном гидролизе глюкозидных связей. Хитозан в водных растворах является поликатионом, поэтому наблюдается снижение отрицательных значений  $\zeta$ -потенциала частиц МКЦ после ее активации в присутствии хитозана. Так при выбранной концентрации добавляемого хитозана (0,1%)  $\zeta$ -потенциал частиц активированной суспензии снижался до  $-2,5$  мВ, в то время как при активации без добавок его значение составляло  $-10$  мВ. Таким образом, в рассматриваемом случае при получении композиции для формирования пленок наполнителем является МКЦ, модифицированная по поверхности частиц прививкой хитозана, что и обуславливает снижение межфазных энергий на границе наполнитель-полимерная матрица. Снижение межфазных энергий, в свою очередь, способствует увеличению прочности соответствующих композиционных пленок.

#### ВЫВОДЫ

1. Исследовано влияние механоакустического воздействия, реализуемого в роторно-импульсном аппарате, на состояние водных суспензий МКЦ. Установлено, что механическая активация суспензий вызывает увеличение вододерживающей и сорбционной способности МКЦ, что связано с измельчением частиц и аморфизацией их поверхности.

2. Предварительная механическая активация МКЦ путем обработки ее водных суспензий в роторно-импульсном аппарате перед введением в водные растворы хитозана позволяет в несколько раз увеличить прочность композиционных (1:1) хитозан-целлюлозных пленок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Устинов М. Ю., Вихорева Г. А., Артеменко С. Е., Алиев А. Д., Кечекьян А.С. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 44. № 11. С. 1916-1921; Ustinov M. Yu., Vikhoreva G.A., Artemenko S.E., Aliev A.D., Kechek'yan A.S. // Polymer science. B. 2003. V. 45. N 11-12. P. 321-325.
2. Лосев Н.В., Липатова И.М. // ЖПХ. 2009. Т. 82. Вып. 3. С. 445-450;

- Losev N.V., Lipatova I.M. // Zhurn. Prikl. Khimii. 2009. V. 82. N 3. P. 445-450 (in Russian).
3. Григоров О.Н. Электрокинетические явления. Л.: ЛГУ. 1973. 122 с.;  
Grigorov O.N. Electro kinetic phenomena. L.: LGU. 1973. 122 p. (in Russian).
  4. Балабышко А.М., Зимин А.И., Ружицкий В.П. Гидродинамическое диспергирование. М.: Наука. 1998. 306 с.;  
Balabyshko A.M., Zimin A.I., Ruzhitskiy V.P. Hydrodynamic dispersion. M.: Nauka. 1998. 306 p. (in Russian).
  5. Новицкий Б.Г. Применение акустических колебаний в химико-технологических процессах. М.: Химия. 1983. 192 с.;  
Novitskiy B.G. Application of acoustic vibrations in processes of chemical technology. M.: Khimiya. 1983. 192 p. (in Russian).
  6. Липатова И.М., Макарова Л.И. // ЖПХ. 2010. Т. 83. № 1. С. 148–153;  
Lipatova I.M., Makarova L.I. // Journal of Applied Chemistry 2010. V. 83. N 1. P. 145-150.
  7. Иванчев С.С., Дмитренко А.В. // Успехи химии. 1982. Т. 51. № 7. С. 1178-1200;  
Ivanchev S.S., Dmitrenko A.V. // Uspekhi Khimii. 1982. V. 51. N 7. P. 1178-1200 (in Russian)
  8. Doulah M.S. // J. Appl. Polym. Sci. 1978. V. 22. P. 1735-1743.
  9. Schrader R., Hoffman B. Festkorperchemie. Beitrage aus orscung und Praxis. Leipzig. 1973. 528 p.

УДК 678.37.28.015

И.А. Кириш\*, Т.И. Чалых\*\*

## УЛЬТРАЗВУКОВАЯ ОБРАБОТКА РАСПЛАВОВ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ РАЗЛИЧНОЙ ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ

(\*Московский государственный университет пищевых производств,

\*\*Российский экономический университет им. Г.В. Плеханова)

e-mail: irina-kirsh@yandex.ru, tichalykh@rambler.ru

*Приведены результаты исследования влияния ультразвука на совместную переработку смесей полимеров, моделирующих отходы полимеров при вторичной переработке. Определяли влияние циклов переработки на изменение вязкости, молекулярной массы и физико-химических свойств как исходных полимеров, так и их смесей.*

**Ключевые слова:** полимеры, ультразвук, вязкость, молекулярная масса, физико-механические свойства

В последнее время все большую актуальность приобретает проблема вторичной переработки полимерных отходов. Наибольшие сложности возникают при повторной переработке смешанных отходов, поскольку полимеры, входящие в состав смеси зачастую являются термодинамически несовместимыми. Разделение полимерных пленочных отходов является экономически нецелесообразным, например, в случае многослойных пленок. Кроме этого, полимеры в результате повторной переработки могут изменять свои первоначальные свойства, поэтому существует необходимость в эффективных методах модификации с целью дальнейшего использования вторичного полимерного сырья [1,2].

В последнее время возрастает интерес к различным методам модификации полимеров, в том числе и к использованию энергии ультразвуковых колебаний [1-2]. Изучению влияния ультра-

звука на свойства и структуру полимеров посвящено значительное количество работ, которые подробно описаны в [2-5]. Большинство работ по влиянию ультразвука было проведено на растворах полимеров, в которых наблюдали процессы деструкции полимеров, уменьшение молекулярной массы, что сближает параметры растворимости термодинамически несовместимых полимеров [3,4]. В случае действия ультразвука (УЗ) на расплавы полимеров, когда полимер находится в вязкотекучем состоянии и имеет высокую вязкость по сравнению с растворами, в литературе встречаются достаточно противоречивые сведения. Одни авторы показывают, что деструкция под действием УЗ отсутствует и происходит только изменение вязкости полимеров [2], другие – отмечают изменение свойств полимеров за счет протекания процессов деструкции [5]. В связи с этим мы считали целесообразным провести исследования

влияния ультразвуковой энергии на расплав полимеров с целью разработки нового способа повторной переработки отходов, состоящих из полимеров различной химической природы.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были выбраны полиэтилен высокого давления (ПЭ) марки Казпэлен 15813-020 (ГОСТ 16337-77), полипропилен (ПП) марки Каплен ПП-01003 (ГОСТ 16337-77), полиамид-6 (ПА) марки 210/310 (ОСТ 6-06-С9-83), полиэтилентерефталат (ПЭТФ) марки Г-80 (ГОСТ Р 51695-2000), кромки многослойной полиэтилен-полиамидной пленки торговой марки FS5150 компании CrioVac г. Волгоград.

Для исследования были взяты индивидуальные полимеры и их модельные смеси различного состава. Исходные образцы получали с помощью метода экструзии в виде стренг. Для дальнейших исследований образцы прессовали в виде пленок (для исследований методом ИК-спектроскопии). Пленки получали методом прессования при температурах: ПЭ – 130 °С, ПП – 210 °С, ПА – 240 °С, ПЭТФ – 265 °С.

Для формирования образцов была использована лабораторная экструзионная установка с ультразвуковой виброприставкой, установленной на формующий инструмент, описанная в [1,6]. Обработка расплава полимеров проводилась с частотой колебаний – 22 кГц. Экспериментальные образцы на основе полимеров и их смесей: ПЭ-ПА и ПЭТФ-ПП различного соотношения были получены на данной установке с применением ультразвука. В качестве контрольных образцов использовали полимеры тех же марок, полученные на этой же установке, но без воздействия ультразвука. Время нахождения расплава полимеров в области обработки УЗ составляло в среднем 3 с; обработка расплава полимеров проводилась по циклам. Максимальное количество циклов составляло – четыре. Каждый цикл включал процесс переработки полимера в экструдере с получением стренг, которые подвергались измельчению в дробилке ножевого типа.

Оценка реологических свойств полимеров проводилась методом капиллярной вискозиметрии (ГОСТ 11645-86).

Средняя молекулярная масса полимеров рассчитывали по формуле:

$$\lg \eta = 3.4 \cdot \lg M + A, \quad (1)$$

где  $\eta$  – вязкость полимера,  $M$  – средняя молекулярная масса полимера,  $A$  – константа.

Далее было рассчитано процентное соотношение средней молекулярной массы полимеров по формуле:

$$W_M = \frac{M_0 - M_i}{M_0} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где  $M_0$  – начальная молекулярная масса полимера,  $M_i$  – средняя молекулярная масса полимера в процессе обработки ультразвуком или в процессе переработки без УЗ.

Определение физико-механических свойств полимеров и композиций проводилось в соответствии с ГОСТ 14236-81. «Пленки полимерные. Методы испытания на растяжение».

Для оценки структурных изменений в полимерах и композициях использовали метод Фурье-ИК-спектроскопии. Поскольку на ИК спектрах исследуемых полимеров были отмечены изменения в областях оптических плотностей, относящихся к различным кислородсодержащим группам: карбоксильные ( $1720\text{см}^{-1}$ ), карбонильные ( $1650, 1380, 1240\text{см}^{-1}$ ), гидроксильные и группы простых эфиров ( $1165, 1090\text{см}^{-1}$ ), для выявления влияния ультразвука на структуру полимеров в работе использовали показатель – суммарный коэффициент кислородсодержащих групп, который позволяет упростить сравнительный анализ по выделенным областям ИК спектров. В табл. 1 приведены формулы суммарного коэффициента для исходных полимеров.

Таблица 1

Расчет суммарного коэффициента кислородсодержащих групп полимеров

Table 1. Calculation of total factor of oxygen-containing groups of polymers

Полимер	Суммарный коэффициент кислородсодержащих групп
ПЭ	$\sum K = \frac{D1720}{D1460} + \frac{D1650}{D1460}$
ПП	$\sum K = \frac{D1720}{D1460} + \frac{D1650}{D1460} + \frac{D1165}{D1460}$
ПА	$\sum K = \frac{D1720}{D1460} + \frac{D1380}{D1460} + \frac{D1165}{D1460}$
ПЭТФ	$\sum K = \frac{D1720}{D870} + \frac{D1240}{D870} + \frac{D1090}{D870}$

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы рассчитана средняя молекулярная масса полимеров. Исходная молекулярная масса полимеров составляла: ПЭ – 80000, ПП – 70000, ПА – 35000, ПЭТФ – 45000. На рис. 1, 2 представлена зависимость падения молекулярной массы исходных полимеров от времени обработки УЗ ПЭ, ПА (рис. 1) и ПП, ПЭТФ (рис. 2).

Как видно из полученных данных, уже на первых циклах обработки УЗ (за 3 и 6 с воздействия УЗ) происходит сильное падение величины



средней молекулярной массы полимеров. Дальнейшее воздействие УЗ не приводит к значительным изменениям. Наибольшее влияние УЗ оказывает на ПП и ПА. Следует отметить, что изменение средней молекулярной массы ПЭТФ мало зависит от воздействия УЗ. В этом случае на ПЭТФ большое воздействие оказывает многократный процесс экструзии, который и является определяющим фактором в изменении средней молекулярной массы. Полученные данные позволяют выдвинуть предположение, что такое изменение средней молекулярной массы полимеров может быть связано с процессами деструкции полимеров, протекающими при экструзионной переработке полимеров, интенсифицируемыми ультразвуком. Для подтверждения выдвинутого предположения были проведены исследования полимерных материалов методом ИК-спектроскопии (метод Фурье).

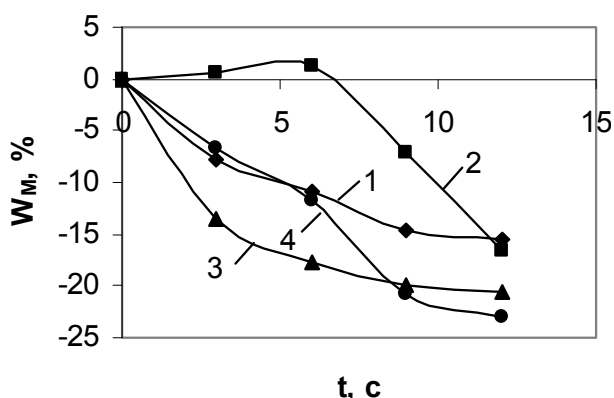


Рис. 1. Изменение величины молекулярной массы ПЭ и ПА (в % от исходной величины) при изменении времени обработки УЗ (1-ПЭ с УЗ, 2-ПЭ контроль, 3-ПА с УЗ, 4-ПА контроль)  
Fig. 1. The change in the molecular weight of PE and PA (in % from the initial value) at changing in processing time with ultrasound (1-PE with ultrasound, 2-PE, 3- PA with ultrasound, 4-PA)

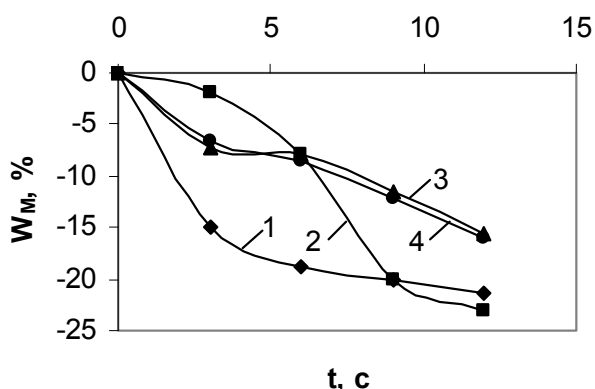


Рис. 2. Изменение величины молекулярной массы ПП и ПЭТФ (в % от исходной величины) при изменении времени обработки УЗ (1-ПП с УЗ, 2-ПП контроль, 3-ПЭТФ с УЗ, 4-ПЭТФ контроль)  
Fig. 2. The change in the molecular weight of PP and PET (in % from the initial value) at changing in processing time with ultrasound (1-PP with ultrasound, 2-PP, 3- PET with ultrasound, 4-PET)

Полученные спектры полимеров были обработаны и определено содержание и изменение количества кислородсодержащих групп. По результатам обработки спектров был рассчитан суммарный коэффициент кислородсодержащих групп (табл. 2).

Таблица 2

Значения суммарного коэффициента кислородсодержащих групп в зависимости от количества циклов переработки полимеров

Table 2. Total factor of oxygen-containing groups depending on the number of cycles of polymers processing

Полимер	Количество циклов переработки	Суммарный коэффициент кислородсодержащих групп полимера	
		с УЗ	без УЗ
ПЭ	1	0,2370	0,0670
	2	0,2640	0,0900
	3	0,2690	0,1980
	4	0,2720	0,2850
ПП	1	0,6313	0,2157
	2	0,6741	0,4180
	3	0,7292	0,7371
	4	0,7654	0,8100
ПА	1	1,8700	1,0260
	2	1,9968	1,7070
	3	2,1725	1,8781
	4	2,1911	2,3071
ПЭТФ	1	4,9800	4,7390
	2	5,1800	5,6361
	3	5,7400	6,1424
	4	5,9900	6,2900

Как видно из полученных данных, ультразвуковая обработка приводит к значительному изменению коэффициента кислородсодержащих групп в ПЭ, ПП, ПА, причем наибольшее увеличение данного показателя отмечается при первом и втором циклах переработки (за 3 и 6 с обработки УЗ). Дальнейшая обработка УЗ не приводит к значительному увеличению коэффициента кислородсодержащих групп в полимерах. Это можно объяснить тем, что процесс УЗ деструкции напрямую связан с кислородом, который распределен в полимерной системе при перемешивании. Кроме этого может возникать параллельный процесс – процесс рекомбинации образовавшихся радикалов, поскольку для всех исследуемых полимеров значения коэффициента кислородсодержащих групп за 12 с обработки УЗ не превышают значения коэффициента кислородсодержащих групп для образцов, полученных без воздействия УЗ. Поскольку известно, что процесс деструкции полимеров интенсифицируется с повышением температуры, были проведены исследования реологических свойств полимеров при разных темпера-

турах. Для примера, на рис. 3 представлена зависимость изменения эффективной вязкости от температуры ПП, полученного с УЗ и без него.

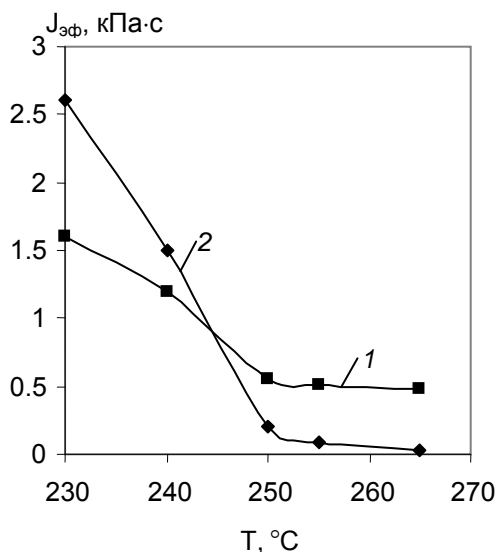


Рис. 3. Зависимость изменения эффективной вязкости от температуры для ПП, полученного с УЗ и без него (1-ПП с УЗ, 2-ПП контроль)

Fig. 3. The dependence of effective viscosity on the temperature for PP obtained with and without ultrasound (1-PP with ultrasound, 2-PP)

Увеличение температуры приводит к уменьшению эффективной вязкости ПП, однако, УЗ обработка ПП приводит к менее интенсивному уменьшению показателя. Это позволяет предположить, что с увеличением температуры ультразвук может интенсифицировать процесс рекомбинации радикалов, и этот эффект можно использовать при получении композиций из термодинамически несовместимых полимеров.

Были получены и исследованы физико-механические свойства композиций на основе ПП и ПЭТФ в соотношения 20:80, 15:85, 10:90, 5:95, соответственно (табл. 3).

Таблица 3

Значения разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве от содержания ПП в ПЭТФ после первого цикла переработки

Table 3. The values of breaking stress and relative elongation at breaking on PP content in PET after the first processing cycle

Количество ПП в ПЭТФ, %	Разрушающее напряжение, $\sigma_r$ , МПа		Относительное удлинение при разрыве, $\epsilon_r$ , %	
	с УЗ	без УЗ	с УЗ	без УЗ
0	46,0	50,0	375	300
5	42,0	48,0	200	45
10	36,0	47,0	125	8
15	28,0	39,0	85	5
20	20,0	22,0	25	3

Из представленных результатов следует, что даже небольшое количество ПП в ПЭТФ приводит к уменьшению  $\sigma_r$  и увеличению  $\epsilon_r$  полимерных композиций. Разрушающее напряжение ПЭТФ, полученного с применением УЗ, при содержании 5 % ПП в ПЭТФ ниже на 20 %, чем у ПЭТФ без УЗ, но, тем не менее, является достаточно высоким для возможной эксплуатации полимерных композиций. Значения относительного удлинения при разрыве композиций, обработанных УЗ, почти во всем интервале соотношений компонентов превышают значения этого показателя смеси, полученной без воздействия УЗ.

На следующем этапе работы были исследованы физико-механические свойства композиций на основе ПЭ и ПА (табл. 4).

Таблица 4

Значения разрушающего напряжения и относительного удлинения при разрыве от содержания ПА в ПЭ после первого цикла переработки

Table 4. The values of breaking stress and relative elongation at breaking on PA content in PE after the first processing cycle

Количество ПА в ПЭ, %	Разрушающее напряжение, $\sigma_r$ , МПа		Относительное удлинение при разрыве, $\epsilon_r$ , %	
	с УЗ	без УЗ	с УЗ	без УЗ
0	8,8	12,1	420	600
10	18,3	10,8	320	114
20	18,9	8,2	205	53
30	13,4	5,3	88	30
40	10,8	2,1	65	19
50	6,3	1,7	52	9

Следует отметить, что изменение физико-механических свойств композиций с увеличением количества ПА в ПЭ происходит в меньшей степени для образцов, полученных с ультразвуком. В этом случае показатели деформационно-прочностных свойств значительно выше у композиций обработанных УЗ, чем у композиций, полученных без ультразвука. Вероятно, это связано с тем, что ультразвуковая обработка приводит к увеличению кислородсодержащих групп в ПЭ и ПА и позволяет сблизить параметры растворимости полимеров за счет изменения полярности ПЭ.

