

Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации

Первичная организация Российского химического общества
им. Д.И. Менделеева

ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева» Новомосковский институт (филиал)

ФГБОУ ВО «Московский политехнический университет»
ФГБОУ ВО «Петербургский государственный университет
путей сообщения Императора Александра I»

Всероссийская научно-техническая конференция
«ПРОБЛЕМЫ НАУКИ»,
посвященная году науки и технологий в России

МАТЕРИАЛЫ КОНФЕРЕНЦИИ
Химия и химическая технология



Новомосковск, 2021 г.

УДК 378:082.2(043.2)

ББК 74.58

В 85

В 85 Всероссийская научно-техническая конференция «Проблемы науки». Материалы конференции. Химия и химическая технология / ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал). Новомосковск, 2021. – 120 с.

ISBN 978-5-237-1512-7

Работа конференции проводилась в семи секциях, на которых обсуждались вопросы химии и технологии неорганических веществ, органической химии и полимерных композиционных материалов, инженерной механики и материаловедения, кибернетики технологических процессов и технических систем, гуманитарных наук, экономики и управления, энергетики, образования.

Текст репродуцирован с оригиналов авторов.

УДК 378:082.2(043.2)

ББК 74.58

ISBN 978-5-237-1512-7

© Оргкомитет конференции. 2021

© ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева»,

Новомосковский институт (филиал), 2021

Содержание

<i>Голубина Е.Н., Пряхина Н.А., Давыдов В.В., Кизим Н.Ф.</i> Свойства материала межфазных образований на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов металлов.....	5
<i>Михайлова Ю.А., Савватеева О. А.</i> Утилизация биологических отходов.....	10
<i>Моисеев М.М.</i> Исследование кинетики процесса восстановления оксидов азота на никель-медных катализаторах.....	15
<i>Коробко Е.А., Алексеев А.А.</i> Полимерные композиции для получения изделий с перламутровым блеском.....	20
<i>Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н., Голубина Е.Н., Неижмак М.А.</i> Сплавообразование лития и щелочноземельных металлов на молибденовом катоде при электролизе хлоридных расплавов.....	26
<i>Лобанов А.В., Алексеев А.А., Осипчик В.С., Чернышев И.Н.</i> Влияние многократной экструзии полипропилена на его свойства.....	33
<i>Коробко Е.А., Алексеев А.А. мл., Яранцева Н.В.</i> Свойства смесей полистирола и статистического блок-сополимера типа стирол-бутадиен/стирол-стирол.....	44
<i>Антонюк С.Н., Артёменко Н.Н., Паршинок Р.А., Волченкова С.А., Боевская Е.А., Голосман Е.З.</i> Получение водородсодержащего газа конверсией низших спиртов на никельсодержащих катализаторах.....	53
<i>Костылева Е.И., Новиков А.Н., Минаева В.А., Ильина Т.А.</i> Модификация кремнийорганических жидкостей и резин с целью создания теплостойких изоляционных материалов.....	57
<i>Макрушин Н.А., Голубина Е.Н.</i> Анализ молекулярных структур Д2ЭГФК и их комплексов с ионами некоторых металлов квантовохимическими методами.....	61
<i>Добрыднев С.В., Харитонов Н.П.</i> Композиционные материалы с медной матрицей и наноразмерным углеродным наполнителем...	66
<i>Балашова Р.В.</i> Непредельные ПАВ и их использование для получения наноструктур.....	70
<i>Сухинина О.А., Степанова А.В., Цветкова А.В., Черненко С.В.</i> Энтеросорбенты на основе соединений кремния.....	74
<i>Иваненко О.И., Непряхина Е.Н.</i> Лекарственные препараты на основе терпеноидов.....	79
<i>Новиков А.Н., Василев В.А., Стародуб А.Н., Орлова Е.А., Булатова Д.А., Непряхина Е.Н.</i> Аддитивность объемных свойств многокомпонентных растворов электролитов в неводных растворителях.....	84

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

<i>Новиков А.Н., Василев В.А., Занарина В.М., Кондрашова А.С., Цыплакова Е.А., Новикова С.Н.</i> Стандартные значения теплоемкости и объема перхлорат-иона в п-метилпирролидоне при 298,15 К...	87
<i>Костылева Е.И., Корзиенко Н.И., Лебедев К.С.</i> Пиролиз полимерных отходов как способ получения полезных органических веществ.....	90
<i>Костылева Е.И., Шевченко Ю.Т., Иванов А.И., Меер К.Е., Капштык В.Н.</i> Разработка и изучение свойств антисептических гелей пролонгированного действия.....	94
<i>Жиркова Ю.Н., Журавлев В.И.</i> Особенности электрохимического получения двухкомпонентных композиционных металлических порошков.....	98
<i>Мещеряков Г.В.</i> Износоустойчивость катализатора синтеза метанола.....	105
<i>Мещеряков Г.В.</i> Реактор синтеза метанола с выходом продукта более 10 % об.....	109
<i>Филимонов В.Н., Денисова Л.В.</i> Адсорбционное концентрирование ароматических углеводородов при их хроматографическом контроле в водных средах на пористых полимерных сорбентах....	113

УДК 541

**СВОЙСТВА МАТЕРИАЛА МЕЖФАЗНЫХ
ОБРАЗОВАНИЙ НА ОСНОВЕ**

ДИ-(2-ЭТИЛГЕКСИЛ)ФОСФАТОВ МЕТАЛЛОВ

Голубина Е.Н., Пряхина Н.А., Давыдов В.В., Кизим Н.Ф.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

Elena-Golubina@mail.ru

Приведены данные по свойствам материала межфазных образований самопроизвольно формирующихся в переходном слое двух несмешивающихся жидкостей, содержащих реагенты, каждый из которых растворим в одной из них. Показана возможность изменения свойств материала межфазных образований путем варьирования начального состава системы. Установлена зависимость между свойствами материала и долей кристалличности формирующегося материала.

Ключевые слова: материал межфазных образований, плотность, температура плавления, магнитная восприимчивость, доля кристалличности, размер кристаллита.

**MATERIAL PROPERTIES OF INTERFACIAL FORMATIONS
BASED ON DI-(2-ETHYLHEXYL)PHOSPHATES OF METALS**

Golubina E.N., Pryakhina N.A., Davydov V.V., Kizim N.F.

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University

of Chemical Technology

The data on the properties of the material of interfacial formations spontaneously forming in the transition layer of two immiscible liquids containing reagents, each of which is soluble in one of them, are given. The possibility of changing the properties of the material of interfacial formations by varying the initial composition of the system is shown. The relationship between the properties of the material and the proportion of crystallinity of the forming material has been established.

Keywords: material of interfacial formations, density, melting point, magnetic susceptibility, proportion of crystallinity, size of the crystallite.

Разработка эффективного способа получения наноматериалов с заданными свойствами является основной задачей в материаловедении, химии и химической технологии. Технология получения наноматериалов по принципу снизу-вверх является более перспективной, поскольку позволяет получать монодисперсные материалы. Однако контроль за протеканием процессов самоорганизации и самосборки явля-

ется сложной задачей, требующий понимания не только межчастичных взаимодействий, но и многих других физико-химических аспектов (например, упругость и деформируемость наночастицы).

Межфазный слой границы раздела двух несмешивающихся жидкостей можно рассматривать в качестве нанореактора, возможности которого для синтеза наноматериалов очень велики. В настоящее время обсуждаются два механизма образования самосборных структур на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей. Согласно первому, они возникают в результате ассоциации промежуточных или побочных продуктов. Эти продукты обладают поверхностно-активными свойствами и являются часто координационно-ненасыщенными. В силу этого они не только локализуются на межфазной границе, но и образуют (за счет сил когезии) конденсированные пленки. Второй механизм заключается в адсорбции на границе раздела фаз гидролизованных форм, ассоциатов, коллоидных частиц и взвесей, заранее присутствующих в растворе. Этот процесс завершается образованием гелеподобных поверхностных структур [1-3].