В работе была проведена переработка отходов многослойных полиэтилен-полиамидных пленок марки FS5150. Соотношение ПЭ и ПА в многослойном материале составило 80:20 масс. %, соответственно. В результате было отмечено, что при получении композиции из отходов с применением ультразвуковой обработки, величины разрушающего напряжения составили 24 МПа, относительного удлинения при разрыве 230 %, что яв-

ляется высокими показателями при получении пленочных упаковочных материалов.

#### ВЫВОДЫ

Таким образом, в результате проведенных исследований было установлено, что ультразвуковая обработка расплавов полимеров приводит к уменьшению средней молекулярной массы ПЭ, ПП и ПА на 15-20 % по сравнению с исходными значениями. Максимальное снижение средней молекулярной массы полимеров происходит за 9 с обработки УЗ, и дальнейшая обработка практически не изменяет данный показатель. Наибольшее изменение молекулярной массы при обработке УЗ отмечено у ПП и ПА. Ультразвуковая обработка приводит к увеличению содержания кислородсодержащих групп в ПЭ, ПП, ПА в 1,5 – 2 раза, причем наибольшее увеличение данного показателя отмечается за 3 и 6 с обработки УЗ (1 и 2 цикл переработки).

Интенсивность воздействия ультразвука на расплавы полимеров зависит от природы полимера. Показано, что ультразвуковая обработка мало изменяет среднюю молекулярную массу ПЭТФ и количество кислородсодержащих групп.

Установлено, что применение ультразвука при совместной переработке термодинамически

несовместимых полимеров позволяет расширить диапазон составов композиций на основе полиамида и полиэтилена, а также полипропилена и полиэтилентерефталата.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Ананьев В.В., Кирш И.А.** Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов. М.: МГУПБ. 2007. 126 с.;
2. **Ananyev V.V., Kirsh I.A.** Recycling polymer materials. M.: MSUAB. 2007. 126 p. (in Russian).
3. **Ганиев М.М.** Повышение эксплуатационных характеристик полимерных композиционных материалов ультразвуковой обработкой. Казань: КГТУ. 2007. 81с.;
4. **Ganiev M.M.** Improving the performance of polymer composites by ultrasonic. Kazan: KSTU. 2007. 81 p. (in Russian).
5. **Мейсон Т.** Химия и ультразвук. М.: Мир. 1993. 190 с.;
6. **Myson T.** Chemistry and ultrasonic. M.: Mir. 1993. 190 p. (in Russian).
7. **Мур Д.** Воздействие ультразвукового облучения на растворы полимеров. Урбана-Шампейн. 2009. 85 с.;
8. **Moor D.** The impact of ultrasonic on the polymer solutions. Urbana-Shampene. 2009. 85 p.
9. **Friedman M.L., Peshkovsky S. L.** Changing the polymers properties under the ultrasonic. Advance in Polymer Science. Berlin. 1993. 256 p.
10. **Кирш И.А., Чалых Т.И.** // Товаровед продовольственных товаров. №11. 2014. Приложение №2. 2014. С. 29 -36;
11. **Kirsh I.A., Chalykh T.I.** // Товароведение продовольственных товаров. №11. 2014. Application N 2. 2014. P. 29 -36 (in Russian).

Кафедра технологических машин и оборудования,  
кафедра товароведения и товарной экспертизы

УДК 553.068+662.67

**О.И. Кривонос\*, Е.Н. Терехова\*, В.Д. Галдина\*\*, Г.В. Плаксин\***

#### ИССЛЕДОВАНИЕ МИНЕРАЛЬНЫХ КОМПОНЕНТОВ ГОРЮЧИХ СЛАНЦЕВ И ИХ УГЛЕРОДМИНЕРАЛЬНЫХ ОСТАТКОВ ПРИ ТЕРМОЛИЗЕ

(\*Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,

\*\*Сибирская государственная автомобильно-дорожная академия)

e-mail: oksana@ihcp.ru

*Изучены состав и физико-химические свойства минеральных компонентов горючих сланцев Коцебинского и Каширского месторождений различными инструментальными методами. Проведено исследование термолита керогена горючих сланцев в диапазоне температур 400-500 °С, оценены текстурные характеристики твердых углеродминеральных продуктов. Исследована возможность получения органоминеральных смесей, применимых в дорожном строительстве на основе диспергированного горючего сланца.*

**Ключевые слова:** горючие сланцы, термолит керогена, химический состав горючих сланцев, твердый углеродминеральный продукт (ТУМП), асфальтобетоны

Вовлечение в переработку природного органического сырья с целью получения новых продуктов для различных отраслей промышленности давно привлекает внимание исследователей. Осо-

бый интерес представляют сланцевые породы, уникальность которых заключается в возможности получения из них ценной нефтесамещающей и химической продукции [1-3]. В сухом веществе горючих сланцев содержится 50-80 % неорганических веществ и 20-35 % керогена (иногда до 50 %). Минеральная часть состоит из карбонатов Ca, Mg, Fe, кремнистых и глинистых компонентов (кварца, полевых шпатов и сложных алюмосиликатов); встречаются включения FeS, оксидов Ca, Mn, Fe, Mg, Ti, K, а также соединений Ge, Be, Sc и других редких элементов [3,4]. По содержанию серы сланцы делятся на сернистые (2-8 %) и малосернистые (до 2 % серы). Кероген содержит ароматические, алициклические, а также органические кислород- и серосодержащие соединения, практически не растворимые в органических растворителях [5]. Современные подходы к переработке твердых горючих ископаемых основываются на комплексном использовании как органической, так и минеральной составляющей горючих сланцев. Поэтому помимо источника получения органических продуктов весьма перспективным направлением является использование сланцев и твердых продуктов их термической переработки как сырья для получения строительных материалов и смесей для дорожного строительства [3,6].

Данная работа посвящена изучению химического состава, свойств, и термической активности горючих сланцев Коцебинского и Кашпирского месторождений, с целью использования их в строительной-дорожной индустрии.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования использовали предварительно высушенные при 105 °С и измельченные горючие сланцы Коцебинского (1) (Саратовская область) и Кашпирского (2) месторождений (Самарская область).

Определение содержания минеральной компоненты проводили по ГОСТ 11022-95. Элементный состав органической массы определяли на CHNOS-элементном анализаторе Vario EL Cube фирмы «Elementar nalysensysteme GmbH» (Германия). Фазовый состав минеральной части исследовали на дифрактометре D8 Advance фирмы «Bruker» (Германия) в параллельном Cu- $k_{\alpha}$  излучении с  $\beta$ -фильтром в интервале углов  $2\theta$  от 50 до 800 (шаг сканирования 0,1°, время интегрирования сигнала 7 sec/step). Расшифровку полученных данных осуществляли с использованием данных баз ICDD и PDF-2. Для изучения химического состава минеральной части использовали метод флуоресцентной спектроскопии на приборе ОПТИМ'Х фирмы «ARL» с пределом обнаружения 0,0001-

0,01 % масс. и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой на приборе 710-ES ICP фирмы «Varian». Морфология, микро-рельеф поверхностей исследовались методом электронной сканирующей микроскопии на приборе JSM-6610LV фирмы «JEOL», дополнительное определение локального и среднего качественного и количественного состава проводилось с использованием приставки энерго-дисперсионного анализа Inca-350.

Текстурные характеристики твердых углеродминеральных продуктов термической переработки исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе Sorptomatic 1900 «Carlo Erba», определяя удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) по методу БЭТ, значения суммарного адсорбционного объема пор ( $V_{адс}$ ) по величине адсорбции азота при  $P/P_0 = 0,99$ , величину диаметров пор рассчитывали по формуле  $D_{пор} = 4V_{адс} / S_{уд}$ .

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание минеральной компоненты в горючих сланцах Коцебинского месторождения составляет 45,47 %, Кашпирского – 57,67 %.

Изучение элементного состава органической массы показало, что образцы сланцев имеют повышенное содержание серы (9,72 и 10,54 % масс. на ОВ) и кислорода (28,51 и 24,97 % масс. на ОВ), на углерод приходится 54,35 и 56,63 % масс. на ОВ, на водород 6,58 и 6,70 % масс. на ОВ, на азот 0,85 и 1,01% масс. на ОВ, для образцов 1 и 2 соответственно.

По фазовому составу как исходные образцы, так и золы идентичны и содержат в качестве основных компонентов:

- кварц  $SiO_2$ , карбонат кальция  $CaCO_3$ , пирит  $FeS_2$
- магнезиан  $(Ca, Mg)CO_3$ , парагонит-2М  $NaAl_2(Si_3Al)O_{10}(OH)_2$
- тосудит  $K_{0,07}Ca_{0,23}Na_{0,25}(Al_5Mg)(Si_7Al)O_{18,2}(OH)_{11,8} \cdot 5H_2O$
- мусковит 2М-1  $(K_{0,8}Na_{0,18})(Fe_{0,03}Al_{1,99})(AlSi_3)O_{10}(OH)_2$
- альбит  $11,67Na_2O \cdot 19,35Al_2O_3 \cdot 68,44SiO_2$ .

Исследование состава минеральной компоненты горючих сланцев показало, что основная доля (% масс.) приходится на кремний, кальций, алюминий и железо (табл. 1). В следовых количествах (< 0,005%) обнаружены иттрий, стронций, рубидий и хром.

Электронно-микроскопический анализ показал, что поверхность горючих сланцев неоднородна, в большей степени пластинчато-организованная, с размерами пор 100-2000 нм. Наблюдается большое количество «островковых» структур и различных обособленных включений размером 300-2000 нм (рис. 1).

Таблица 1

Химический состав минеральной компоненты горючих сланцев

Table 1. The chemical composition of mineral components of oil shales

Компонент	1	2
Mo	0,01 ± 0,001	0,02 ± 0,001
Al	8,07 ± 0,40	6,48 ± 0,30
Fe	3,74 ± 0,20	4,22 ± 0,20
Mn	0,04 ± 0,001	0,05 ± 0,001
Ti	0,39 ± 0,02	0,29 ± 0,02
Zn	0,06 ± 0,002	0,02 ± 0,001
Zr	0,01 ± 0,001	0,01 ± 0,001
Ca	12,98 ± 0,90	11,62 ± 0,90
K	2,08 ± 0,10	1,93 ± 0,2
Si	69,85 ± 2,00	74,28 ± 3,00
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	0,32 ± 0,02	0,32 ± 0,02
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	2,45 ± 0,2	0,76 ± 0,04

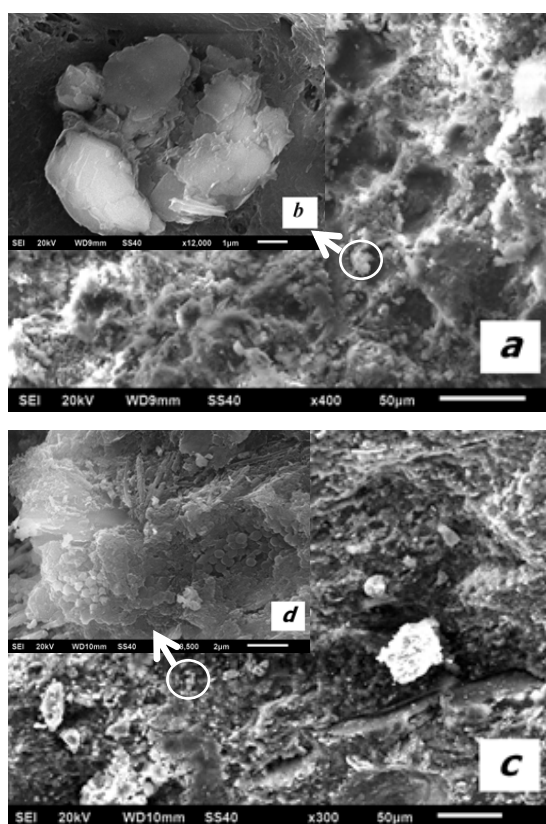


Рис. 1. Электронные микрофотографии поверхности горючих сланцев (a, b – Коцебинское месторождение; c, d – Кашпирское месторождение)

Fig. 1. Electron micrographs of surface of oil-shales (a, b – Kotsebin deposit; c, d – Kashpir deposit)

Энерго-дисперсионным анализом установлено, что кремний, кислород и сера распределены на поверхности сланцев равномерно, а алюминий, железо, кальций, титан, натрий и калий локализируются отдельными участками. Кроме того, на отдельных участках поверхности сланца Кашпирского месторождения встречается магний (~ 0,4%) и никель (~ 0,15%), а в Коцебинском сланце обна-

ружены фосфор (~ 7%) и цирконий (~ 4%). Углерод присутствует как в виде карбонатов, так и в виде углеродсодержащих соединений, образовавшихся в результате разложения остатков растительного и животного происхождения (на микрофотографиях представляющих собой рыхлую структуру). На отдельных участках поверхности обнаружено до 6 % масс. платины. Высокое содержание серы (в отдельных случаях до 27 % масс.) подтверждает наличие пирита (FeS<sub>2</sub>), который на микрофотографиях наблюдается в виде вкрапленных кристалликов (округлых зерен), соединенных в гроздевидные (почковидные) образования.

Далее проведена оценка термической устойчивости керогена сланцев в диапазоне температур 400-500 °С. При термообработке Кашпирского сланца выход на сухое вещество сланцевой смолы составил 16,3–21,7 % масс., твердых углеродминеральных продуктов – 66,5-69,9 % масс. и газообразных – 11,8-13,8 % масс. Для Коцебинского сланца выход сланцевой смолы несколько выше 25,0-27,6 % масс., что вероятно обусловлено более высоким содержанием керогена. Выход твердых углеродминеральных и газообразных продуктов составил 60,6-63,9 % масс. и 10,6-11,8 % масс., соответственно. Содержание углерода в твердых продуктах термической переработки сланцев Кашпирского месторождения составило 31,83%, Коцебинского – 32,43%.

Изучены текстурные характеристики твердых углеродминеральных продуктов термической переработки (табл. 2, рис. 2).

Таблица 2

Характеристика пористой структуры углеродминеральных продуктов термолитиз горючих сланцев  
Table 2. Characteristic of porous structure of carbon-mineral products of thermolysis of oil-shales

Образец	Объем пор, см <sup>3</sup> /г				S <sub>БЭТ</sub> , м <sup>2</sup> /г	D <sub>ме</sub> , нм	D <sub>ма</sub> , нм
	Σ	V <sub>ма</sub>	V <sub>ме</sub>	V <sub>ми</sub>			
ТУМП-1	0,094	0,0294	0,0584	0,0062	49	7,5	144
ТУМП-2	0,082	0,0401	0,0372	0,0045	36	6,5	71

Образцы твердых углеродминеральных продуктов характеризуются средними значениями удельной поверхности (49 м<sup>2</sup>/г – Коцебинское месторождение и 36 м<sup>2</sup>/г – Кашпирское месторождение) и суммарным объемом пор. Для обоих образцов доля микропор составляет не более 6 %.

По удельной поверхности и размерам пор ТУМП относятся к переходным (капиллярно-пористым) телам. Согласно физико-химическим представлениям о физической адсорбции в пористых композициях мезопоры выполняют адсорбци-

онную и транспортную функции (перенос молекул поглощаемого компонента к микропорам, где сорбируется основное его количество), макропоры – транспортную функцию (перенос поглощаемого компонента к микро- и мезопорам) [7].

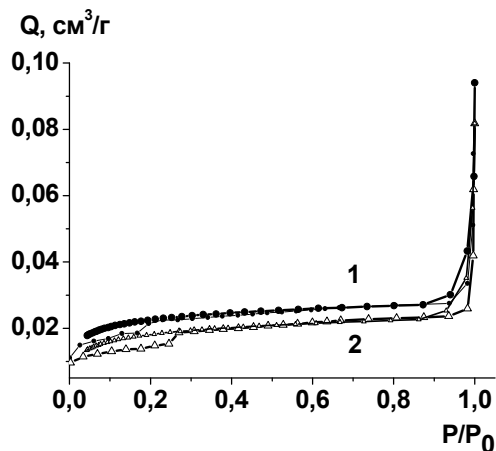


Рис. 2. Изотермы адсорбции-десорбции N<sub>2</sub> при 77 К для ТУМП-1 (1) и ТУМП-2 (2)  
Fig. 2. Isotherms of adsorption-desorption of N<sub>2</sub> at 77 K for SCMP-1 (1) and SCMP-2 (2)

Известен положительный опыт использования в асфальтобетонах минеральных порошков из углеродсодержащих и пористых материалов (шунгита, керамзитовой пыли, перлита и др.). Применение углеродсодержащего минерального порошка взамен традиционного известнякового способствует повышению усталостной долговечности и коррозионной устойчивости асфальтобетона, что связано с высокой адгезионной активностью углеродсодержащего материала. Повышенная деформативность и меньшая жесткость асфальтовых вяжущих на пористом минеральном порошке, обеспечивает повышенные деформативность, трещиностойкость и теплоустойчивость асфальтобетона [8,9].

Минеральные порошки из ТУМП получали в лабораторной планетарной мельнице. Установлено, что минеральные порошки из ТУМП горючих сланцев обладают развитой удельной поверхностью, сравнительно невысокой пористостью и битумоемкостью. По комплексу свойств такие минеральные порошки отвечают требованиям ГОСТ Р 52129-2003 к марке МП-1 (минеральный порошок, неактивированный из карбонатных горных пород и из битуминозных пород).

С минеральными порошками из ТУМП горючих сланцев и неактивированным минеральным порошком марки МП-1 были подобраны составы мелкозернистых органоминеральных смесей (ОМС). Органоминеральные смеси готовили на битумной эмульсии класса ЭБК-3 при ее оптимальном содержании 8,0 % масс. Для ускорения

процесса формирования и улучшения физико-механических свойств в составе ОМС использована добавка портландцемента в количестве 2 % от массы минеральных материалов.

Как следует из данных табл. 3, ОМС с применением минерального порошка из ТУМП-2 в возрасте 14 сут не уступает по качеству ОМС контрольного состава, характеризуются достаточно высокими показателями прочности, водостойкости и соответствуют требованиям ГОСТ 30491-97.

Таблица 3

**Физико-механические свойства органоминеральных смесей**

Table 3. Physico-chemical properties of organic-mineral compounds

Показатель	ТУМП-2	МП-1	Требования ГОСТ 30491-97
Предел прочности при сжатии, МПа, при температуре:	20 °С	1,80	не < 1,6
	50 °С	0,80	не < 0,8
Коэффициент водостойкости	0,89	0,88	не < 0,75
Коэффициент водостойкости при длительном водонасыщении	0,78	0,85	не < 0,65
Водонасыщение, об. %	4,07	4,23	2,0÷6,0
Набухание, об. %	0,25	0,09	не > 2,0

Таким образом, изучение состава, структуры и свойств горючих сланцев Кашпирского и Коцебинского месторождений показало, что они относятся к основным полиминеральным горным породам с высоким содержанием керогена, характеризующимся высокой пористостью и низкой прочностью. При термоллизе исследованных горючих сланцев степень извлечения керогена составляет до 40 % мас. на сухое вещество. Исходные горючие сланцы и ТУМП их термической переработки можно рассматривать как перспективное сырье для производства минеральных порошков для битумо-минеральных композиций, применяемых в дорожном строительстве.

Исследования проводились в рамках междисциплинарного Интеграционного проекта СО РАН № 78 «Горючие сланцы: условия образования, состав и свойства наноструктурированных органических и минеральных компонентов, создание интегрированных процессов переработки» с использованием приборной базы регионального ЦКП ОНЦ СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Altun N. E., Hiçyilmaz C., Hwang J.Y., Saat Bagci A., Kök M. V. // Oil Shale. 2006. V. 23. N 3. P. 211-227.

2. **Голицын М.В.** Горючие сланцы - альтернатива нефти: учебн. пособие. М.: Знание. 1990. 48 с;  
**Golitsyn M.V.** Oil-shales is an alternative to oil: training manual. M.: Znanie. 1990. 48 p. (in Russian).
3. **Стрижакова Ю.А.** Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы. М.: Недра. 2008. 192 с.;  
**Strizhakova Yu.A.** Oil shales. Genesis, composition, resources. M.: Nedra. 2008. 192 p. (in Russian).
4. **Патраков Ю.Ф., Федорова Н.И.** // Химия твердого топлива. 2009. № 3. С. 3-8;  
**Patrakov Yu.F., Fedorova N.I.** // Khimiya tverdogo topliva. 2009. N 3. P. 3-8 (in Russian).
5. **Каширцев В.А., Коваленко Е.Ю., Мин Р.С., Сагаченко Т.А.** // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. № 2. С. 157-164;  
**Kashirtsev V.A., Kovalenko E.Yu., Min R.S., Sagachenko T.A.** // Khimiya v interesakh ustoychivogo razvitiya. 2011. № 2. P. 157-164 (in Russian).
6. **Череповский В.Ф.** Месторождения горючих сланцев мира. / Под ред. В.Ф. Череповского. М.: Наука. 1988. 264 с.;  
**Cherepovskiy V.F.** Deposits of oil shales of the world. Ed. V.F. Cherepovskiy. M: Nauka. 1988. 264 p. (in Russian).
7. **Гельфман М.И., Ковалев О.В., Юстратов В.П.** Коллоидная химия: учебник. СПб.: Лань. 2003. 333 с.;  
**Gelfman M.I., Kovalev O.V., Yustratov V.P.** Colloid chemistry: a textbook. SPb.: Lan. 2003. 333 p. (in Russian).
8. **Ковалев Н.С., Быкова Я.А., Труфанов Э.В.** // Вестн. ВолгГАСУ. Сер.: Стр-во и архит. 2008. Т. 31. Вып. 12. С. 62-66;  
**Kovalev N.S., Bykova Ya.A., Trufanov E.V.** // Vestn. VolgGASU. Ser.: Stroitelstvo I arkhitektura. 2008. V. 31. N 12. P. 62-66 (in Russian).
9. **Подольский В.П., Ерохин А.В.** // Науч. Вестн. ВГАСУ. Сер.: Стр-во и архит. 2008. Вып. 1. С. 149-152;  
**Podolskiy V.P., Erokhin A.V.** // Nauch. Vestnik VGASU. Ser.: Stroitelstvo I arkhitektura. 2008. N 1. P. 149-152 (in Russian).

Кафедра строительных материалов и специальных технологий

УДК 621.926; 621.928

**А.Н. Беляков**

## ПРИМЕНЕНИЕ ДИСКРЕТНЫХ МОДЕЛЕЙ УРАВНЕНИЯ БОЛЬЦМАНА К ОПИСАНИЮ СОВМЕЩЕННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТЕХНОЛОГИИ ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

(Ивановский государственный энергетический университет)  
e-mail: ab\_pm@mail.ru

*На основе использования дискретных моделей уравнения Больцмана предложено математическое описание совмещенных механических процессов в технологических системах измельчения произвольной конфигурации. Приведены результаты численных экспериментов.*

**Ключевые слова:** сыпучий материал, механические процессы, измельчение, классификация, движение, совмещенные процессы, струйная мельница кипящего слоя, замкнутый цикл

Ранее нами [1-3] в рамках дискретных моделей уравнения Больцмана предложена концепция описания совмещенных механических процессов в одном технологическом аппарате или одной его ступени. Технологические системы измельчения (ТСИ), как правило, включают несколько аппаратов, в каждом из которых протекает специфический набор совмещенных процессов. Описанию отдельных процессов и специфической их комбинации в отдельных аппаратах посвящен ряд наших ранних работ [1-3]. В частности, совместное описание процессов движения и классификации частиц по крупности в аэродинамических классификаторах рассматривается в работе

[1], описанию процессов движения и измельчения в шаровых барабанных мельницах посвящена работа [2], совмещенные процессы движения, измельчения и классификации в струйных мельницах кипящего слоя анализируются в работе [3]. При описании технологических систем, в которые включены несколько аппаратов, в каждом из которых совмещаются специфические для данного аппарата процессы, возникает проблема выбора определяющих координат для каждого аппарата и проблема согласования результатов расчета отдельных ступеней при их произвольном объединении в единую технологию. Решение указанных проблем и описание на основе дискретных моде-

лей уравнения Больцмана технологических систем измельчения сложной конфигурации представляет интерес как с научной, так и с практической точек зрения.

Целью работы является развитие концепции использования дискретных моделей уравнения Больцмана для описания технологических систем измельчения произвольной конфигурации, включающих аппараты с различной комбинацией совмещенных в них процессов.

Для достижения поставленной цели последовательно решаются следующие задачи:

- декомпозиция технологической системы измельчения на отдельные аппараты, для которых ранее выявлен и исследован набор протекающих в них совмещенных процессов;

- выбор определяющих координат, описывающих совмещенные процессы для каждой подсистемы;

- построение общего расчетного пространства системы из расчетных подпространств отдельных ее подсистем с указанием связей между ячейками расчетной области, согласование входных и выходных информационных потоков для выделенных ячеек;

- разработка алгоритма и средств его компьютерной поддержки для численных исследований совмещенных процессов, получение результатов численных экспериментов.

Предметом исследования являются совмещенные процессы в ТСИ, объектом исследования – струйная мельница кипящего слоя, в которой эти процессы реализуются.

Выбор в качестве объекта исследования струйных мельниц кипящего слоя [4] объясняется, с одной стороны, их широким использованием во многих отраслях промышленности и, с другой стороны, совмещением в данном аппарате нескольких технологических операций с разным набором в них совмещенных процессов.

На рис. 1а представлен эскиз исследуемой конструкции струйной мельницы кипящего слоя [5]. Исходный материал и воздух подаются размольную камеру 1. Режимы подачи воздуха и материала обеспечивают пребывание частиц в камере в псевдооживленном состоянии. Измельчение материала происходит преимущественно за счет истирания частиц при их столкновении между собой и со стенками аппарата. Измельченные частицы разной крупности выносятся потоком воздуха в гравитационную ступень классификатора 2, где происходит предварительное разделение частиц по размеру. После классификации крупные зерна возвращаются в размольную камеру, а мелкие частицы выносятся воздухом в следующую, цен-

тробежную ступень классификатора 3. После центробежной ступени мелкие частицы покидают аппарат, а крупные зерна возвращаются на повторное измельчение в размольную камеру.

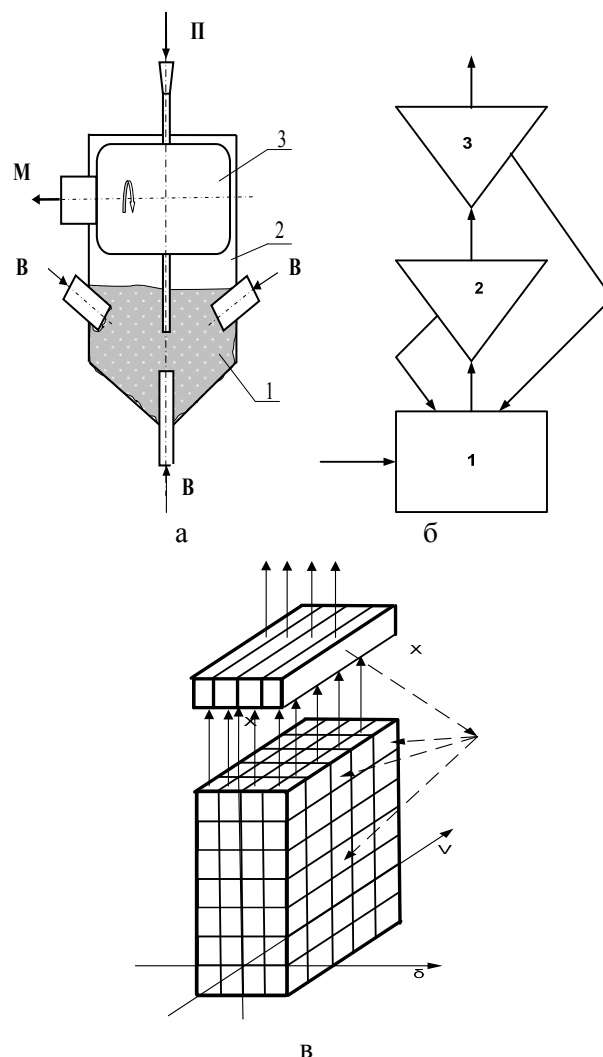


Рис. 1. Эскиз (а), схема потоков (б) и структура расчетного пространства (в) в струйной мельнице кипящего слоя: 1 – размольная камера; 2 – гравитационная ступень классификации; 3 – центробежная ступень классификация; В–подача воздуха, П–подача исходного продукта, М–выход мелкого продукта разделения

Fig. 1. Sketch (a), flow diagram (b) and structure of sample space (c) in a fluidized bed jet mill: 1 – grinding chamber; 2 – gravitational stage of classification; 3 – centrifugal stage of classification; В–air supply, П – feed of initial product, М – outlet of fine product of separation

В результате декомпозиции системы струйной мельницы выделены три подсистемы: размольная камера и две ступени классификации. Структура связей между подсистемами представлена на рис. 1б. При описании совмещенных процессов для каждой подсистемы выбираются определяющие координаты. Считается, что в размольной камере и гравитационной ступени классификации одновременно протекают процессы измель-



чения, движения и классификации частиц по крупности. В качестве определяющих координат для описания процессов в размольной камере выбраны размер частиц  $\delta$ , скорость частиц  $v$  и высота положения частиц в слое  $x$ .

В центробежной ступени классификации процесс протекает достаточно быстро, поэтому измельчение материала в ней практически отсутствует. Описание процесса классификации в центробежной ступени выполняется с использованием традиционной модели классификатора в виде кривой парциальных выносов [6]. В силу указанного выбора модели классификации в качестве определяющей координаты для центробежной ступени разделения рассматривается только размер частицы  $\delta$  (рис. 1в). Структура расчетного пространства для центробежной ступени классификации 3 показана на рис. 1в. Возврат крупных частиц после классификации в центробежной ступени может направляться в разные части размольной камеры. Варианты возможной подачи возврата показаны на рис. 1в штриховыми линиями.

Согласно разработанному ранее методу моделирования и расчета совмещенных процессов в рамках концепции дискретных моделей уравнений Больцмана [7] для получения замкнутого описания системы необходимо определить вероятности перехода вещества между ячейками выбранного расчетного пространства. Рассмотрим порядок определения этих вероятностей для размольной камеры, гравитационной ступени разделения и центробежной ступени классификации.

Анализ результатов экспериментальных исследований кинетики измельчения в размольной камере мельницы [5] выявил преимущественное измельчение частиц путем истирания материала в струйных мельницах кипящего слоя. При истирании частицы ее масса частично переходит в соседний и мелкий классы крупности. Для описания измельчения истиранием используется модель селективного измельчения [5], при этом матрица разрушения содержит в каждом столбце не более трех ненулевых элементов. Вероятности переходов частиц  $p_{ij}$  из ячейки фракции  $j$  в ячейку фракции  $i$  определяются для размольной камеры следующим соотношением

$$p_{i,j} = \begin{cases} 1 - S_j, & i = j \\ \frac{S_j \delta_{j+1}^K}{\delta_{j+1}^K + \delta_n^K}, & i = j+1 \\ \frac{S_j \delta_n^K}{\delta_{j+1}^K + \delta_n^K}, & i = n \\ 0, & i \neq j, j+1, n, \end{cases} \quad (1)$$

где  $S$  – селективная функция разрушения,  $\delta$  – размер частиц,  $K$  – параметр, соответствующий форме разрушаемых частиц:  $K = 1$  для частиц линейной,  $K = 2$  – пластинчатой,  $K = 3$  – кубической структуры, нижние индексы показывают номер фракций. Селективная функция разрушения или скорость разрушения фракции записывается в виде степенной зависимости от размера частицы [5]

$$S = \alpha \delta^m, \quad (2)$$

Моделирование процессов движения и взаимодействия частиц в гравитационной ступени разделения выполняется аналогично моделированию этих процессов в размольной камере [3].

Для описания совмещенных процессов в центробежной ступени классификации вид кривой парциальных выносов [6] выбирается согласно выражению

$$p_{i,j} = \varphi(\delta) = \frac{1}{1 + \left(\frac{\delta}{\delta_c}\right)^{k_s}}, \quad (3)$$

где  $\delta_c$  – граничный размер разделения [6];  $k_s$  – параметр распределения, который характеризует качество процесса разделения: чем выше значение параметра, тем эффективнее разделение; индекс  $j$  соответствует номеру ячейки расчетного пространства, из которой переходит частица, а индекс  $i$  показывает номер ячейки, в которую направляется частица после классификации. Проведенные ранее экспериментальные исследования классификации в центробежной ступени [5] позволили определить зависимости граничного размера классификации от режимных параметров. Результаты экспериментальных исследований представлены на рис. 2 в виде зависимости граничного размера центробежной ступени от расхода воздуха через аппарат при разных значениях скорости

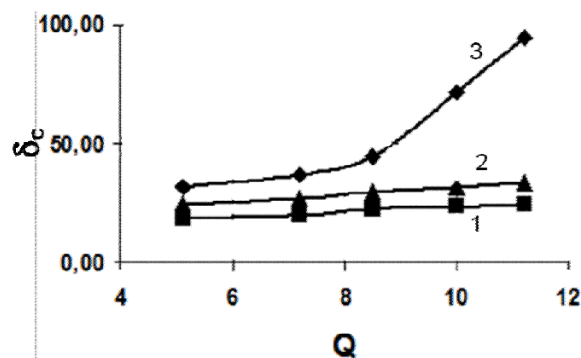


Рис. 2. Зависимость граничного размера центробежной ступени классификатора ( $\delta_c$ , мкм) от режимных параметров: расхода воздуха через аппарат  $Q$  ( $\text{m}^3/\text{час}$ ) и скорости вращения ротора классификатора  $n$  ( $1/\text{мин}$ ): 1 –  $n=25$ , 2 –  $n=15$ , 3 –  $n=7,5$

Fig. 2. The dependence of the cut size of centrifugal classifier ( $\delta_c$ , microns) on the regime parameters: air flow rate  $Q$  ( $\text{m}^3/\text{h}$ ) and the speed of classifier rotor  $n$  ( $1/\text{min}$ ): 1 –  $n=25$ , 2 –  $n=15$ , 3 –  $n=7,5$

вращения ротора классификатора. Полученная зависимость является, по существу, эмпирическим обеспечением расчетной модели центробежной классификации.

Представленные выражения для вероятностей переходов при измельчении (1) и классификации (3) совместно с вероятностями переходов частиц при движении в размольной камере [3] представляют замкнутое математическое описание совмещенных процессов для струйной мельницы кипящего слоя. Вероятности возможных переходов между отдельными ячейками различных подсистем, представленные стрелками на рис. 1в, задаются в соответствии со структурой потоков между этими ячейками с учетом вида кривой парциальных выносов (2).

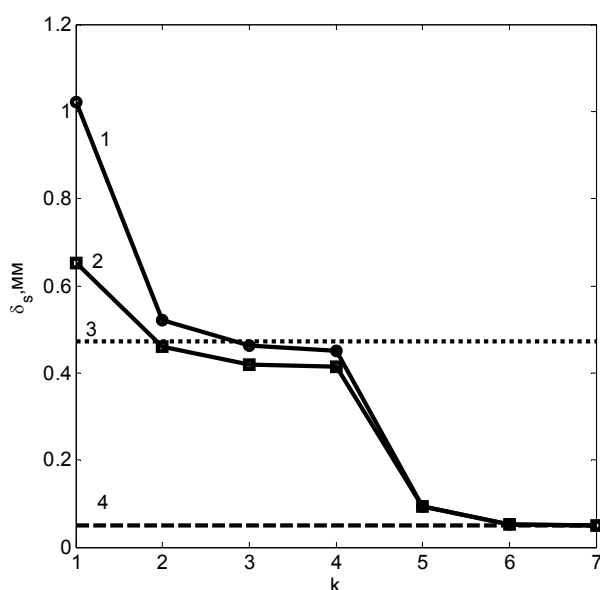


Рис. 3. Зависимость среднего размера частиц загрузки аппарата от номера ячейки по высоте аппарата (k): 1—подача возврата в верхнюю ячейку размольной камеры; 2—подача возврата в нижнюю ячейку размольной камеры; 3—средний размер частиц исходного продукта мельницы; 4—средний размер частиц измельченного порошка после мельницы

Fig. 3. The dependence of the average particle size of the feed on the number of cell along the unit height (k): 1—return to the top cell of the grinding chamber; 2—return to the bottom cell of the grinding chamber; 3—average particle size of initial product of the mill; 4— the average particle size of grinded powder after mill

Для иллюстрации возможностей предложенного подхода на рис. 3 представлены результаты примера расчета совмещенных процессов в струйной мельнице кипящего слоя при различной структуре организации подачи возврата центробежной ступени разделения в размольную камеру. Результаты расчетного анализа представлены в виде зависимости среднего размера зерен вдоль вертикальной оси размольной камеры. Расчет вы-

полнен для двух вариантов подачи возврата центробежной ступени классификатора. В первом варианте (кривая 1) возврат подается в верхнюю ячейку размольной камеры, во втором варианте (кривая 2) – в нижнюю. Приведенные зависимости показывают существенное изменение среднего размера частиц загрузки по высоте слоя. Анализ полученных зависимостей показывает, что крупные частицы преимущественно располагаются в нижних ячейках размольной камеры, что свидетельствует о наличии сегрегации частиц по размеру в кипящем слое. Кроме этого приведенные расчетные данные показывают, что сегрегация существенно снижается при подаче возврата в нижнюю часть размольной камеры (кривая 2).

Таким образом, предложенный подход путем декомпозиции системы и согласования информационных потоков в модели позволил развить концепцию использования дискретных моделей уравнения Больцмана для описания совмещенных процессов в ТСИ произвольной конфигурации. Приведенный расчетный пример показывает возможные пути управления совмещенными процессами в струйных мельницах кипящего слоя.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Беляков А.Н., Жуков В.П.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2012. Т. 55. Вып. 1. С. 108-111;  
**Belyakov A.N., Zhukov V.P.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2012. V. 55. N 1. P. 108-111 (in Russian).
2. **Жуков В.П., Беляков А.Н.** // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2010. Т. 53. Вып. 11. С. 114-117;  
**Zhukov V.P., Belyakov A.N.** // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2010. V. 53. N 11. P. 114-117. (in Russian).
3. **Жуков В.П., Мизонов В.Е., Беляков А.Н.** // Вестн. ИГЭУ. 2013. Вып. 6. С. 58-62;  
**Zhukov V.P., Mizonov V.E., Belyakov A.N.** // Vestn. IGEU. 2013. N 6. P. 58-62 (in Russian).
4. **Fukunaka T., Golman B., Shinohara K.** // International Journal of Pharmaceutics. 2006. 311. P. 89-96;
5. **Otwinowski H., Zhukov V.P., Wylecial T., Belyakov A.N., Gorecka-Zbronska A.** // Technical Sciences. 2014. V. 17. N 4. P. 381-390.
6. **Мизонов В.Е. Ушаков С.Г.** Аэродинамическая классификация порошков. М.: Химия. 1989. 169 с.;  
**Mizonov V.E. Ushakov S.G.** Aerodynamic classification of powders. M.: Khimiya. 1989. 169 p. (in Russian).
7. **Беляков А.Н., Жуков В.П., Власюк А.А., Барочкин А.Е.** Свидет-во о гос. регистрации программы для ЭВМ «Расчет многомерных совмещенных процессов измельчения, классификации в сыпучих средах» № 2010612671 от 19.04.2010 г.;  
**Belyakov A.N., Zhukov V.P., Vlasyuk A.A., Barochkin A.E.** Certificate on State registration of program for PC «Calculation of multidimensional combined processes of milling, classification in granulated solids». 2010. N 2010612671 (in Russian).