При экстракции редкоземельных элементов (РЗЭ) растворами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты (Д2ЭГФК) в несмешивающемся с водой разбавителе (пентан, гексан, гептан, октан, нонан) на межфазной поверхности формируется межфазная пленка (рис. 1), которая существенно снижает скорость процесса их извлечения. В составе межфазных образований накапливается до 25% РЗЭ от его количества в системе. Вследствие этого межфазные образования (взвесь, осадок, «медузы») можно рассматривать как концентрат РЗЭ пригодный для дальнейшего использования или переработки. Поэтому необходимо знать свойства материала межфазных образований.



Рис. 1. Фотографическое изображение межфазных образований.

В настоящем сообщении приведены сведения о некоторых свойствах материала межфазных образований (ММО) на основе ди-(2-этилгексил)фосфатов металлов.

Методика получения ММО, процедура их извлечения из межфазного слоя описаны в [4,5].

Результаты РФА показывают, что ММО является неоднородным – прослеживаются участки с аморфной и кристаллической структурой, и при увеличении длины углеводородной цепи молекулы разбавителя на каждую CH_2 - группу повышается доля кристалличности ММО и снижается размер кристаллита, что приводит к более плотной упаковке макромолекул и более высокой плотности ММО (рис. 2).

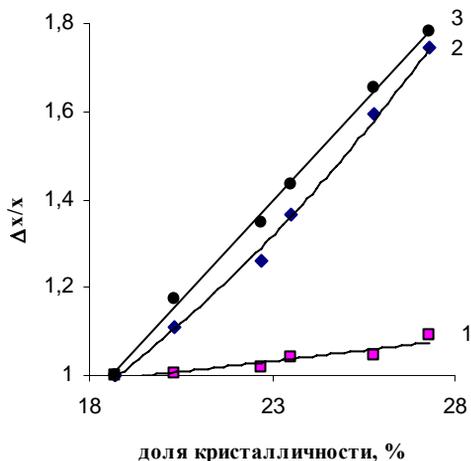


Рис. 2. Зависимость относительного прироста температуры плавления (1), плотности (2) и магнитной восприимчивости (3) от доли кристалличности ММО. Система: 0,1 М водный раствор ErCl_3 / 0,05 М раствор Д2ЭГФК в разбавителе.

Температуры начала и конца плавления ММО различаются, следовательно, можно предположить, что в состав материала межфазных образований входит несколько солей и/или изменяется доля полимеров. Влияние уменьшения размера кристаллита на температуру плавления можно объяснить наличием поверхностного давления [6]. Это дополнительное давление, которое обратно пропорционально размеру частиц, приводит к увеличению энергии Гиббса и, как следствие, к уменьшению температуры плавления. Заметим, что тип кристаллической решетки ММО не изменяется, а изменяется соотношение кристаллографических осей c/a , что влияет на магнитную восприимчивость ММО (рис. 2).

По мере перехода от гексана к декану содержание воды в материале межфазных образований уменьшается (снижается интенсивность полосы в ИК спектрах при 3480 см^{-1}). Изменяется доля полимеров в составе материала межфазных образований, что подтверждается непостоянст-

вом интенсивности полос в ИК спектрах при 1180 и 1090 см^{-1} , указывающих на наличие линейных полимеров [7] в ММО. Изменение размера кристаллита, содержания воды и доли полимеров обуславливает изменение свойств материала межфазных образований.

Увеличение начальной концентрации соли металла от 0,01 до 0,1 М в тех же системах приводит к повышению температуры плавления ММО на 15 %, плотности ММО на 15%, а магнитной восприимчивости - на 7%. Изменение начальной концентрации Д2ЭГФК от 0,01 М до 0,05 М при постоянстве всех других факторов приводит к увеличению температуры плавления и плотности ММО на 5 %. Повышение рН водного раствора от 2,4 до 5,3 вызывает увеличение температуры плавления и плотности ММО на 10 %

Температура плавления, плотность и магнитная восприимчивость ММО на основе *f*-элементов имеют более высокие значения, чем в случае систем с *d*-элементами, причем для РЗЭ иттриевой группы выше, чем цериевой. По-видимому, это связано с увеличением доли кристалличности и более высокой молярной массой ММО (рис. 3).