И.И. Шепелев, Н.Н. Бочков, А.Ю. Сахачев

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ КОМПЛЕКСНОГО НЕОРГАНИЧЕСКОГО ВЯЖУЩЕГО НА ОСНОВЕ ОТХОДОВ ПРОМЫШЛЕННОГО ПРОИЗВОДСТВА

(Ачинский филиал Красноярского государственного аграрного университета, НИО «ЭКО-Инжиниринг», ООО «ДПМК Ачинская», ОАО «РУСАЛ Ачинск») e-mail: Ekoing@mail.ru, nbochkov@yandex.ru

*Проведены исследования по подбору составов комплексного вяжущего на основе производственных отходов. Исследованы прочностные характеристики составов вяжущих компонентов и определены наиболее оптимальные и эффективные составы дорожных смесей, позволяющие обеспечить высокую прочность образцов на сжатие. Разработана и испытана технология приготовления комплексного неорганического вяжущего для дорожных одежд на основе нефелинового шлама, гипсосодержащего компонента и местных инертных материалов.*

**Ключевые слова:** нефелиновый шлам, гипсоангидрит, гипсосодержащие отходы, дорожные одежды, комплексное вяжущее, промышленные испытания технологий

При строительстве автомобильных дорог в РФ и за рубежом в последние годы находят все более широкое применение основания из грунтов и каменных материалов, укрепленных различными вяжущими [1]. Основания из материалов, укрепленных вяжущим, не только прочны и долговечны, но и экономичны, поскольку открывают возможность использовать местные некондиционные каменные материалы и промышленные отходы взамен дорогостоящего цемента. Одним из таких материалов является вяжущее, получаемое на основе отхода производства ОАО «РУСАЛ-Ачинск» – нефелинового шлама. Ранее в работах [2,3] были определены способы возможного использования нефелинового шлама в цементном производстве, производстве силикатного кирпича, дорожном строительстве, нейтрализации кислых почв.

Настоящие исследования были проведены с целью оценки возможной практической реализации разрабатываемых ресурсосберегающих и малоотходных технологий и увеличения использования нетоксичных промышленных отходов.

Работа выполнялась в соответствии с заключенным соглашением с Краевым государственным автономным учреждением (КГАУ) «Красноярский краевой фонд поддержки научной и научно-технической деятельности» по реализации проекта, утвержденного Наблюдательным советом КГАУ (Протокол № 22 от 26 июня 2012 г.).

Методика исследований предусматривала изучение свойств твердеющих составов дорожных смесей, их прочностных характеристик на основе новообразований в процессе гидратации. Фазовые превращения в измельчаемых дорожных смесях исследовали на рентгеновском дифрактометре

ДРОН-3. Определение прочности образцов проводилось в возрасте 7, 14, 28 сут на пресс – машине УМЭ-10ТМ.

В качестве исследуемых исходных материалов при разработке технологии получения комплексного вяжущего и приготовления дорожных одежд применялись нефелиновый шлам (НШ) и гипсосодержащие отходы производства ОАО «РУСАЛ Ачинск» и ОАО «Красцветмет». Нефелиновый шлам ОАО «РУСАЛ Ачинск» является «хвостовым» продуктом переработки Кия – Шалтырских нефелинов совместно с известняком Мазульского карьера, получаемым после извлечения глинозема и содопродуктов. Нефелиновый шлам, размещаемый на картах № 1 и № 2, имеет следующий химический состав, представленный в табл. 1.

Таблица 1

**Химический состав нефелинового шлама**  
**Table 1. The chemical composition of nepheline slime**

Наименование компонента	Содержание, %
SiO <sub>2</sub>	29,9
CaO	54,7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,8
Na <sub>2</sub> O	1,4
K <sub>2</sub> O	0,4
MgO	1,4
SO <sub>3</sub>	0,2
F	0,3
Прочие соединения	4,5

Как показал проведенный анализ, основной минеральный состав нефелинового отвального шлама в пробах составляет двухкальциевый силикат (бо-

лее 80%), в качестве следов до 5% в отвальном шламе присутствуют: алюминаты натрия  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ , кальций магниево-силикат  $\text{CaO}\cdot\text{MgO}\cdot\text{SiO}_2$ , натрокальциевые силикаты  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ , гидротропалиты кальция  $3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2\cdot(6-x)\text{H}_2\text{O}$ , кальциевые алюминаты  $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Нефелиновый шлам является нетоксичным отходом и отнесен к 5-му классу опасности (не опасные отходы) для окружающей природной среды. Подтверждением этого является заключение аккредитованной лаборатории АНО «Экспертно-аналитический центр по проблемам окружающей среды «ЭКОТЕРРА» г. Москва, основанное на исследовании экспериментальным методом биотестирования компонентного состава отхода и результатов определения токсического действия водной вытяжки из него.

Санитарно-эпидемиологической экспертизой нефелинового шлама по показателям радиационной безопасности, проведенной ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Красноярском крае», сделано заключение, что удельная активность естественных радионуклидов, содержащихся в нефелиновом шламе, не превышает гигиенический норматив, установленный для отходов промышленного производства, используемых при изготовлении строительных материалов 1 класса и соответственно равна 66,9 Бк/кг при нормативе 370 Бк/кг.

В качестве другого возможного вяжущего компонента дорожных смесей нами были рассмотрены и исследованы гипсосодержащие отходы ОАО «Красцветмет» и ОАО «РУСАЛ Ачинск». Гипсосодержащие кеки являются отходом основной производственной деятельности ОАО «Красцветмет». Образуются в результате нейтрализации промышленных стоков известью и представляют собой тестообразную массу, состоящую в основном из тонкодисперсного двуводного гипса, известкового теста, аморфных соединений железа и воды.

Фазовый состав гипсосодержащих кеков по рентгеноструктурному анализу лаборатории ОАО «Красцветмет» приведен в табл. 2.

Для оценки возможного неблагоприятного влияния строительного материала с добавлением гипсосодержащих кеков на окружающую природную среду были проведены исследования и определены концентрации токсических элементов в 30-ти суточных водных вытяжках, которые были сопоставлены с ПДК веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого назначения (ПДК<sub>в</sub>). Отмечено, что водную среду заметно загрязняет только железо, незначительно – хром, медь, цинк, марганец. Эти данные свидетельствуют о том, что концентрации токсических элементов значительно

ниже ПДК. Таким образом, при возможном контакте строительного раствора с добавлением гипсосодержащих кеков с водой, миграция химических веществ из него не превышает установленных гигиенических нормативов и не окажет неблагоприятного влияния на качество среды обитания населения. Вместе с тем исследование токсических свойств гипсосодержащего кека ОАО «Красцветмет» показало, что в настоящее время этот отход содержит значительные количества аммиака, что не позволяет его использовать на практике для ввода в качестве вяжущего компонента дорожных смесей. Но данный отход можно считать перспективным для дорожного строительства, так как на ОАО «Красцветмет» ежегодно его образуется около 6000 т и заводом разрабатывается технология разложения присутствующего в нем аммиака.

Таблица 2

**Фазовый состав гипсосодержащих отходов ОАО «Красцветмет»**

**Table 2. Phase composition of gypsum-containing wastes of Open Society «Krasvetmet»**

Соединение	Содержание, %
$\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	22,6
$\text{CaSO}_4\cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$	3,5
$\text{Ca}(\text{Na})\text{Cl}_2$	20,6
$\text{MgSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$	15,6
$2\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_4$	10,6
$\text{Fe}_4(\text{OH})_{10}\text{SO}_4$	9,0
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	6,7
$\text{SiO}_2$	10,8
$\text{ZnO}$	0,3
Прочие соединения	0,3

В качестве другого возможного гипсосодержащего компонента был изучен отход производства фтористого алюминия ОАО «РУСАЛ Ачинск» – на 90-95% состоящий из сульфата кальция, представленного смесью ангидрита и гипса (табл. 3). Этот отход размещен на гипсохранилище ОАО «РУСАЛ Ачинск» в количестве более 120 тыс. т и в настоящее время практически не используется. Ранее данный отход вовлекался во вторичную переработку в ограниченных объемах, необходимых для технологии производства содопродуктов ОАО «РУСАЛ Ачинск» [4].

Вместе с тем, по своим физико-химическим свойствам данный гипсоангидритовый отход может быть использован в качестве компонента комплексного вяжущего для дорожно-строительных смесей. Как показали проведенные исследования, в качестве комплексного вяжущего компонента в бетонах экономически выгодно использо-

вать цемент до 20% с добавками нефелинового шлама до 80%. Данный нефелино-цемент, обладает равномерностью изменения объема с суммарным содержанием щелочей ( $K_2O+Na_2O$ ) не более 2%, удельной поверхностью 3000-3500  $см^2/г$  и сроками схватывания: начало 0,5-1,5 ч и конец не позднее 6 ч после его затвердения. Также достаточно экономичное комплексное вяжущее можно готовить из нефелинового шлама 60-80% и добавкой 15% извести или 15-20% портландцементного клинкера, а также 5% гипсосодержащего компонента. Большое влияние на качество бетонов оказывают химический состав, дисперсность и характер поверхности частиц кремнеземистого компонента, а также содержание в нем различных примесей. Чем больше содержится в кремнеземистом компоненте кремнезема, больше суммарная поверхность и шероховатость его зерен, тем полнее происходит химическое взаимодействие кремнезема с вяжущим или продуктами его гидратации при температуре более 100 °С, и тем выше прочность бетона. Проведенные исследования подтвердили требуемые нормативные прочностные характеристики комплексных вяжущих, полученных на основе отходов металлургического производства. В качестве комплексного вяжущего могут быть использованы составы, приведенные в табл. 4.

**Таблица 3**

**Фазовый состав гипсосодержащих отходов  
ОАО «РУСАЛ Ачинск»**

**Table 3. Phase composition of gypsum-containing wastes of Open Society «RUSAL Achinsk»**

Соединение	Содержание, %
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	36,6
$CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$	5,4
$CaSO_4$	54,0
$CaF_2$	2,4
$(Na_2O \cdot K_2O) \cdot Al_2O_3$	0,6
Прочие соединения	1,0

**Таблица 4**

**Составы и марка комплексного вяжущего на основе отходов**

**Table 4. Composition and trade mark of complex binding material on the basis of wastes**

№ состава	Содержание компонентов комплексного вяжущего, % масс.				Марка вяжущего
	нефелиновый шлам	цемент	гипсоангидрит	песок	
1	60-80	10-15	5-10	10-25	300-400
2	60-80	10-15	-	10-25	300-400
3	60-80	-	10-15	10-25	300-400
4	60-80	-	5-10	15-25	250-350

Анализ табл. 4 показывает, что применение комплексного вяжущего на основе нефелинового шлама и гипсоангидритовых отходов в качестве его активатора может обеспечить значительное сокращение потребляемого цемента при производстве бетонных дорожных одежд. В отдельных случаях можно приготовить комплексное вяжущее без добавок цемента, обеспечив его прочностные характеристики требованиям нормативной документации.

Для разработки оптимальных рецептов комплексного вяжущего компонента дорожных смесей на основе гипсоангидритовых отходов и нефелинового шлама ОАО «РУСАЛ Ачинск» были проведены исследования по изучению характеристик и подбору составов с добавками различных количеств данных отходов и определению пределов прочности образцов по контрольным срокам твердения. В связи с длительным хранением гипсоангидрита на гипсохранилище для активации его поверхностной энергии он предварительно измельчался. Тонкость помола соответствовала 55-56% доле материала измельченного до класса 0,08 мм. Активацию проводили в лабораторной шаровой мельнице МЛБ в периодическом режиме. Мелющие тела – сталь, диаметром 1-3 см. Шаровая загрузка 40 кг. Загрузка материала 50 кг. Длительность измельчения составляла 30 мин. Нефелиновый шлам использовался во влажном состоянии, который отбирался со шламохранилища ОАО «РУСАЛ Ачинск». Исследование прочностных свойств образцов, приготовленных из данных смесей, показали, что при использовании в качестве активатора нефелинового шлама измельченного гипсоангидрита в диапазоне от 5 до 30 масс.% прочность образцов кубиков по сравнению с использованием одного нефелинового шлама возрастает в 1,8-2,2 раза. Следует отметить, что даже при минимальных 3-5% дозировках гипсоангидрита в смесь с нефелиновым шламом обеспечивается высокая прочность образцов по срокам твердения соответственно для 7 сут – 6,1 МПа, 14 сут – 9,8 МПа, 28 сут твердения – 10,7 МПа (рис. 1). При введении добавки гипсоангидрита в исследуемые образцы из гипсо-нефелино-известняковой смеси отмечено, что прочность образцов при сжатии возрастает значительно существеннее, чем прочность образцов на растяжение при изгибе. Так, при добавке 5% гипсоангидрита при 28-суточной выдержке образцов предел прочности при изгибе составил 6,2 МПа, а при 30% добавке гипсоангидрита соответственно 9,1 МПа, в то время как контрольные образцы нефелиново-щебенистой смеси без добавок гипсоангидрита имели прочность при изгибе 4,1 МПа.

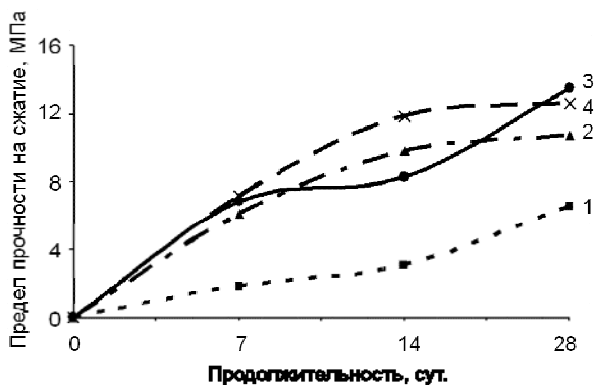
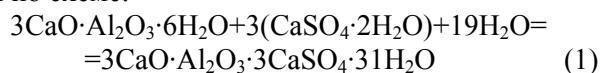


Рис.1. Набор прочности композиций на основе нефелиново-гипсоангидритовой смеси в зависимости от процентного содержания гипсоангидрита: 1 – без добавки ГАО, 2 – добавка ГАО 5%, 3 – добавка ГАО 10%, 4 – добавка ГАО 30%.

Fig. 1. The increase in strength of compositions on the basis of nepheline gypsum-anhydrite mixture (GAM) depending on percentage of gypsum-anhydrite. 1- no GAM; 2,3,4 – GAM content of 5, 10, 30%

Одним из важных показателей является водопроницаемость образцов. Проведенные исследования показали, что при увеличении дозировки гипсоангидрита показатель водопроницаемости образцов (коэффициент фильтрации) уменьшается с  $1,6 \cdot 10^{-3}$  м/сут при 5% до  $5,4 \cdot 10^{-4}$  м/сут при 30% вводимой добавки. Водопроницаемость образцов при использовании в качестве вяжущего одного нефелинового шлама находилась на уровне  $(4,3-4,8) \cdot 10^{-3}$  м/сут. При анализе полученных данных обнаруживается связь между изменением прочности и показателем водопроницаемости исследуемых образцов из гипсо-нефелино-известняковой смеси. Добавка 5% измельченного гипсоангидрита играет структурообразующую роль. Заполняя неплотности и вступая в химическое взаимодействие с продуктами гидратации нефелинового шлама он приводит к уплотнению структуры образца. Химические превращения действия гипсоангидритовых отходов в составе комплексного нефелинового вяжущего на первой стадии можно представить взаимодействием сульфата кальция с содержащимися в шламе гидроалюминатом кальция по схеме:



Образующийся в результате этой реакции высокосульфатный гидросульфалюминат кальция увеличивает объем гидратной фазы и ускоряет процесс гидратации нефелинового шлама. Последующее твердение нефелинового шлама в гипсо-нефелино-известняковой смеси обеспечивается в основном за счет гидратации двухкальциевого силиката, содержащего в шламе, с образованием различных форм гидросиликатов кальция:  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

При больших (30% масс.) добавках гипсоангидритовых отходов в нефелиново-щебеночную смесь процесс гидратации силиката кальция становится замедленным, а кинетика ослабления мостиковых гипсовых связей вялотекущей, что приводит к некоторому снижению прочности образцов.

На основе полученных данных по рецептурам комплексного вяжущего и с учетом опыта приготовления дорожного покрытия с применением отходов производства была разработана технология строительства дорожных одежд с использованием комплексного вяжущего на основе нефелинового шлама и гипсосодержащего компонента. Для приготовления дорожной смеси основания автодороги использовали 65%, щебеночной смеси фр. 0-40, которую обрабатывали 30% нефелиновым шламом с добавлением 5% гипсосодержащего компонента (гипсоангидрита ОАО «РУСАЛ Ачинск»). Приготовление дорожной смеси осуществляли на промплощадке ООО «ДПМК Ачинская» путем тщательного перемешивания компонентов. Промышленные испытания по разработанной технологии проводились в летне-осенний период 2012 г. на выбранных опытных участках реконструируемой автодороги Красноярск – Железнодорожск. Приготовленную дорожную смесь транспортировали на опытные участки автодороги и производили укладку основания механизированным способом (рис. 2).



Рис. 2. Укладка основания дорожной одежды на опытных участках автогрейдером

Fig. 2. Stacking of the basis of road clothes on experimental plots with autograder

По данным лабораторных исследований образцов дорожных смесей, применение комплексного гипсо-нефелинового вяжущего технологически более эффективно с использованием измельченного гипсоангидрита, так как обеспечивается активация его поверхности, и активность нефелинового шлама увеличивается при введении в его состав не менее 5% масс. измельченной гип-

содержащей добавки, которая выполняет роль активатора твердения и увеличивает прочностные свойства дорожных смесей на основе нефелинового шлама [5].

#### ВЫВОДЫ

Таким образом, на основании проведенных промышленных испытаний можно сделать следующие выводы:

- с точки зрения улучшения технико-технологических показателей при использовании нефелинового шлама с добавкой в качестве активатора гипсоангидрита, обеспечивается увеличение срока службы дорожного полотна в 1,5-2 раза за счет способности его увеличивать прочность уплотненного слоя в процессе эксплуатации дороги;

- применение предлагаемой технологии получения комплексного неорганического вяжущего при укреплении основания дорог сможет в процессе эксплуатации повысить трещиностойкость и снизить колейность дорожного полотна.

Поисковые работы в данном направлении по утилизации нетоксичных промышленных отходов планируется продолжить с целью разработки малоотходных и ресурсосберегающих технологий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Обзорная информация о передовых отечественных и зарубежных технологиях и дорожно-строительных материалах. Мин-дорансп. РФ. Федер. дор. агентство (Росавтодор). М.: 2005. 95 с.
2. Головных Н.В., Бычинский В.А., Шепелев И.И., Тупицын А.А. // Цветная металлургия. 2005. № 8. С. 15-24; Golovnykh N.V., Bychinskiy V.A., Shepelev I.I., Tupitzyn A.A. // Tsvetnaya metallurgiya. 2005. N 8. P. 15-24 (in Russian).
3. Шепелев И.И., Дашкевич Р.Я., Матвиенко В.А., Кожевников В.А., Мухин Н.П. // V Междунар. Конгресс «Цветные металлы-2013». Сб. статей. Красноярск: Версо. 2013. С. 395-402; Shepelev I.I., Dashkevich R.Ya., Matvienko V.A., Kozhevnikov V.A., Mukhin N.P. // The collection of Scientific articles of V International Congress « Non-ferrous metals - 2013 » Krasnoyarsk: Verso. 2013. P. 395-402 (in Russian).
4. Бычинский В.А., Головных Н.В., Пихтовников А.Г., Чудненко К.В., Шепелев И.И. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. 2011. Т. 54. Вып. 10. С. 89-93; Bychinskiy V.A., Golovnykh N.V., Pikhovnikov A.G., Chudnenko K.V., Shepelev I.I. // Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol. 2011. V. 54. N 10 C. 89-93 (in Russian).
5. Шепелев И.И., Анушенков А.Н., Дашкевич Р.Я., Кожевников В.А. // Сб. науч. тр. «Современные технологии освоения минеральных ресурсов». Вып. 11. Красноярск: СФУ. 2013. С. 292-297; Shepelev I.I., Anushenkov A.N., Dashkevich R.Ya., Kozhevnikov V.A. // Proceedings « Modern technologies of development of mineral resources ». N 11. Krasnoyarsk: Siberian Federal University. 2013. C. 292-297 (in Russian).

Кафедра агроинженерии

УДК 628.1.036; 543.3

Д.А. Войно, Л.Н. Шиян, К.И. Мачехина

**КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД ПОЛУЧЕНИЯ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ ИЗ ПОДЗЕМНЫХ ИСТОЧНИКОВ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ**

(Национальный исследовательский Томский политехнический университет)  
e-mail: voida@gtt.gazprom.ru, lshiyana@rambler.ru, mauthksu@yandex.ru

*Согласно мониторингу подземных вод Западной Сибири, они делятся на два типа. Вода I типа характеризуется гидрокарбонатными соединениями железа. В воде II типа железо находится в коллоидном состоянии, что обусловлено присутствием растворенных гуминовых веществ и соединений кремния. Коллоидная форма железа вызывает трудности при выборе технологии водоподготовки и при выполнении количественного химического анализа. Для решения проблемы очистки подземных вод II типа рекомендовано использовать комплексный подход, включающий аналитическое определение примесей, установление их формы и выбор технологии водоподготовки.*

**Ключевые слова:** форма примесей, коллоидные соединения, методики аналитического контроля качества, технологии водоподготовки

На территории Западной Сибири, несмотря на обилие рек, озер и водохранилищ, для питьевого водоснабжения используют подземные воды [1,2]. Содержание примесей в них разнообразно как по качественному составу, так и по количественному соотношению. Основной примесью, влияющей на качество подземных вод указанного региона, являются соединения железа. Обогащение подземных вод железом происходит вследствие выщелачивания и растворения железистых минералов и пород, запасы которых обнаружены на территории Западной Сибири [3]. Для получения качественной питьевой воды необходимо использовать специальные технологии, при разработке которых наиболее значимой является не концентрация ионов железа, а форма его нахождения в воде.

В настоящее время на рынке водоочистных устройств широко используются технологии, включающие инновационные способы обработки воды. Так в Западно-Сибирском регионе эффективно работают установки с использованием импульсного электрического разряда. Тем не менее, при обработке воды, содержащей железо в коллоидном состоянии, эффективность работы установок снижается. Кроме этого, возникают проблемы аналитического контроля качества вод. Например, для оперативного контроля технологического

процесса очистки используется такой интегральный показатель, как цветность. При измерении цветности в соответствии с ГОСТ 31868-2012 возникают трудности, связанные с образованием коллоидных растворов.

Целью работы является анализ практических результатов, полученных при эксплуатации установок водоподготовки на реальных объектах Западной Сибири, для разработки комплексного подхода получения питьевой воды из подземных источников, включающего определение формы примесей, адаптацию методов химического анализа и разработку технологии водоподготовки.

Из табл. 1 видно, что к первому типу воды относятся воды гидрокарбонатного состава, в которых железо находится в виде гидрокарбоната. Такие воды характеризуются содержанием гидрокарбонатов более 500 мг/л, значением жесткости более 5 Ж и значением перманганатной окисляемости не выше 3 мг O<sub>2</sub>/л. Для получения питьевой воды из воды I-го типа используют, ставшие уже классическими, методы окисления и фильтрации [4].

Вода II-го типа имеет более низкое значение pH и содержание солей жесткости. Она отличается повышенной цветностью и большим значением перманганатной окисляемости, что указывает на присутствие органических примесей. В



воде такого состава двухвалентное железо после аэрации и отстаивания не образует фильтруемых осадков, а содержится в виде взвеси с размером частиц не более 400 нм [5]. Измерение заряда поверхности образующихся частиц, показал, что это значение составляет 35 мВ. Размер частиц и заряд поверхности могут характеризовать природную воду как коллоидный раствор. Согласно результатам, приведенным в табл. 1, можно выделить показатели, которые наиболее активно участвуют в образовании коллоидных частиц. Во-первых, это железо, которое в процессе окисления образует малорастворимый гидроксид железа (III) в виде классического коллоида, свойства которого хорошо изучены [6]. Во-вторых – органические вещества гуминового происхождения, которые, как показано в работах [6], способствуют образованию стабильных железосодержащих коллоидных систем. В-третьих – соединения кремния, которые также могут участвовать в образовании коллоидных соединений, как с соединениями железа, так и с органическими веществами.

Таблица 1

Химический состав и показатели качества подземных вод из скважин Западно-Сибирского региона  
Table 1. Chemical composition and quality parameters of underground waters from wells of Western- Siberian region

Показатели	Единицы измерений	Величина показателя		ПДК по СанПиН 2.1.4.1074-01
		вода II -го типа Север региона	вода I -го типа Юг региона	
рН		6,0...7,0	6,8...7,7	6...9
Цветность	град	30...150	10...45	20
Fe <sub>общ</sub>	мг/л	1,0...25,0	0,88...27,0	0,3
Mn <sub>общ</sub>	мг/л	0,03...0,75	0,10...1,35	0,1
Жесткость общая	°Ж	0,5...6,0	4,5...13,0	7,0
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	мг/л	30,0...360,0	280,0...800,0	не норм.
Si <sub>общ</sub>	мг/л	10,0...28,0	4,5...16,0	10,0
Органические вещества	мгО <sub>2</sub> /л	3,0...14,0	0,9...3,0	5,0

Экспериментально показано, что при мольном соотношении ионов железа, кремния и растворимых органических веществ в воде, равном 1:7:2, образуется устойчивая коллоидная система [7]. Полученное мольное соотношение позволяет при любых концентрациях железа, кремния и органических веществ предположить образование в процессе обработки воды частиц коллоидных размеров. Этот факт необходимо учитывать как при аналитическом контроле качества воды, так и при разработке технологии водоподготовки.

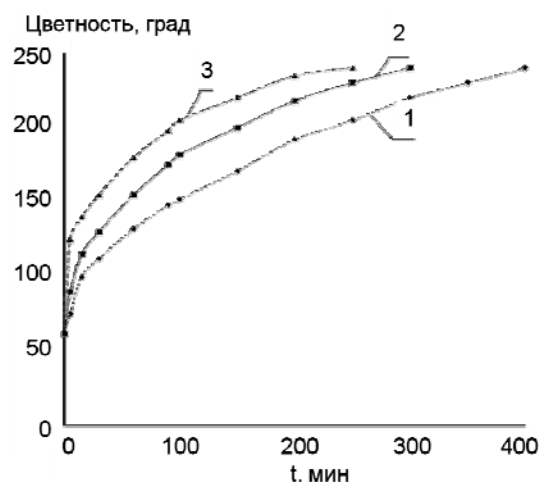


Рис. 1. Кинетика «кажущейся» цветности воды I типа при различных значениях температуры: 1 – 275 К, 2 – 285 К, 3 – 291 К

Fig. 1. Kinetics of "apparent" color of I water type at different temperatures: 1 - 275 K; 2 – 285 K, 3 - 291 K

Например, при определении цветности воды – одного из органолептических показателей в соответствии с ГОСТ 31868-2012, возникают трудности, связанные с образованием коллоидных растворов. В соответствии с указанным ГОСТом отбор проб рекомендуется проводить в количестве 200 мл без консервации. Выполнять анализ следует как можно быстрее после отбора. Однако, подземные воды имеют температуру 275-285 К, содержат железо только в виде Fe (II) и по визуальной оценке бесцветны лишь в первый момент после отбора пробы. При контакте с кислородом воздуха Fe (II) окисляется, образуя Fe(OH)<sub>3</sub>. В соответствии с РД 52.24.497-2005 цветность воды, обусловленная присутствием взвешенных частиц Fe(OH)<sub>3</sub>, характеризуется термином «кажущаяся» цветность и существенно зависит от температуры.

На рис.1 показана кинетика «кажущейся» цветности воды I типа при различных значениях температуры.

Как видно из рис. 1, «кажущаяся» цветность воды возрастает со временем, достигая стационарного значения, которое характеризует полное окисление Fe (II). Последующее фильтрование воды на фильтре с размером пор 0,45 мкм, рекомендуемом ГОСТ 31868-2012, приводит к полному удалению Fe(OH)<sub>3</sub>. В этом случае вода имеет «истинную» цветность, которая обусловлена только растворенными органическими веществами.

В воде II типа аналогичный процесс (полное окисление Fe (II) и последующее фильтрование через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм) не приводит к полному удалению Fe(OH)<sub>3</sub>. В растворе остается гидроксид железа

(III), связанный с кремнийорганическими веществами в виде коллоидных частиц, придающих воде желтую окраску. На рис. 2 показана взаимосвязь «кажущейся» цветности воды II типа с концентрацией Fe (III), оставшегося в фильтрате после использования фильтра с размером пор 0,45 мкм.

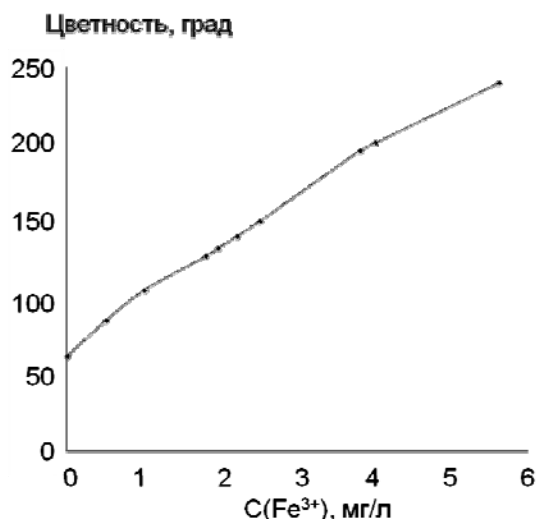


Рис. 2. Зависимость «кажущейся» цветности воды в процессе аэрации от концентрации железа (III), оставшегося в фильтрате после использования фильтра с размером пор 0,45 мкм  
Fig. 2. The dependence of "apparent" color water at the aeration on the of iron (III) concentration remaining in a filtrate using a filter with a pore size of 0.45 microns

Из рис. 2 видно, что при использовании мембранных фильтров с размером пор 0,45 мкм действительно не может быть установлена «истинная» цветность воды II типа. Таким образом, для подземных вод II типа по методике, рекомендуемой ГОСТ 31868-2012, можно определить только «кажущуюся» цветность, что связано с размером коллоидных частиц, максимум распределения которых определяется значением 360 нм [5]. Для определения истинной цветности, в этом случае, наилучший результат получается при использовании мембранного фильтра с размером пор 0.2 мкм.

Для разработки эффективной технологической схемы обработки воды II типа была создана методика определения концентрации железа, связанного с органическими веществами [8]. Необходимость в создании такой методики определяется неспособностью частиц к коагуляции и проблемой с выбором фильтрующих загрузок. Согласно этой методике в пробе воды определяют общее содержание железа в соответствии с ПНДФ 14.1:2:4.50-96, ГОСТ 4011-72. В другой пробе создают рН=4-5, добавляют хлороформ до получения соотношения хлороформ-вода 1:5. Тщательно перемешивают, отстаивают до разделения пробы на 3 слоя: воду, пленку, которая содержит железо,

связанное с органическими веществами, и хлороформ. В воде верхнего слоя определяют содержание общего железа по той же методике. По разнице между содержанием общего железа в первой пробе и верхнем слое воды второй пробы количественно определяют железо, связанное с органическими веществами. Полученное значение концентрации предполагает включение в общую технологическую схему дополнительных устройств, позволяющих снизить содержание железа в воде до нормативных значений.

В табл. 2 приведен краткий обзор существующих методов водоподготовки, который показал, что перечисленные способы обезжелезивания являются либо не эффективными (озонирование, промышленное осаждение) для регионов, гидрогеологические условия которых способствуют образованию коллоидных соединений железа, либо экономически нецелесообразными, например мембранное фильтрование.

Анализ табл. 2 показывает, что реагентные и электрохимические методы более эффективны для улучшения качества вод, содержащих коллоидные соединения железа в концентрациях, превышающих ПДК, тем не менее, предпочтение отдается технологиям, исключающим использование реагентов. Для удаления примесей в коллоидном состоянии возможно использование мембранных технологий [9]. Однако их применение значительно повышает стоимость водоочистных устройств. Для выбора типа мембран требуется информация о физико-химических свойствах коллоидных растворов [10].

В настоящее время в северных районах Томской области, Ямало-Ненецком автономном округе (ОАО «НОВАТЭК»), Ханты-Мансийском автономном округе, Тюменской области (ОАО «СибурТюменьГаз»), Кемеровской области (ООО «Хрустальное»), Читинской области (г. Краснокаменск) работают водоочистные комплексы «Импульс», в которых осуществляется электроразрядный способ обработки воды [11].

Производительность комплексов находится в пределах от 1 до 100 м<sup>3</sup>/час. При содержании железа не более 7 мг/л и органических веществ не более 5 мгО<sub>2</sub>/л применение электроразрядной обработки воды и фильтрования на зернистой загрузке («горелая порода») приводит к снижению содержания компонентов до значений, не превышающих ПДК, при этом энергозатраты на электроразрядную обработку воды составляют порядка 60 Вт·ч/м<sup>3</sup>.

Для снижения устойчивости коллоидных растворов и повышения эффективности очистки воды предложен способ с использованием диок-

сида углерода [12]. В основе способа лежит явление деструкции коллоидных соединений железа за счет снижения pH среды путем абсорбции диоксида углерода. На рис. 3 представлена схема обра-

ботки воды согласно [13], включающая стадию абсорбции диоксида углерода, деструкцию коллоидных соединений с образованием осадка и стадию десорбции диоксида углерода.

Таблица 2

Основные методы обезжелезивания воды  
Table 2. Basic methods of iron removal

Процесс	Метод	$C(Fe^{2+})_{max}$ , мг/л	pH	Преимущества	Недостатки
Окисление	Упрощенная аэрация	5	6,0-9,0	Большая производительность. Экономичность.	Низкая эффективность удаления коллоидного и органического железа
	Принудительная аэрация	10	6,8-8,5		
	Каталитическое окисление	10	6,2-8,5	Эффективность. Экономичность	
	Озонирование	10	6,8-8,5	Высокая эффективность	Высокая стоимость. Коррозионная активность. Токсичность.
Седиментация	Промышленное осаждение	5	6,8-8,0	Большая производительность. Экономичность.	Медленная скорость процесса. Необходимость применения коагулянтов. Низкая эффективность удаления органического Fe
Фильтрование	Фильтрование через зернистую загрузку	10	6,2-8,5	Большая производительность	Низкая эффективность удаления органического Fe
	Мембранная фильтрация	0,5	6,8-7,5	Высокая степень очистки. Возможность удаления коллоидного железа	Высокая стоимость. Быстрое зарастание и засорение мембран
	Биологическое обезжелезивание	50	6,0-7,5	Одновременное удаление сероводорода	Требуется дальнейшая сорбционная очистка и обеззараживание

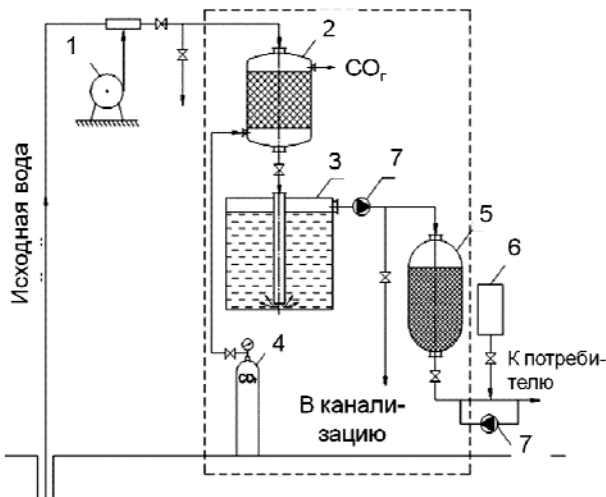


Рис. 3. Аппаратурно-технологическая схема установки для удаления коллоидных соединений железа: 1 – воздуходувка; 2 – абсорбер; 3 – отстойник; 4 – баллон с диоксидом углерода; 5 – фильтр; 6 – установка для обеззараживания, 7 – насос  
Fig. 3. Hardware and technological scheme of the device for the removal of iron colloidal substances: 1 - blower; 2 - absorber; 3 - sump; 4 - cylinder with carbon dioxide; 5 - filter; 6 – set up for disinfection, 7 - pump

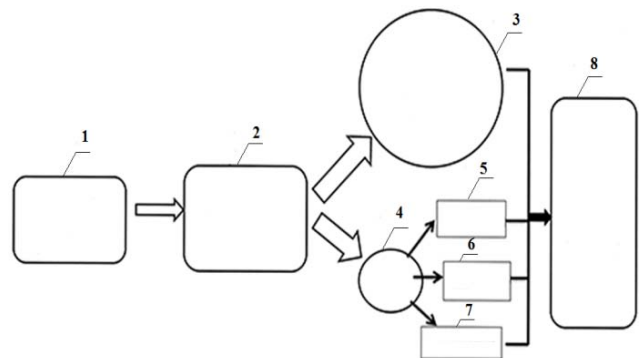


Рис. 4. Блок-схема комплексного подхода при водоподготовке подземных вод Западной Сибири: 1 – определение химического состава источника водоснабжения; 2 – идентификация типа воды; 3 – I тип воды; 4 – II тип воды; 5 – комплекс «Импульс»; 6 – мембранные технологии; 7 – использование CO<sub>2</sub>; 8 – контроль качества воды согласно СанПиН.

Fig. 4. The block diagram of complex approach to water processing of underground waters of Western Siberia. 1 – determination of chemical composition of water supply source; 2 – identification of water type; 3 – I type of water; II type of water; 5 – “Impuls” complex; 6 - membrane technologies; 7 – CO<sub>2</sub> application; water quality control

Производительность установки составляет 1-2 м<sup>3</sup>/ч. Способ является эффективным для удаления коллоидных соединений железа, степень очистки составляет около 98% по железу. Использование диоксида углерода делает способ экологически безопасным, и он может быть реализован в качестве дополнительной стадии в общей схеме водоочистки.

Таким образом, обзор полученных результатов по обработке подземных вод Западной Сибири, содержащих примеси в коллоидном состоянии, с целью получения питьевой воды позволяет предложить комплексный подход, который можно представить в виде блок-схемы, приведенной на рис. 4.

### ВЫВОДЫ

Исследование химического состава подземных вод Западной Сибири показало, что наибольшие трудности при разработке технологий питьевой воды представляют подземные воды, содержащие примеси в коллоидном состоянии. Для воды такого типа необходимо учитывать размер частиц и заряд поверхности, препятствующий коагуляции и создающий проблему при фильтровании. В таких случаях необходимо применять комплексный подход, включающий аналитические исследования, разработку и внедрение эффективных способов удаления примесей для получения питьевой воды, соответствующей нормативным значениям.