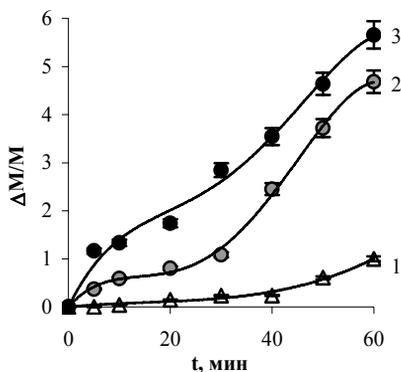


Рис. 3. Зависимость относительного прироста молярной массы твердообразного экстракта от времени. Система: Д2ЭГФК (0,05 М) – гептан / вода - 0,1 М PrCl_3 (1), ErCl_3 (2) или YbCl_3 (3).

Относительный прирост средней молярной массы материала межфазных образований указывает на структурообразование.

Таким образом, синтезируемый на межфазной границе двух несмешивающихся жидкостей материал межфазных образований обладает свойствами, зависящими от условий получения ММО. Материал межфазных образований на основе РЗЭ иттриевой подгруппы имеет более высокую плотность, температуру плавления и магнитную вос-

приимчивость, чем ММО на основе РЗЭ цериевой подгруппы. Так как свойства ММО зависят от времени получения материала, то варьируя этот параметр, можно получить материал с заданными свойствами.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 19-03-00194 гранта Правительства Тульской области ДС/166 от 29.10.2020 г.

Список литературы

1. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Межфазный синтез: морфология, структура и свойства межфазных образований в системах жидкость-жидкость // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 508–528.
2. Юртов Е.В., Мурашова Н.М., Даценко А.М. Гелеобразование при экстракции тербия ди-(2-этилгексил)фосфорной кислотой. // Журн. неорг. химии. 2006. Т. 51. № 4. С. 728 - 734.
3. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н. Межфазные образования в экстракционных системах с ДЭГФК или ТБФ // Радиохимия. 2016. Т. 58. № 3. С. 248–254.
4. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. Свойства материала, образующегося в переходном слое экстракционной системы при извлечении редкоземельных элементов // Журн. физич. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 517-522.
5. Golubina E.N., Kizim N.F., Sinyugina E.V., Chernyshev I.N. Self-assembled structure based on rare earth element salts in the interfacial layer of a liquid-liquid system // Mendeleev Communication. 2018. V.28. № 1. P. 110-112.
6. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2007 – 336 с.
7. Трифонов Ю.И., Легин Е.К., Суглобов Д.Н. Сольватация ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ молекулами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты // Радиохимия. 1992. № 3. С. 138 - 143.

УДК 504.064

УТИЛИЗАЦИЯ БИОЛОГИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Михайлова Ю.А., Савватеева О.А.

Государственный университет «Дубна»

juliamikhailova.com@gmail.com, ol_savvateeva@mail.ru

Процесс эффективного управления биологическими отходами – обязательное условие устойчивого развития общества. В настоящее время в России система управления биологическими отходами далека от идеала, а количество их постоянно растет. В силу потенциальной эпидемиологической, экологической, токсикологической опасности такие отходы имеют особенности в правовом регулировании (по сравнению с регулированием отходов производства и потребления), поэтому утилизация таких отходов должна занимать особое место.

Ключевые слова: биологические отходы, утилизация, переработка, сжигание, менеджмент отходов.

BIOLOGICAL WASTE DISPOSAL

Mikhailova J.A., Savvateeva O.A.

Dubna State University

The process of effective management of biological waste is a prerequisite for sustainable development of society. At present, in Russia, the biological waste management system is far from ideal, and their number is constantly growing. Due to the potential epidemiological, environmental, toxicological hazard, such waste has specific features in legal regulation (in comparison with the regulation of production and consumption waste), therefore, the disposal of such waste should take a special place.

Keywords: biological waste, utilization, processing, incineration, waste management.

Введение. На сегодняшний день система управления биологическими отходами в РФ несовершенна.

Согласно Ветеринарным правилам перемещения, хранения, переработки и утилизации биологических отходов к отходам биологического происхождения относятся трупы животных и птиц; абортированные и мертворожденные плоды; ветеринарные конфискаты; отходы, непригодные в пищу людям и в качестве корма для животных [3].

Образование таких отходов может происходить естественным, ветеринарным, лабораторным и промышленным путями.

Текущая ситуация менеджмента биологических отходов в РФ. Зачастую, биологические отходы не утилизируются должным образом, в нарушение Ветеринарных правил [3], а ведь они могут содержать вредные и опасные химические вещества, биологические токсины и т.д., поэтому неконтролируемое обращение с ними несет потенциальную опасность для человека и компонентов окружающей среды, представляя серьезную санитарно-эпидемиологическую, экологическую, ветеринарную проблему [4].

Биологические отходы разделяют на умеренно опасные и особо опасные отходы. Уничтожение биологических отходов должно осуществляться специальными ветеринарно-утилизационными организациями, имеющими лицензию на сбор, транспортирование и обезвреживание биоотходов. Существуют требования к выбору способа утилизации биоотходов, сбору и транспортировке, обработке после транспортировки [3].

Утилизация биоотходов осуществляется несколькими способами: переработка на специализированных предприятиях, обеззараживание в биотермических ямах, уничтожение сжиганием или в исключительных случаях захоронение в специально отведенных местах.

Категорически запрещается утилизация биоотходов путем захоронения в землю, сброса в водные объекты, вывоза на свалки и т.д., также нельзя использовать такие отходы в качестве корма для животных (если они не прошли предварительную обработку) [1].

Умеренно опасные биологические отходы при условии отсутствия возбудителей различных заболеваний можно перерабатывать: измельчать, подвергать действию высоких температур или сушить [7].

В ходе переработки образуется мука (например, мясокостная). Такую муку можно использовать в целях производства различных кормов и добавок для сельскохозяйственных животных, в качестве удобрений и т.д.

Еще одним способом переработки можно считать снятие шкур с животных. Важно, чтобы животное не было заражено. Если это условие соблюдается, то такую шкуру обрабатывают и включают в производственный процесс (ее можно использовать как вторсырье, элемент декора и т.д.).

Умеренно опасные биоотходы можно утилизировать под открытым небом в ямах до образования негорючего остатка, возможно захоронение в скотомогильниках, биотермических ямах, но такая утилизация является крайне нежелательной и имеет место быть лишь в случаях, когда другие способы утилизации невозможны. Подобное захоронение нерационально, приводит к сокращению большого количества плодотворных ресурсов.

родных земель, а плодородный грунт становится непригодным на длительный период. Неправильно оборудованный скотомогильник загрязняет почвы, различные возбудители заболеваний могут проникать в них, загрязняя грунтовые воды. Особенно остро возникает эта проблема, если скотомогильник находится рядом с населенным пунктом.

Биологические отходы, инфицированные возбудителями различных заболеваний (особо опасные), утилизируются путем сжигания. Для особо опасных биологических отходов сжигание является единственным рациональным способом их утилизации. Образующаяся в результате сжигания зола подлежит дальнейшей утилизации как отход производства.

Утилизация биологических отходов сжиганием позволяет осуществить наиболее полное и быстрое их обезвреживание, наиболее существенно снизить объемно-весовые показатели. Данный способ обладает относительно высокой экологической безопасностью технологических процессов при использовании современных инновационных технологий [2].