Работа выполнена по теме 7.1326.2014.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Хряпов П.А. // Изв. ТПУ. 2009. Т. 314. № 3. С. 54–58; Serikov L.V., Shiyani L.N., Tropina E.A., Khryapov P.A. // Izvestiya TPU. 2009. V. 314. N 3. P. 54–58 (in Russian).
2. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Хряпов П.А., Савельев Г.Г., Метревели Г., Делай М. // Изв. ТПУ. 2010. Т. 316. № 3. С. 28–34; Serikov L.V., Shiyani L.N., Tropina E.A., Khryapov P.A., Saveliyev G.G., Metreveli G., Delaiy M. // Izvestiya TPU. 2010. V. 316. N 3. P. 28–34 (in Russian).
3. Шварцев С.Л. Общая гидрогеология. М.: Недра. 1996. 425 с.; Shvartsev S.L. General hydrogeology. M.: Nedra. 1996. 425 p. (in Russian).
4. Кульский А.А. Основы химии и технологии воды. Киев: Наукова думка. 1991. 568 с.; Kul'skiy A.A. Foundations of chemistry and water treatment. Kiev: Naukova Dumka. 1991. 568 p. (in Russian).
5. Сериков Л.В., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Видяйкина Н.В., Фриммел Ф.Х., Метревели Г. // Изв. ТПУ. 2006. Т. 309. № 6. С. 27–31; Serikov L.V., Shiyani L.N., Tropina E.A., Vidyaykina N.V., Frimmel F.Kh., Metreveli G. // Izvestiya TPU. 2006. V. 309. N 6. P. 27–31 (in Russian).
6. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия. 1988. 464 с.; Frolov Yu.G. Course of colloid chemistry. M.: Khimiya. 1988. 464 p. (in Russian).
7. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Тропина Е.А. // Жур. прикл. хим. 2012. Т. 85. № 7. С. 1182–1185; Machekhina K.I., Shiyani L.N., Tropina E.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2013. V. 86. N 3. P. 360–365.
8. Сериков Л.В., Тропина Е.А., Шиян Л.Н. Патент РФ № 2216019.2003; Serikov L.V., Tropina E.A., Shiyani L.N. RF Patent 2003. N 2216019 (in Russian).
9. Мулдер М. Введение в мембранную технологию. М.: Мир. 1999. 514 с.; Mulder M. Introduction in membrane technology. M.: Mir. 1999. 514 p. (in Russian).
10. Мачехина К.И., Шиян Л.Н., Тропина Е.А., Клупфель А. // Изв. ТПУ. 2011. Т. 318. № 3. С. 27–30; Machekhina K.I., Shiyani L.N., Tropina E.A., Klupfel A. // Izvestiya TPU. 2011. V. 318. N 3. P. 27–30 (in Russian).
11. Хаскельберг М.Б., Шиян Л.Н., Корнев Я.И., Галанов А.И., Титова Е.Н. // Водоочистка. Водоподготовка. 2012. Т. 1. № 49. С. 10–15; Khaskelberg M.B., Shiyani L.N., Kornev Ya.I., Galanov A.I., Titova E.N. // Vodoochistka. Vodopodgotovka. 2012. V. 1. N 49. P. 10–15 (in Russian).
12. Шиян Л.Н., Мачехина К.И., Смирнов А.П., Войно Д.А. Патент РФ № 2492147. 2011; Shiyani L.N., Machekhina K.I., Smirnov A.P., Voينو D.A. RF Patent. 2011. N 2492147 (in Russian).
13. Мачехина К.И. Процесс очистки подземных вод от коллоидных соединений железа и его аппаратное оформление. Дис. ... к.т.н. Томск: Томск. политех. ун-т. 2013. 123 с.; Machekhina K.I. Process of underground water treatment from iron colloid substances and its instrument design. Candidate dissertation on technical sciences. Tomsk: TPU. 2013. 123 p. (in Russian).

Кафедра общей и неорганической химии

Р.К. Гимранов<sup>1</sup>, О.Б. Бутусов<sup>2</sup>, В.П. Мешалкин<sup>3</sup>, Р.А. Кантюков<sup>1</sup>, Г.М. Казанский<sup>4</sup>, А.Г. Попов<sup>1</sup>,  
Ф.М. Мустафин<sup>1</sup>, Р.Р. Кантюков<sup>1</sup>, В.К. Модин<sup>1</sup>

## КОМПЬЮТЕРНЫЙ АНАЛИЗ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ РИСКОВ ГАЗОПРОВОДНЫХ СИСТЕМ

(<sup>1</sup>ООО «Газпром трансгаз Казань»,

<sup>2</sup>Московского государственного машиностроительного университета,

<sup>3</sup>Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

<sup>4</sup>ОАО «НПП «Салют»)

e-mail: butusov-1@mail.ru, clogist@muctr.ru, info@tattg.gazprom.ru

*Выполнен анализ экологических рисков в районе газопроводных систем. Предложено уравнение для моделирования атмосферного переноса аварийных облаков в условиях неопределенной информации. Дано определение экологического риска и приведены расчетные формулы для оценки экологического риска.*

**Ключевые слова:** моделирования атмосферного переноса, нечеткие уравнения, экологический риск

Газопроводные системы (ГПС) являются техногенными источниками повышенной опасности. При авариях на ГПС техногенные воздействия на окружающую природную среду (ОПС) оказываются весьма существенными. В результате разрыва труб образуются токсичные облака природного газа, которые представляют серьезную опасность для окружающей природной среды и населения. В большинстве случаев аварии на газопроводах сопровождаются взрывами и пожарами. Особую опасность пожары представляют для лесных массивов. Лесные пожары, возникшие в результате аварий на газопроводах, наносят большой вред природной среде.

Разрывы ГПС могут происходить по разным причинам. Как правило, для ГПС используют стальные трубы. Однако в последнее время вместо стальных широко используются полиэтиленовые трубы (ПЭТ) [1]. ПЭТ обладают неоспоримым преимуществом перед стальными трубами по причине высокой надежности, низкой стоимости и простоте эксплуатации. ПЭТ являются более долговечными. Однако, процессы разрушения ПЭТ протекают более быстрыми темпами по сравнению со стальными трубами, т.е. при образовании трещин в полиэтиленовых трубах происходит мгновенный разрыв ГПС и образуется аварийное облако токсичных газов [2].

Трещины в ГПС образуются по разным причинам. Одной из причин образования трещин является постепенная деградация материала труб. В стальных трубах происходит коррозия материала. В ПЭТ накапливается так называемая усталость материала, которая обусловлена гидродинамикой газовых течений. Движение газовых потоков по ГПС осуществляется за счет работы порш-

невых компрессорных агрегатов (ПКА). ПКА – это сложная техническая система, предназначенная для сжатия и транспортирования газообразной рабочей среды через сложные трубопроводные системы. ПКА состоит из поршневого компрессора (ПК), трубопроводов и технологического оборудования – буферных емкостей, сепараторов, теплообменников, дроссельных диафрагм и пр. Результатом действия ПКА является колебательный характер газовых течений в ГПС [3]. Пульсации газовой среды воздействуют на ГПС, что приводит к увеличению усталости материала.

Следует отметить, что колебания газовой среды происходят не только за счет ПКА, но и по другим чисто гидродинамическим причинам. Течение газовой среды в ГПС имеет струйный характер и, как показали наши предыдущие исследования [4], колебания газовых потоков в ГПС происходят не только за счет действия ПКА, но и вследствие струйных эффектов отражения потоков от узлов газопроводных систем.

Аварийные облака распространяются на большие расстояния и оказывают губительное влияние на природную среду. Для расчета уровней загрязнения применяют методы математического моделирования атмосферной гидродинамики. В настоящее время разработано большое количество математических моделей, предназначенных для определения концентраций примеси в атмосфере. Следует отметить, что точность моделирования зависит от многих факторов, оказывающих влияние на формирование результирующих полей загрязнения. Кратко рассмотрим некоторые из этих факторов.

1. Физико-химические характеристики аварийного облака, к числу которых относятся:

ингредиентный состав, плотности, теплоемкости и парциальные давления ингредиентов, их классы опасности, коэффициенты агрессивности и ПДК, начальная температура газового облака, скорость истечения газов из ГПС, скорость диссипации каждого ингредиента в результате вымывания атмосферной влагой и осадками, а также за счет химических и фотохимических реакций.

2. Характеристики атмосферы, в числе которых следует выделить: профили скорости и направления ветра, градиенты температуры и расположение температурных инверсий, классы атмосферной устойчивости, интенсивности осадков и гидродинамические параметры, характеризующие турбулентные пульсации в нижних слоях атмосферы.

3. Характеристики подстилающей поверхности, в числе которых следует выделить: коэффициенты шероховатости, скорости адсорбции газов растительным покровом, параметры рельефа и пр.

Из приведенного далеко не полного перечня параметров следует, что проблема математического моделирования атмосферного переноса аварийных облаков имеет весьма сложный характер. В достаточно простом приближении однородной подстилающей поверхности и однородной турбулентности можно использовать полуэмпирическое уравнение турбулентной диффузии:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u_i \frac{\partial C}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left( K_{ij} \frac{\partial C}{\partial x_j} \right) - \lambda C, \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация газовой примеси,  $u_i$  – компоненты скорости ветра,  $K_{ij}$  – матрица коэффициентов турбулентной диффузии,  $\lambda$  – коэффициент диссипации. Уравнение (1) должно быть дополнено начальными и граничными условиями. Его численное решение часто используется в математических моделях атмосферного переноса газовых выбросов. Математическое моделирование атмосферного переноса с помощью уравнения (1) развивалось в работах М.Е.Берлянда [5], а также рядом зарубежных школ [6].

В инженерных расчетах для оценки скорости распространения аварийных облаков применяется стандартная методика РД 52.04.253-90 [7]. В методике дана таблица скоростей движения переднего фронта аварийного облака в зависимости от скорости ветра и степени вертикальной устойчивости атмосферы. Для характеристики вертикальной устойчивости атмосферы используются три класса устойчивости: инверсия, изотермия, конвекция.

Для диагональной матрицы коэффициентов турбулентной диффузии с постоянными коэффи-

циентами уравнение (1) упрощается. При этом краевая задача для моделирования распространения аварийного облака имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial C}{\partial t} = K_x \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + K_y \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + K_z \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \\ C \rightarrow 0 \\ t \rightarrow \infty \end{cases}, \quad C(0, x, y, z) = Q\delta(x)\delta(y)\delta(z) \quad (2)$$

где  $K_x, K_y, K_z$  – коэффициенты турбулентной диффузии вдоль координатных осей.

Аналитическое решение трехмерной краевой задачи (2) можно получить, используя принцип суперпозиции из решения одномерной задачи:

$$C(t, x, y, z) = C_x(t, x)C_y(t, y)C_z(t, z) = \frac{Q}{\sqrt{(4\pi t)^3 K_x K_y K_z}} \exp\left(-\frac{1}{4t} \left( \frac{x^2}{K_x} + \frac{y^2}{K_y} + \frac{z^2}{K_z} \right)\right) \quad (3)$$

Следует учитывать, что в реальных условиях распространение аварийных облаков в атмосфере происходит не только в результате турбулентной диффузии, но и за счет ветра. При этом в уравнение турбулентной диффузии следует добавить адвективный член, учитывающий ветровой перенос. Результирующее уравнение имеет в одномерном случае следующий вид:

$$\frac{\partial C}{\partial t} + u \frac{\partial C}{\partial x} = K \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

Для решения уравнения (4) можно использовать метод конечных разностей. Область моделирования при этом разбивается на конечное число узлов с шагом  $\Delta x$ , в которых ищется решение уравнения. Моделирование временной динамики также осуществляется с постоянным временным шагом  $\Delta t$  на временных слоях. При моделировании адвективного члена следует использовать явную численную схему, которая получила название схемы *разностей против потока* (РПП):

$$\frac{C_{k+1,j} - C_{kj}}{\Delta t} + u \frac{C_{kj} - C_{k,j-1}}{\Delta x} = K \frac{C_{k,j+1} + C_{k,j-1} - 2C_{kj}}{\Delta x^2} \quad (5)$$

Решение уравнения (5) можно представить в виде следующей явной схемы:

$$C_{k+1,j} = C_{kj} - K_u (C_{kj} - C_{k,j-1}) + D(C_{k,j+1} + C_{k,j-1} - 2C_{kj}), \quad (6)$$

где  $K_u = u\Delta t/\Delta x$  – параметр Куранта – Фридрихса – Леви,  $D = K(\Delta t/\Delta x^2)$  – безразмерный коэффициент турбулентной диффузии,  $k$  – номер временного слоя,  $j$  – номер узла на пространственной оси.

Особенностью уравнения (6) является неопределенность параметра  $D$ , который точно не известен, а также начальных условий. Одним из методов математического моделирования в условиях неопределенности является метод, основанный на использовании нечетких чисел. При этом уравнение (6) становится нечетким дифференци-

альным уравнением. Применение нечетких методов [8] приводит к следующему нечеткому уравнению

$$\begin{cases} \tilde{C}_{k+1,j} = \tilde{C}_{kj} - K_u (\tilde{C}_{kj} - \tilde{C}_{k,j-1}) + \tilde{D} (\tilde{C}_{k,j+1} + \tilde{C}_{k,j-1} - 2\tilde{C}_{kj}), \\ \tilde{C}_{kj} = 0, \quad t = 0, \\ \tilde{C}_{kj} = \tilde{C}_0, \quad t > 0, \end{cases} \quad (7)$$

где  $\tilde{C}_{kj}$  – нечеткая сеточная концентрация,  $\tilde{C}_0$  – нечеткая начальная концентрация в аварийном облаке.

Для решения краевой задачи (7) необходимо использовать функции принадлежности для нечетких параметров и переменных [8]. Далее нечеткая задача преобразовывается в интервальную с помощью  $\alpha$ -сечений. Для каждого из  $\alpha$ -сечений должна быть решена интервальная краевая задача следующего вида

$$\begin{cases} [\underline{C}, \bar{C}]_{k+1,j} = [\underline{C}, \bar{C}]_{kj} - K_u ([\underline{C}_{kj} - \bar{C}_{k,j-1}, \bar{C}_{kj} - \underline{C}_{k,j-1}]) + \\ + [\underline{D}, \bar{D}] ([\bar{C}_{k,j+1} + \bar{C}_{k,j-1} - 2\underline{C}_{kj}, \underline{C}_{k,j+1} + \underline{C}_{k,j-1} - 2\bar{C}_{kj}]) \\ \underline{C}_{kj} = 0, \quad \bar{C}_{kj} = 0, \quad t = 0, \\ \underline{C}_{kj} = \underline{C}_0, \quad \bar{C}_{kj} = \bar{C}_0, \quad t > 0, \end{cases} \quad (8)$$

где  $\underline{C}, \bar{C}$  – обозначают нижнюю и верхнюю границы интервалов неопределенности.

Решение краевой задачи (8) значительно усложняется тем, что третий член в уравнении представляет собой произведение интервалов. При этом границы произведения определяются как минимальное и максимальное значение всех возможных комбинаций границ интервальных чисел.

*Экологический риск* определим как техногенный риск для природных систем. *Техногенный риск* для ГПС определим как произведения ущерба, нанесенного природной среде аварийным газовым облаком на вероятность техногенной аварии. Вероятность техногенной аварии определяется статистически по накопленным статистическим данным. *Ущерб* природной среде определим через величину интегрального коэффициента сохранности экосистемы введенного нами в предыдущих исследованиях

$$R = \iint_G \int_0^{C_{max}} (1 - I(x, y)) p(C_0) dx dy dC_0, \quad (9)$$

где  $I(x, y)$  – площадное распределение интегрального коэффициента сохранности,  $p(C_0)$  – плотность вероятности распределения аварий на ГПС с различными значениями начальных концентраций аварийных газов.

Для расчета интеграла (9) предложим метод экологических зон. Метод заключается в том, что территорию вокруг места аварии можно раз-

делить на секторные экологические зоны со средними величинами интегрального коэффициента сохранности. Величина риска для  $k$ -й зоны будет зависеть от расстояния зоны от места аварии и будет вычисляться по следующей формуле

$$R_k = (1 - I_k) S(G_k) \int_0^{C_{max}} p(C) dC, \quad (10)$$

где  $S(G_k)$  – площадь  $k$ -й зоны.

Для показательного распределения вероятностей получаем следующую оценку для экологического риска  $k$ -й зоны

$$\begin{aligned} R_k &= (1 - I_k) S(G_k) \int_0^{C_{max}} \lambda \exp(-\lambda C) dC = \\ &= (1 - I_k) (1 - \exp(-\lambda C_{max})) S(G_k) \end{aligned} \quad (11)$$

Рассмотрим следующий вариант расчета для  $k$ -й зоны:  $I_k=0,8$  со следующей величиной параметра показательного распределения вероятностей  $\lambda=0,1/C_{max}$ . При этом получаем следующую величину оценки риска  $R_k/S(G_k)=0,019$ .

Результаты решения краевой задачи о распространении модельного аварийного облака на компьютере представлены на рисунке. Были рассмотрены следующие условия моделирования: произошла авария, в результате которой из емкости, содержащей жидкий хлор под давлением, вытекло 40 т жидкого хлора. Площадь разлива  $S=100 \text{ м}^2$ . Метеоусловия на момент аварии: скорость ветра  $u=2 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$ , температура воздуха  $T=0^\circ\text{C}$ , класс атмосферной устойчивости – изотермия.

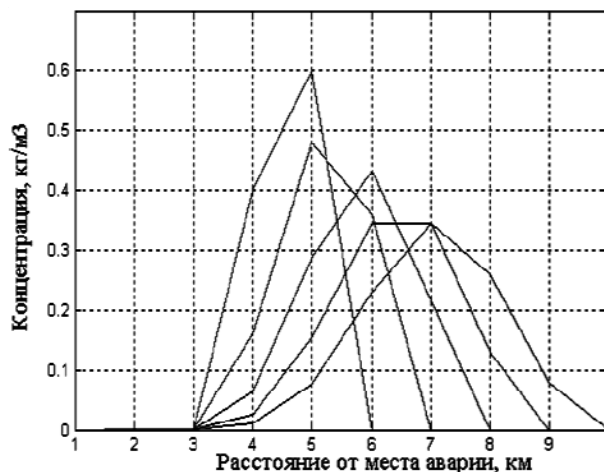


Рис. Турбулентная диффузия аварийного облака  
Fig. Turbulent diffusion of accident gas cloud

Как следует из рисунка, концентрация в аварийном облаке уменьшается с расстоянием от места аварии. При этом размеры облака увеличиваются.