К сожалению, в РФ все еще отсутствует должное правовое регулирование в сфере утилизации биологических отходов, а также документ, устанавливающий иерархию приоритетов применяемых для утилизации таких отходов методов.

Общая экологическая характеристика ООО «ПАНТЕОН» г. Дубны. Завод по сжиганию медицинских и биологических отходов ООО «Пантеон» находится в левобережной части г. Дубна Московской области. На севере к заводу примыкает площадка снеготаяния. На востоке в 35 м от завода, расположен рекультивируемый в настоящий момент полигон отходов. На юго-востоке в 120 м от завода расположен гаражный сектор. На востоке в 23 м от завода расположен лесной массив. На западе в 36 м от завода расположена территория городских очистных сооружений. Ближайшая жилая застройка находится на расстоянии 518 м. Согласно СанПин 2.2.1/2.1.1.1200-03 [6] мусоросжигательные заводы мощностью до 40 тыс. т/год относятся к производствам II класса опасности, ориентировочная санитарно-защитная зона составляет 500 м. Границы СЗЗ не нарушены.

Завод использует установку термического обезвреживания отходов – ИМА2006F [8], отвечающую различным требованиям, среди которых с точки зрения экологии наиболее актуальны следующие:

- выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух контролируются в режиме реального времени;

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

- реализованы три ступени «мокрой» газоочистки с замкнутой системой обращения рабочего раствора для «промывки» исходящих газов;
- загрузка отходов в печь комплекса происходит автоматически через ступенчатую систему шлюзов, что препятствует обратному выбросу газов из реактора;
- в системе «закалки» не допускается рекомбинации диоксиновой и фурановой группы;
- за счет температуры 1250 °С в камере дожигания первичное образование фуранов и диоксинов исключается, а в целях предотвращения их вторичного синтеза, при температуре ниже 500 °С осуществляется процесс закалки за 0,1 с на 1000 °С.

Экологическая оценка загрязнения снегового покрова как индикатора загрязнения атмосферного воздуха показала превышения по железу, цинку и меди. Пробы снега были отобраны по всем направлениям от завода в 0, 50 и 100 м от него. Анализ выполнен по тяжелым металлам, нитрит-, нитрат- и фосфат-ионам, проанализирован уровень рН. Повышенные уровни названных компонентов, скорее всего, связаны с движением автотранспорта как около завода, так и на проезде к городским очистным сооружениям и гаражам и остаточным влиянием полигона отходов.

Условия временного хранения сырья и образующихся отходов не нарушены. Территория предприятия покрыта асфальтом, что позволяет не допустить загрязнения почвенного покрова.

Завод по сжиганию медицинских и биологических отходов ООО «Пантеон» неоднократно вызывал жалобы местных жителей на запахи. Однако согласно исследованиям авторов и волонтерской группы, источником запахов являются, скорее всего, другие техногенные объекты, расположенные недалеко от завода «Пантеон».

Заключение. Неправильная утилизация биоотходов ставит под угрозу состояние окружающей среды и здоровье человека. Биологические отходы являются потенциальным источником распространения различных заболеваний: путем попадания в атмосферный воздух, в почву и воды, а также через животных, контактирующих с данными отходами. Под воздействием внешних факторов органические останки животных начинают разлагаться, в ходе чего в атмосферный воздух начинает выделяться биогаз, также представляющий опасность для здоровья человека и окружающей среды. [1]

Утилизация биологических отходов не должна нарушать экологическую безопасность города, должна сохранять нормальное функцио-

нирование городского хозяйства с точки зрения общественной санитарии и гигиены, а также условия жизни населения в целом.

Список литературы

1. Как правильно утилизировать биологические отходы в Подмосковье. А. Ирисова – URL: <https://mosreg.ru/sobytiya/novosti/news-submoscow/kak-pravilno-utilizirovat-biologicheskie-otkhody-v-podmoskove> Дата обращения: 16.09.2021. Режим доступа: свободный.
2. Медицинские и биологические отходы: проблемы и пути их решения. А.Г. Ершов, В.Л. Шубников. – https://www.elibrary.ru/download/elibrary_15566020_67267281.pdf. Дата обращения: Режим доступа: по логину и паролю.
3. Об утверждении Ветеринарных правил перемещения, хранения, переработки и утилизации биологических отходов: приказ министерства сель. хоз. от 26 октября 2020 года № 626.
4. О совершенствовании системы обращения с биологическими отходами на территории России. А.А. Бусыгина. – <https://elibrary.ru/item.asp?id=39565809> Дата обращения: 15.09.2021. Режим доступа: по логину и паролю.
5. Правила обращения с биологическими отходами. – URL: <https://vtorothodi.ru/utilizaciya/pravila-utilizacii-biologicheskix-otxodov> <https://vtorothodi.ru/utilizaciya/pravila-utilizacii-biologicheskix-otxodov> Дата обращения: 11.09.2021. Режим доступа: свободный.
6. Санитарно-защитные зоны и санитарная классификация предприятий, сооружений и иных объектов: СанПин 2.2.1/2.1.1.1200-03.
7. Утилизация биологических отходов: что такое биомусор, что к ним относится, правила утилизации биоотходов, вывоза, уничтожения <https://vseomusore.com/utilizatsiya/utilizatsiya-biologicheskix-otxodov-cto-takoe-biomusor-cto-k-nim-otnositsya-pravila-utilizatsii-biootxodov-vyvoza-unichtozheniya-i-pererabotki-biomassy/> Дата обращения: 16.09.2021. Режим доступа: свободный.
8. Установка для сжигания отходов. ИМА-2006. – URL: <http://ima2006.ru> Дата обращения: 20.09.2021. Режим доступа: свободный.

УДК 66.074.5.097

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ПРОЦЕССА
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА
НА НИКЕЛЬ-МЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Моисеев М.М.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

k_tnkep@nirhtu.ru

Приведены различные способы очистки отходящих газов от оксидов азота. Даны краткие характеристики, преимущества и недостатки этих методов для различных производств. Рассмотрены математические модели поведения реагентов в пористом зерне катализатора. Показано, что при температурах 800-850⁰С и объемных скорости свыше 15000 ч⁻¹ лимитирующей стадией процесса является внутренняя диффузия.

Ключевые слова: Оксиды азота, очистка, катализаторы, селективное восстановление, неселективное восстановление, аммиак, природный газ.

**INVESTIGATION OF THE KINETICS OF THE REDUCTION OF
NITROGEN OXIDES ON NICKEL-COPPER CATALYSTS**

Moiseev M.M.

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University
of Chemical Technology

Various methods of purification of waste gases from nitrogen oxides are given. Brief characteristics, advantages and disadvantages of these methods for various industries are given. Mathematical models of the behavior of reagents in a porous catalyst grain are considered. It is shown that at temperatures of 800-850⁰С and volumetric velocities above 15000 h⁻¹, the limiting stage of the process is internal diffusion.

Keywords: Nitrogen oxides, purification, catalysts, selective reduction, non-selective reduction, ammonia, natural gas.

Оксиды азота разной степени окисления образуются при сжигании в воздухе различных топлив при температуре свыше 800⁰С путём окисления атмосферного азота кислородом. Актуальность проблемы снижения таких выбросов в окружающую среду не представляет сомнений. В настоящее время существует несколько способов ограничения поступления оксидов азота в воздушную среду.

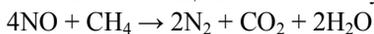
Так называемые, первичные способы снижения образования оксидов азота основаны на оптимизации процесса горения и конструкции устройств, в результате которых снижается концентрация оксидов азота в выхлопных газах.

Под вторичными способами подразумевается очистка отходящих газов перед их выбросом в атмосферу, соответственно, они влекут за собой весьма существенные дополнительные затраты. Так высокотемпературное неселективное каталитическое восстановление оксидов азота с помощью метана в производстве неконцентрированной азотной кислоты осуществляется на катализаторе АПК-2, содержащем в своем составе 2% дорогостоящего палладия.