## ВЫВОДЫ

Для оценки экологического риска необходимо:

- проведение статистических исследований данных по техногенным авариям на ГПС;
- проведение биологических и экологических исследований ущербов, нанесенных растительным системам и населению в местах техногенных аварий на ГПС;
- проведение компьютерных экспериментов по моделированию распространения аварийных облаков с учетом неопределенности параметров и переменных модели, а также с максимальным учетом факторов, перечисленных в статье и оказывающих существенное влияние на характер атмосферного переноса аварийных облаков;
- разработка практических методик для проведения инженерных расчетов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. **Chaoui K., Khelif R., Zeghib N., Chateaufneuf.** Failure Analysis of Polyethylene Gas Pipes. // Safety, Reliability and Risks Associated with Water, Oil and Gas Pipelines. Proceedings of the NATO Advanced Research Workshop on Alexandria. Egypt. 2007. P. 131 – 163.
2. **Choi B.H., Zhou Z., Chudnovsky A., Stivala S.S., Sehanobish K., Bosnyak C.P.** // International Journal of Solid and Structure. 2005. V. 42. P. 681–695.
3. **Ромашкин М.А., Мошев Е.Р.** // Прикладная информатика. 2014. №2. С. 56-76;  
**Romashkin M.A., Moshev E.R.** // Prikladnaya informatika. 2014. N 2. P. 56-76 (in Russian).
4. **Бутусов О.Б., Мешалкин В.П.** Компьютерное моделирование нестационарных потоков в сложных трубопроводах. М.: Физматлит. 2005. 550 с.;  
**Butusov O.B., Meshalkin V.P.** Computer modeling of unsteady flows in complex pipelines. M.: Fizmatlit. 2005. 550 p. (in Russian).
5. **Берлянд М.Е.** Современные проблемы атмосферной диффузии и загрязнения атмосферы. Л.: Гидрометеоздат. 1975. 448 с.;  
**Berlyand M.E.** Present-day problems of atmosphere diffusion and pollution of the atmosphere. L.: Gidrometeoizdat. 1975. 448 p. (in Russian).
6. **Pasquill F.** Atmospheric Diffusion. The dispersion of wind-born material from industrial and other sources. N.-Y.: Wiley. 1974. 429 p.
7. Методика прогноза заражения масштабов заражения сильнодействующими ядовитыми веществами при авариях (разрушениях) на химически опасных объектах и транспорте. РД 52.04.253-90. Л.: Гидрометеоздат. 1991. 22 с.;  
Control handbook of strong toxic substances pollution scope due to accident on chemically perilous plants and transport. RD 52.04.253-90. L.: Gidrometeoizdat. 1991. 22 p. (in Russian).
8. **Мпимпас Н., Анагностопулос П., Ганулис Ж.** // Journal of Hydroinformatics. 2008. V. 10. N 3. P.189-200.



ПАМЯТИ ВЛАДИМИРА КСЕНОФОНТОВИЧА АБРОСИМОВА

(1940 – 2015 гг.)

11 марта 2015 г. после тяжелой продолжительной болезни ушел из жизни крупный ученый и замечательный человек – Владимир Ксенофонович Абросимов, доктор химических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, почетный работник высшего профессионального образования Российской Федерации, главный научный сотрудник Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, член редколлегии академической серии коллективных монографий «Проблемы химии растворов».



Владимир Ксенофонович Абросимов являлся одним из наиболее известных ученых России, работавших в области физикохимии, термодинамики и строения растворов. Будучи учеником и единомышленником основателя Института химии растворов РАН - члена-корреспондента РАН проф. Геннадия Алексеевича Крестова - и возглавляя впоследствии его лабораторию, В.К. Абросимов успешно продолжал и развивал начатую совместно с Г.А. Крестовым разработку структурно-термодинамического подхода к изучению сольватации - одного из важнейших направлений современной химии растворов. За почти полувековой период научной деятельности им были получены результаты, оказавшие существенное влияние на дальнейшее развитие теории растворов. Им было обосновано и развито новое научное направление «Термодинамика изотопных эффектов процессов в растворах». Вместе со своими учениками и сотрудниками он выполнил комплекс экспериментальных исследований по термодинамике растворения и гидратации благородных газов, электролитов, аминокислот, моно- и дисахаридов, а также циклических производных мочевины в тяжелой и обычной воде и их смесях с органическими растворителями в широком интервале температур.

Им предложена новая концентрационная шкала (шкала сольвомолярности), позволяющая вычислять реальные термодинамические характе-

ристики сольватации веществ. Введено новое понятие «пределной температуры отрицательной и положительной гидратации» ионов и ряда неэлектролитов, и установлено определяющее влияние структурного состояния воды на растворимость неполярных газов. Выдвинутые В.К. Абросимовым идеи об изменении природы воды как растворителя и сближении структурных состояний воды и раствора электролита с ростом температуры позволили

по-новому раскрыть сущность концентрированных растворов. Им было экспериментально обнаружено и теоретически объяснено дифференцирующее действие тяжелой воды на гидратацию ионов, давшее возможность обосновать методику выделения трития из конденсатов АЭС, что оказалось несомненно важным для улучшения окружающей экологической обстановки. Совместно с сотрудниками лаборатории удалось установить, что хиральные различия энантиомеров аминокислот сохраняются в концентрированных растворах, и это позволило глубже понять природу биохимических превращений в живом организме. Стоит также отметить его неоценимый вклад в развитие представлений о сольватации воды в органических растворителях.

Все вышеперечисленные результаты являются только частью многочисленных научных исследований, сделанных профессором В.К. Абросимовым вместе со своими учениками и возглавляемым им научным коллективом. Основные идеи и результаты изложены в более чем 300 научных публикациях, более половины из которых составляют статьи в рецензируемых отечественных и зарубежных журналах.

Безусловного уважения заслуживает педагогическая деятельность Владимира Ксенофоновича Абросимова. На протяжении сорока лет он преподавал в Ивановском государственном энергетуниверситете им. В.И. Ленина и из них почти 30 лет возглавлял коллектив кафедры химии, был

неизменным членом ГЭК Ивановских государственных химико-технологического и «классического» университетов. Он руководил диссертационными работами аспирантов и соискателей. Десять его учеников стали кандидатами наук. Его необыкновенная эрудиция и энциклопедические знания позволяли многим научным работникам самого высокого уровня обращаться к нему за консультацией по целому ряду вопросов, касающихся не только научных интересов.

В.К. Абросимов являлся членом Научного совета РАН по химической термодинамике и термохимии, заместителем председателя (а с 1994 г. по 2002 г. - председателем) диссертационного совета по защите докторских диссертаций при ИХР РАН и одновременно членом диссертационного совета по защите диссертаций при ИГХТУ.

Большую работу Владимир Ксенофонтович Абросимов осуществлял по всем вопросам, связанным с научными публикациями и издательской деятельностью. Он являлся заместителем главного редактора редколлегии академической серии коллективных монографий «Проблемы химии растворов» (с его участием издано 13 монографий, в десяти из которых он сам был соавтором) и членом редколлегии журнала «Известия вузов. Химия и химическая технология», проводил экспертизу и рецензирование научных статей и диссертационных работ.

Профессора В.К. Абросимова отличали не только огромная трудоспособность, широта научных взглядов, постоянный интерес ко всему новому в науке, неустанный творческий поиск и безграничная самоотдача. Ему были присущи самые лучшие человеческие качества: доброта и интеллигентность, внимательность и отзывчивость, готовность всегда оказать необходимую помощь и поддержку. Владимир Ксенофонтович всегда щед-

ро делился своими знаниями и идеями с учениками и сотрудниками, знал литературу и искусство, бесконечно любил и понимал музыку. Его чувство юмора просто заражало всех, кто был с ним рядом. И ещё: он умел быть настоящим другом, преданным и любящим семьянином – мужем, отцом, дедом и уже прадедом.

Коллеги, ученики, родные и друзья - все люди, кто знал Владимира Ксенофонтовича Абросимова, - скорбят о его безвременной кончине и будут хранить самую светлую память об этом большом ученом, мудром учителе и добром благородном человеке.

Соболезнования по случаю кончины Владимира Ксенофонтовича Абросимова выразили ректорат и коллектив Ивановского государственного химико-технологического университета, в лице ректора университета проф. В.А. Шарнина, от Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева декан факультета естественных наук проф. В.В. Щербаков и зав. кафедрой неорганической химии проф. С.Н. Соловьев, председатель Всероссийского семинара по изучению структуры жидкостей и растворов проф. М.Н.Родникова и зав. лабораторией проф. А.К. Лященко (Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН), проф. Г.Г. Маленков (Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН), от имени сотрудников лаборатории азотсодержащих соединений Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН вед. науч. сотр., д.х.н. А.Н. Кравченко, зав. кафедрой химии Научно-исследовательского ядерного университета «МИФИ» проф. В.В. Сергиевский и многие другие, знавшие его как профессионала, прекрасного человека, любящего людей и жизнь, беззаветно преданного науке.

*Руководство Института химии растворов  
им. Г.А. Крестова РАН,  
коллеги, ученики, друзья*

СОДЕРЖАНИЕ

ОБЗОРНЫЕ СТАТЬИ

**Шахмурзова К.Т., Курданова Ж.И., Хаширова С.Ю., Беев А.А., Лигидов М.Х., Пахомов С.И., Микитаев А.К.**  
Полиэфиркетоны. Получение, свойства и применение .....3

ХИМИЯ

(неорганическая, органическая, аналитическая, физическая, коллоидная и высокомолекулярных соединений)

**Перевощикова А.Н., Гилев М.Ю., Рожкова Ю.С., Шкляев Ю.В.**  
Простой синтез 1-замещенных 3,3,4,4-тетраметил-3,4-дигидроизохинолинов.....12

**Василькова Н.О., Зараева Н.В., Сорокин В.В., Кривенько А.П.**  
Аминоазолы в синтезе (функционально)замещенных азолохиназолинов.....14

**Лазов М.А., Алов Н.В., Ионов А.М., Перов А.А., Дорофеев С.Г., Кононов Н.Н., Протасова С.Г., Можчиль Р.Н., Баграташвили В.Н., Ищенко А.А.**  
Определение химического состава нанокремния методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.....18

**Осадчая Т.Ю., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Лукин М.В.**  
Каталитические свойства модифицированного скелетного никеля в реакции жидкофазной гидрогенизации 4-нитротолуола .....26

**Краснов А.И., Меркин А.А., Шаронов Н.Ю., Латыпова А.Р., Немцева М.П., Лефедова О.В.**  
Влияние растворителя и температуры на скорость гидрогенизации 2-хлор-4-нитроанилина .....31

**Артемкина Ю.М., Коваленко Л.В., Короткова Е.Н., Поливанова А.Г., Щербаков В.В.**  
Особенности поглощения микроволновой энергии некоторыми полярными растворителями на частоте 2455 МГц .....35

**Мощенская Е.Ю., Слепушкин В.В., Рублинская Ю.В., Кашкаров Б.И.**  
Способ моделирования диаграмм состояния двухкомпонентных эвтектических систем сплавов .....38

**Мазунин С.А., Чечулин В.Л.**  
О плоскостности составов невариантных и моновариантных растворов, их показателя преломления в многокомпонентных водно-солевых системах.....42

**Собечко И.Б., Горак Ю.И., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Кочубей В.В., Пуняк М.Я., Обушак Н.Д.**  
Термодинамика растворимости изомерных 5-(нитрофенил)-фуран-2-карбальдегидов в органических растворителях .....45

**Валиев Р.Ш., Ольшанская Л.Н.**  
Биоэлектрогенез ряски крошечной *Lemna Perpusilla* Torr. в процессе фиторемедиации вод от солей меди .....49

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

(неорганических и органических веществ, теоретические основы)

**Голота А.Ф., Селезнев С.А.**  
Люминесценция и спектральные характеристики светосоставов на основе сульфидов стронция-кальция .....54

**Солодов М.С., Солодов А.С., Балмасов А.В.**  
Исследование композиционного материала из электропроводящего полианилина и технического углерода для электродов суперконденсаторов .....57

<b>Мезина Е.А., Лосев Н.В., Липатова И.М.</b> Получение композиционных материалов на основе хитозана и механоакустически активированной микрокристаллической целлюлозы .....	60
<b>Кириш И.А., Чалых Т.И.</b> Ультразвуковая обработка расплавов смесей полимеров различной химической природы .....	65
<b>Кривонос О.И., Терехова Е.Н., Галдина В.Д., Плаксин Г.В.</b> Исследование минеральных компонентов горючих сланцев и их углеродминеральных остатков при термоллизе .....	69
<b>Беляков А.Н.</b> Применение дискретных моделей уравнения Больцмана к описанию совмещенных процессов в технологии измельчения .....	73
<b>Шепелев И.И., Бочков Н.Н., Сахачев А.Ю.</b> Технология получения комплексного неорганического вяжущего на основе отходов промышленного производства .....	77

### ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

<b>Войно Д.А., Шиян Л.Н., Мачехина К.И.</b> Комплексный подход получения питьевой воды из подземных источников Западной Сибири .....	82
<b>Гимранов Р.К., Бутусов О.Б., Мешалкин В.П., Кантюков Р.А., Казанский Г.М., Попов А.Г., Мустафин Ф.М., Кантюков Р.Р., Модин В.К.</b> Компьютерный анализ экологических рисков газопроводных систем .....	87

### ПЕРСОНАЛИИ

Памяти <b>Владимира Ксенофонтовича Абросимова</b> (1940 – 2015 гг.) .....	91
---	----

CONTENTS

REVIEWS

**Shakhmurzova K.T., Kurdanova Zh.I., Khashirova S.Yu., Beev A.A., Ligidov M.Kh., Pakhomov S.I., Mikitaev A.K.**  
Polyesterketones. Obtaining, properties and application.....3

CHEMISTRY

(inorganic, organic, analytical, physical, colloid  
and high-molecular compounds)

**Perevoshchikova A.N., Gilev M.Yu., Rozhkova Yu.S., Shklyayev Yu.V.**  
Simple synthesis of 1-substituted 3,3,4,4-tetramethyl-3,4-dihydroisoquinolines .....12

**Vasil'kova N.O., Zараeva N.V., Sorokin V.V., Kriven'ko A.P.**  
Aminoazoles in synthesis of functional-substituted azoloquinazolines .....14

**Lazov M.A., Alov N.V., Ionov A.M., Perov A.A., Dorofeev S.G., Kononov N.N., Protasova S.G., Mozhchil R.N., Bagratashvili V.N., Ishchenko A.A.**  
Determination of nanosilicon chemical composition by X-ray photoelectron spectroscopy .....18

**Osadchaya T.Yu., Afineevskiy A.V., Prozorov D.A., Lukin M.V.**  
Catalytic properties of modified skeletal nickel in reaction of liquid-phase hydrogenation of *p*-nitrotoluene.....26

**Krasnov A.I., Merkin A.A., Sharonov N.Yu., Latypova A.R., Nemtseva M.P., Lefedova O.V.**  
Effects of temperature and solvent on hydrogenation rate of 2-chloro-4-nitroaniline .....31

**Artemkina Yu.M., Kovalenko L.V., Korotkova E.N., Polivanova A.G., Shcherbakov V.V.**  
Peculiarities of absorption of microwave energy with some polar solvents at frequency of 2455 MHz .....35

**Moshchenskaya E.Yu., Slepushkin V.V., Rublinetskaya Yu.V., Kashkarov B.I.**  
Modeling method of state diagrams of binary eutectic systems of alloys .....38

**Mazunin S.A., Chechulin V.L.**  
On flatness of structures of non-variant and invariant solutions, their refractive index in multicomponent water-salt systems.....42

**Sobechko I.B., Gorak Yu.I., Van-Chin-Syan Yu.Ya., Kochubeiy V.V., Punyak M.Ya., Obushak N.D.**  
Thermodynamics of solubility of isomeric 5-(nitrophenyl)-furan-2-carboxaldehydes in organic solvents .....45

**Valiev R.Sh., Olshanskaya L.N.**  
Bioelectrogenesis of minute duckweed *Lemna Perpusilla* Torr. in process of phytoremediation of waters from copper salts .....49

CHEMICAL TECHNOLOGY

(inorganic and organic substances.  
Theoretical fundamentals)

**Golota A.F., Seleznev S.A.**  
Luminescence and spectral characteristics of phosphors based on sulfides of strontium-calcium .....54

**Solodov M.S., Solodov A.S., Balmasov A.V.**  
Investigation of composite material from conductive polyaniline and carbon black for electrodes of super capacitors .....57

**Mezina E.A., Losev N.V., Lipatova I.M.**  
Production of composite materials on base of chitosan and mechano-acoustically activated microcrystalline cellulose .....60

**Kirsh I.A., Chalykh T.I.**  
Ultrasonic treatment of polymer melts of different chemical nature.....65

**Krivosos O.I., Terekhova E.N., Galdina V.D., Plaksin G.V.**  
Investigation of mineral components of oil-shales and their carbonmineral residues at thermolysis .....69

<b>Belyakov A.N.</b> Application of discrete models of boltzmann equation to describe combined processes in grinding technology .....	73
<b>Shepelev I.I., Bochkov N.N., Sakhachev A.Yu.</b> Technology of reception of complex inorganic industrial binding material on basis of wastes of industrial production.....	77

ECOLOGICAL PROBLEMS  
OF CHEMISTRY AND CHEMICAL TECHNOLOGY

<b>Voyno D.A., Shiyan L.N., Machekhina K.I.</b> Integrated approach to drinking water obtaining from under ground supply sources of Western Siberia .....	82
<b>Gimranov R.K., Butusov O.B., Meshalkin V.P., Kantukov R.A., Kazansky G.M., Popov A.G., Mustafin F.M., Kantyukov R.R., Modin V.K.</b> Computer-aided analysis of gas pipelines ecological risks .....	87

PERSONALS

In memory of <b>Vladimir Ksenofontovich Abrosimov</b> (1940-2015 years).....	91
--	----

## A B S T R A C T S

**K.T. SHAKHMURZOVA, Zh.I. KURDANOVA, S.Yu. KHASHIROVA, A.A. BEEV, M.Kh. LIGIDOV, S.I. PAKHOMOV, A.K. MIKITAEV**

**POLYESTERKETONES. OBTAINING, PROPERTIES AND APPLICATION**

The data on the synthesis of polyesterketones, including carded, comb-shaped and block polyetherketones were considered and generalized. It was revealed that the polyesterketones are a promising class of polymers, which are widely used in almost all fields of technic, which is associated with a unique combination of a broad set of valuable performance properties. The requirements for polymeric materials grow continuously. An important quality indicator of the growth is the appearance of the new and improved materials. The materials of the future, in particular, the high-performance polyetherketones open up new opportunities for innovative technical products.

**Key words:** synthesis, polymers, polyesterketones

**A.N. PEREVOSHCHIKOVA, M.Yu. GILEV, Yu.S. ROZHKOVA, Yu.V. SHKLYAEV**

**SIMPLE SYNTHESIS OF 1-SUBSTITUTED 3,3,4,4-TETRAMETHYL-3,4-DIHYDROISOQUINOLINES**

Reaction of 3,3-dimethyl-2-phenyl-butan-2-ol with a nitrile in concentrated sulfuric acid on the Ritter reaction leads to the formation of 1-substituted 3,3,4,4-tetramethyl-3,4-dihydroisoquinolines due to sequentially occurring Wagner -Meerwein rearrangement and Ritter reaction.

**Key words:** 3,3-dimethyl-2-phenylbutan-2-ol, Wagner-Meerwein rearrangement, 1-substituted 3,3,4,4-tetramethyl-3,4-dihydroisoquinolines

**N.O. VASIL'KOVA, N.V. ZARAEVA, V.V. SOROKIN, A.P. KRIVEN'KO**

**AMINOAZOLES IN SYNTHESIS OF FUNCTIONAL-SUBSTITUTED AZOLOQUINAZOLINES**

Functional- substituted azoloquinazolines were synthesized on basis of hydroxooxocyclohexanedicarboxylate, aldehydes, ethylacetoacetate and aminoazoles (3-amino-1,2,4-triazole, 2-amino-1,3-thiazole) using the method of two- and three-component cyclocondensation. The structure of obtained substances was established with spectral methods.

**Key words:** triazoloquinazolines, thiazoloquinazolines, triazolopyrimidines, hydroxyoxocyclohexanedicarboxylates, 3-amino-1,2,4-triazole, 2-amino-1,3-thiazole

**M.A. LAZOV, N.V. ALOV, A.M. IONOV, A.A. PEROV, S.G. DOROFEEV, N.N. KONONOV,**

**S.G. PROTASOVA, R.N. MOZHCHIL, V.N. BAGRATASHVILI, A.A. ISHCHENKO**

**DETERMINATION OF NANOSILICON CHEMICAL COMPOSITION BY X-RAY PHOTOELECTRON SPECTROSCOPY**

By the X-ray photoelectron spectroscopy the determination of the qualitative and quantitative composition of the "core-shell" silicon nanoparticles was carried out. The samples of nanocrystalline silicon were studied. These samples were obtained by annealing of the silicon monoxide followed by surface functionalization of the silicon core by hydroxyl groups, and octadecyl groups as well as under the decomposition of monosilane at the action of the laser irradiation followed by natural surface oxidation in the atmosphere. In the synthesized nanoparticles the average stoichiometry was determined, and revealed the dependence of photoluminescence properties of the particles on its composition. The composition of all samples can be expressed by the formula  $\text{Si}/\text{SiO}_x/\text{SiO}_2$ , where Si - the core of the nanoparticles,  $\text{SiO}_x$  - interface intermediate oxides corresponding to valence states of silicon  $\text{Si}^{1+}$ ,  $\text{Si}^{2+}$  and  $\text{Si}^{3+}$ , and  $\text{SiO}_2$  - outer shell of the nanoparticles. The data on the quantitative composition of the samples are presented. The interrelation between the composition of the samples and their photoluminescent properties are discussed.

**Key words:** nanosilicon, composition of the nanosilicon quantum dots, valence states of silicon, photoluminescence, X-ray photoelectron spectroscopy, quantum size effect

**T.Yu. OSADCHAYA, A.V. AFINEEVSKIY, D.A. PROZOROV, M.V. LUKIN**

**CATALYTIC PROPERTIES OF MODIFIED SKELETAL NICKEL IN REACTION OF LIQUID-PHASE HYDROGENATION OF P-NITROTOLUENE**

The kinetic parameters of p-nitrotoluene hydrogenation on a skeletal and modified skeletal nickel catalyst were determined. The concentration of the modifying agent was shown to act by various ways on the reaction kinet-

ics of hydrogenation and allows carrying out fine adjustment of the activity and the stability of the catalyst operation in a chosen process.

**Key words:** kinetic parameters, liquid phase hydrogenation, 4-nitrotoluene, 4-aminotoluene, modifying agents, Raney nickel, adsorption

*A.I. KRASNOV, A.A. MERKIN, N.Yu. SHARONOV, A.R. LATYPOVA,  
M.P. NEMTSEVA, O.V. LEFEDOVA*

#### **EFFECTS OF TEMPERATURE AND SOLVENT ON HYDROGENATION RATE OF 2-CHLORO-4-NITROANILINE**

The study of the kinetics of liquid phase hydrogenation of 2-chloro-4-nitroaniline in aqueous solutions of 2-propanol at various temperatures and the number of uptaken nitro compound was carried out. It was established that the by-process decreasing the reaction selectivity with respect to 2-chloro-1,4-phenylenediamin is dehalogenation. It was noted that the degree of dehalogenation increases with the mole fraction of water in a solvent and temperature and decreases with the increasing the initial quantity of nitro compound.

**Key words:** skeletal nickel, supported palladium catalysts, hydrogenation, 2-chloro-4-nitroaniline, 2-propanol-water, dehalogenation, acetic acid

*Yu.M. ARTEMKINA, L.V. KOVALENKO, E.N. KOROTKOVA,  
A.G. POLIVANOVA, V.V. SHCHERBAKOV*

#### **PECULIARITIES OF ABSORPTION OF MICROWAVE ENERGY WITH SOME POLAR SOLVENTS AT FREQUENCY OF 2455 MHZ**

The analysis of high-frequency (HF) electric conductivity (EC) of acetone, water, dimethyl sulfoxide (DMSO), methanol, ethanol and propanol-1 was carried out at the temperature of 298.15 K. The limit HF EC of acetone and water is maximum one and is minimum one for alcohols. HF EP at a frequency of 2455 MHz is a maximum one for methanol and is minimum one for acetone. The rate of absorption of microwave energy by polar solvents was determined. The rate of HF heating was shown to increase directly proportional to the HF EC of polar solvent.

**Key words:** high-frequency conductivity, microwave energy, high-frequency heating, acetone, water, dimethylsulfoxide, methanol, ethanol and propanol-1

*E.Yu. MOSHCHENSKAYA, V.V. SLEPUSHKIN, Yu.V. RUBLINETSKAYA, B.I. KASHKAROV*

#### **MODELING METHOD OF STATE DIAGRAMS OF BINARY EUTECTIC SYSTEMS OF ALLOYS**

The method of constructing phase diagrams "composition-temperature" of binary eutectic systems on an example of heterogeneous alloys of Cr-Lu and Al-Ge was considered. The equations to describe the liquidus curves of binary eutectic systems, finding the composition and temperature of eutectic were proposed. The aim of this study is modeling the state diagrams of binary eutectic alloy systems by means of theoretical calculations.

**Key words:** phase diagrams, two-component eutectic metal system of alloy, methods for calculating liquidus curve

*S.A. MAZUNIN, V.L. CHECHULIN*

#### **ON FLATNESS OF STRUCTURES OF NON-VARIANT AND INVARIANT SOLUTIONS, THEIR REFRACTIVE INDEX IN MULTICOMPONENT WATER-SALT SYSTEMS**

The property of flatness of non-variant compositions and non-variant solutions in multicomponent aqueous salt systems was described. The additional parameter – the index of refraction of saturated solutions -was considered. It was established that adding additional physical parameters – refractive index of the liquid phase – the property of flatness is maintained. This is proof predominant physical nature of the interaction of particles of the solute in repeatedly saturated solutions.

**Key words:** non-variant equilibrium lines flatness, collegiate property, solution refractive index, multicomponent water-salt system, physical nature of the interaction in multiply saturated solutions

*I.B. SOBECHKO, Yu.I. GORAK, Yu.Ya. VAN-CHIN-SYAN, V.V. KOCHUBEIY, M.Ya. PUNYAK, N.D. OBUSHAK*  
**TERMODYNAMICS OF SOLUBILITY OF ISOMERIC 5-(NITROPHENYL)-FURAN-2-CARBOXALDEHYDES IN ORGANIC SOLVENTS**

On the temperature dependence of the solubility of isomeric 5 - ( nitrophenyl ) -furan -2 -carbaldehydes the thermodynamic characteristics of their dissolving in benzene , acetonitrile , ethyl acetate, dimethylketone , and 2 - propanol were calculated. With thermogravimetric method the melting enthalpies investigated aldehydes were determined. Those values were recalculated to 298 K. The enthalpies of aldehydes mixing with the solvents mentioned above were calculated. Linear dependence of the solubility of isomeric 5 - ( nitrophenyl ) -furan -2 –carbaldehydes was noted in various solvents.

**Key words:** 5-(nitrophenyl)-furane-2-carbaldehydes, solubility; dissolution enthalpy



*R.Sh. VALIEV, L.N. OLSHANSKAYA*

**BIOELECTROGENESIS OF MINUTE DUCKWEED *LEMNA PERPUSILLA* TORR. IN PROCESS OF PHYTOREMEDIATION OF WATERS FROM COPPER SALTS**

The article describes the mechanisms of generation of bioelectrical potentials in plants, its functions in plant life. Dynamics of the surface potential of minute duckweed in copper solutions is studied. It was shown, that the potentials of the plant in sulphate, nitrate, chloride and acetic solutions of copper with concentration of the metal of 10 mg/l are practically identical. It was found, that there was a smooth increase of the potential within 1.5-2 h up to ~350 mV in acetic solution with concentration of metal of 0.1 mg/l. After that the potential was constant. There was a different situation for more concentrated solutions (1 and 10 mg/l). At first, the increase in potential occurred up to ~315 mV within 30-40 minutes followed by the decrease up to ~240 mV within one hour. After that the potential was increased up to ~380 mV after 6 hours of the experiment.

**Key words:** bioelectrogenesis, surface potential, minute duckweed, copper solutions

*A.F. GOLOTA, S.A. SELEZNEV*

**LUMINESCENCE AND SPECTRAL CHARACTERISTICS OF PHOSPHORS BASED ON SULFIDES OF STRONTIUM-CALCIUM**

Spectra of stationary and stimulated luminescence of SrS: Eu, Sm and CaS: Eu, Sm were studied. The differences in spectral characteristics of the studied compounds were established. It was determined that in an excitation spectrum of the calcium sulfide phosphors, unlike strontium sulfide the band with wavelength of  $\lambda = 350$  nm is presented. Due to this band the increase in a level of steady luminescence takes place at UV excitation of this phosphor in a range of  $\lambda_{\max} = 365$  nm.

**Key words:** phosphor, photostimulated luminescence, excitation spectrum, stimulation, thermally stimulated luminescence

*M.S. SOLODOV, A.S. SOLODOV, A.V. BALMASOV*

**INVESTIGATION OF COMPOSITE MATERIAL FROM CONDUCTIVE POLYANILINE AND CARBON BLACK FOR ELECTRODES OF SUPER CAPACITORS**

An electrochemical synthesis of polyaniline composite / carbon black was carried out. The capacitive characteristics and stability of the resulting composite material and polyaniline were studied by cyclic voltammetry. The capacity of the composite material is determined by the capacity of the electrical double layer and pseudo capacity of electrically conductive polymer. The optimum content of carbon black in the composite material is in the range from 10% to 40% by weight.

**Key words:** super capacitor, composite, electrically conductive polyaniline, carbon black, morphology

*E.A. MEZINA, N.V. LOSEV, I.M. LIPATOVA*

**PRODUCTION OF COMPOSITE MATERIALS ON BASE OF CHITOSAN AND MECHANO-ACOUSTICALLY ACTIVATED MICROCRYSTALLINE CELLULOSE**

The influence of the mechano-acoustic action realized in rotor-pulse devices on aqueous suspensions of microcrystalline cellulose (MCC) was studied. The mechanical activation was established to cause the increase in their sedimentation stability, the change in  $\zeta$ -potential and the growth in MCC water retention and sorption ability. This is due to the disintegration of particles and their surface amorphization. Preliminary mechanical MCC activation before their addition to chitosan aqueous solutions was shown to allow the increase in several times the composite chitosan-cellulose films (1:1) strength.

**Key words:** chitosan, microcrystalline cellulose, rotor-pulsed device, mechano-acoustic action

*I.A. KIRSH, T.I. CHALYKH*

**ULTRASONIC TREATMENT OF POLYMER MELTS OF DIFFERENT CHEMICAL NATURE**

The results of investigations of effect of ultrasonic treatment on the joint processing of polymer mixtures simulating waste polymers at recycling are presented. The effect of processing cycles on the change in viscosity, molecular weight, chemical and physical properties as the original polymers, and their mixtures was determined.

**Key words:** polymers, ultrasound, viscosity, molecular weight, physical and mechanical properties

*O.I. KRIVONOS, E.N. TEREKHOVA, V.D. GALDINA, G.V. PLAKSIN*

**INVESTIGATION OF MINERAL COMPONENTS OF OIL-SHALES AND THEIR CARBONMINERAL RESIDUES AT THERMOLYSIS**

Composition and physico-chemical properties of the mineral components of the oil-shales of Kotsebin and Kashpir deposits were studied with various instrumental methods. A study of the thermolysis of kerogen of oil-shale was carried out in the temperature range of 400-500°C. The textural characteristics of the solid carbon-mineral prod-

ucts were estimated. The possibility of obtaining organic-mineral mixtures, applicable in road construction, based on dispersed oil-shale was investigated.

**Key words:** oil-shale, kerogen thermolysis, oil-shale chemical composition, solid carbon-mineral products, asphalt concrete

*A.N. BELYAKOV*

#### **APPLICATION OF DISCRETE MODELS OF BOLTZMANN EQUATION TO DESCRIBE COMBINED PROCESSES IN GRINDING TECHNOLOGY**

A mathematical description of combined mechanical processes in milling circuits of arbitrary structure based on the discrete models of the Boltzmann equation was proposed. Some results of numerical experiments are presented.

**Key words:** granular material, mechanical processes, grinding, classification, motion, combined processes, fluidized bed jet mill, closed cycle

*I.I. SHEPELEV, N.N. BOCHKOV, A.Yu. SAKHACHEV*

#### **TECHNOLOGY OF RECEPTION OF COMPLEX INORGANIC INDUSTRIAL BINDING MATERIAL ON BASIS OF WASTES OF INDUSTRIAL PRODUCTION**

Researches on selection of composition of complex binding material on the basis of industrial wastes were carried out. The strength characteristics of compositions of binding components were studied. The most optimal and effective compositions of road mixtures providing high strength of samples at pressing were determined. The technology of preparing the complex inorganic binding material for road was tested and developed. This material was made from nepheline slime, gypsum-containing component and local inert materials.

**Key words:** nepheline slime, gypsum-anhydrite, gypsum-containing wastes, road clothes, complex binding material, industrial tests of technologies

*D.A. VOIYNO, L.N. SHIYAN, K.I. MACHEKHINA*

#### **INTEGRATED APPROACH TO DRINKING WATER OBTAINING FROM UNDER GROUND SUPPLY SOURCES OF WESTERN SIBERIA**

It was shown that underground water of Western Siberia can be divided into two types according to the monitoring. The first type of water is characterized by hydro- carbons iron. The second type is the water where iron presents in colloid form, which is caused by the presence of humic substances and dissolved silicon compounds. Colloid form of iron causes difficulties at choice of technology of water treatment and at carrying out the quantitative chemical analysis. It was recommended to use a comprehensive approach that includes analytical determination of impurities, the establishment of their form and the choice of water treatment technologies to solve the problem of groundwater treatment of the second type.

**Key words:** form of impurities, colloid substances, methods of analytical quality control, water treatment technologies

*R.K. GIMRANOV, O.B. BUTUSOV, V.P. MESHALKIN, R.A. KANTUKOV, G.M. KAZANSKY, A.G. POPOV, F.M. MUSTAFIN, R.R. KANTYUKOV, V.K. MODIN*

#### **COMPUTER-AIDED ANALYSIS OF GAS PIPELINES ECOLOGICAL RISKS**

The analysis of ecological risks in a region of gas pipelines was carried out. The equation for atmosphere transport modeling of accident clouds under incomplete information was proposed. The definition of ecological risk was formulated. Relations for calculations of ecological risk were presented.

**Key words:** atmosphere transport modeling, fuzzy equations, ecological risk

## 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 незначительных разногласий верным будет считаться электронная версия материала). Электронный носитель должен быть вложен в отдельный конверт, на котором указываются авторы и название статьи.

**К статье должны быть приложены:**

- **Фамилии авторов, название статьи, аннотация, подписи под рисунками, заголовки и примечания к таблицам на русском и английском языках! (Отдельным файлом на эл. носителе и распечатаны!)**
- Разрешение высшего учебного заведения или института Академии наук РФ на опубликование.
- Документация, подтверждающая возможность открытого опубликования материала статьи.
- Рекомендация соответствующей кафедры в форме заверенной выписки из протокола заседания кафедры.
- Сведения об авторах (полностью Ф.И.О., ученая степень, звание, должность, домашний адрес, тел. служ., дом., e-mail).

**Оформление литературных ссылок**

**ВСЕ РУССКОЯЗЫЧНЫЕ ЛИТЕРАТУРНЫЕ ИСТОЧНИКИ ДОЛЖНЫ БЫТЬ УКАЗАНЫ НА РУССКОМ И, ЧЕРЕЗ ТОЧКУ С ЗАПЯТОЙ (С НОВОЙ СТРОКИ), НА АНГЛИЙСКОМ ЯЗЫКАХ. ИЗДАНИЯ, КОТОРЫЕ НЕ ПЕРЕВОДЯТСЯ, НЕОБХОДИМО УКАЗАТЬ ТРАНСЛИТЕРАЦИЕЙ В СООТВЕТСТВИИ С ОБЩЕПРИНЯТЫМИ МЕЖДУНАРОДНЫМИ ПРАВИЛАМИ, В КОНЦЕ КАЖДОГО ТАКОГО ИСТОЧНИКА ДОЛЖНА СТОЯТЬ ПОМЕТКА (in Russian).**

(см. <http://www.cas.org/expertise/cascontent/caplus/corejournals.html>).

**ОБЯЗАТЕЛЬНО** указание DOI для источников литературы.

- Для журнальной статьи 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).
- Для книг должны быть указаны фамилии и инициалы **всех** авторов, название книги, место и наименование издательства, год издания, количество страниц. В английской транскрипции название книги *переводится*, все остальные выходные данные необходимо указывать транслитерацией. Например: **Мартынов М.М.** Рентгенография полимеров. Л.: Химия. 1972. 93 с.; **Martynov M.M.** Radiography of polymers. L.: Khimiya. 1972. 93 p.
- Тезисы докладов и труды конференций: Например: **Мартынов М.М.** Название доклада // Тез. докл. VII Научн. конф. (полное название). М.: Изд-во. 2006. С. 259-262. **Мартынов М.М.** Название доклада // Сб. тр. Название конференции. Т. 5. М. 2000. С. 5-7.
- Диссертации: Например: **Мартынов М.М.** Название диссертации. Дис. ... д.х.н. Иваново: Ивановский гос. химико-технологич. университет. 1999. 250 с.; **Martynov M.M.** Thesis title (*переводится*). Dissertation for doctor degree on chemical sciences. Ivanovo. ISUCT. 1999. 125 p. (in Russian).
- Авторские свидетельства и патенты: Например: **Мартынов М.М.** А.С. 652487 РФ // Б.И. 2000. № 20. С. 12-14. **Мартынов М.М.** Патент РФ № 2168541. 2005.
- Депонирование: Например: **Мартынов М.М.** Название. М. 12с. Деп. в ВИНТИ 12.05.98. № 1235.

**При оформлении иностранной литературы необходимо придерживаться тех же правил, что и для русскоязычных источников.**

Авторы должны, по возможности, избегать ссылок на труднодоступные издания. **Не допускаются ссылки на неопубликованные работы.**

**Авторам необходимо соблюдать следующие правила:**

1. Статья должна быть подготовлена на компьютере в формате **MS Word for Windows**. Набор текста начинается с левого края, абзац - 15 мм.

2. **НЕ ДОПУСКАЕТСЯ:** применение стилей при формировании текста; вносить изменения в шаблон или создавать свой для формирования текста; разрядки слов; использование пробелов перед знаками (в том числе - внутри скобок) препинания, после них ставится один пробел; применение операции "Вставить конец страницы"; формирование рисунка средствами MS Word.

3. Слова внутри абзаца разделять одним пробелом; набирать текст без принудительных переносов. Просьба: избегать перегрузки статей большим количеством формул, рисунков, графиков; для набора символов в формулах редакторов MS Equation (MS Word) использовать установки (Стили/Размеры) только по умолчанию.

4. **Графические материалы выполняются черно-белыми! Графики принимаются в редакторах MS Excel, Origin, структурные формулы в ChemWind. Другие форматы принимаются только с дистрибутивами редакторов. Фотографии принимаются в формате tif, разрешением для черно-белых 300 dpi, серых 450 dpi.**

Рисунки и формулы по ширине **не должны превышать 8 см**, при этом их шрифт должен соответствовать **10 шрифту MS Word**. У рисунков не должно быть рамки и сетки. Обозначение переменных на осях (используются только символы и через запятую и пробел – размерность) следует размещать с внешней стороны рисунка (также как цифры), а не в поле рисунка. Например: ось следует обозначать **t, мин** (а не Время, мин). Экспериментальные кривые должны быть пронумерованы курсивным шрифтом. Все пояснения необходимо дать только в подрисуночной подписи. Никакие легенды и комментарии в поле графика не допускаются. Рисунки должны быть выполнены с **толщиной линий не менее 0,75 пт.**

**Статьи, подготовленные без соблюдения указанных требований, редакцией не рассматриваются и не возвращаются**

Информация об опубликованных номерах размещается на официальном сайте журнала: **CTJ.isuct.ru**