При снижении выбросов оксидов азота в атмосферу широко применяются абсорбционные и адсорбционные способы очистки, а также методы каталитического и некаталитического восстановления оксидов азота до элементарного азота.

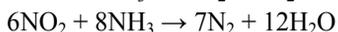
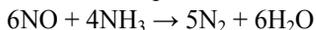
Наиболее перспективными в настоящее время представляются методы каталитического восстановления оксидов азота. Такие методы тоже могут быть селективными и неселективными.

При неселективном каталитическом восстановлении в качестве газа восстановителя чаще всего используют природный газ:



Данный способ имеет как свои преимущества, так и недостатки. Этот метод является высокотемпературным, что требует дополнительных затрат топлива на подогрев реакционной смеси до 700-800⁰С. При присутствии в выхлопных газах кислорода метан сначала реагирует именно с ним, что требует повышенного количества природного газа по сравнению со стехиометрическим. Как уже упоминалось выше в качестве катализатора в данном процессе используют алюмопалладиевый состав, что значительно повышает стоимость очистки. Представленный метод очистки требует разработки контактных масс не содержащих дорогостоящих металлов.

При селективном способе очистки в качестве газа восстановителя используют преимущественно аммиак, который при температуре реакции 280-300⁰С не реагирует с кислородом воздуха, что позволяет значительно сократить количество газа восстановителя:



В то же время, при превышении температуры над регламентной, происходит окисление аммиака кислородом воздуха до оксида азота (II).

Исследование кинетики восстановления оксидов азота направлено на выявление лимитирующей стадии данного процесса с целью ее дальнейшей интенсификации. Большинство каталитических процессов на высокоактивных катализаторах протекает во внутридиффузионной области, что делает нецелесообразным поиск более активных компонентов. В этом случае требуется развивать внутреннюю поверхность катализатора, получать контакты с оптимальным соотношением пор большого и малого диаметров. Крупные поры, в этом случае, служат своеобразными транспортными путями для доставки молекул реагентов в зону реакции. Поры с малым диаметром отвечают за высококоразвитую внутреннюю поверхность катализатора.

Процесс в слое катализатора – совокупности многих зерен - включает процесс на зерне, закономерности которого получены, и перенос тепла и вещества в масштабе слоя.

При определении математической модели пористое зерно катализатора представляют как однородную сплошную среду. Перенос компонентов в нем представлен как диффузия с эффективным коэффициентом $D_{эф}$. Перенос в порах осложнен рядом факторов - извилистостью пор, их пересечением и разветвлением, переменным сечением.

Вещество переносится через пограничный слой толщиной δ (коэффициент диффузии D), и массообмен характеризуют коэффициентом массопереноса $\beta = D/\delta$.

Наблюдаемую скорость превращения при этом можно представить в виде уравнения:

$$W_H = -kC = -\frac{k}{1+k/\beta}C$$

Комбинацию параметров k и β обозначим K_H - наблюдаемая константа скорости:

$$K_H = k/(1 + k/\beta)$$

Следовательно наблюдаемую скорость можно представить в следующем виде:

$$W_H = -K_H C$$

Величина K_H не имеет физического смысла, а есть параметр, зависящий от условий процесса.

В очень тонких капиллярах, размер которых меньше длины свободного пробега молекул λ , молекулы сталкиваются в основном со стенками, а не с друг другом. Перенос вещества в них определяется диффузией Кнудсена D_k .

В порах размера много больше λ диффузия молекулярная (коэффициент диффузии D). Если размер пор сопоставим с величиной λ , то

диффузия - переходная между кнудсеновской и молекулярной и коэффициент диффузии в капилляре определяется из формулы:

$$1/D_T = 1/D_k + 1/D$$

При построении математической модели процесса в пористом зерне катализатора сложная пористая структура катализатора представляется в виде сплошной (квазигомогенной) среды.

Одной из основных характеристик зерна катализатора является так называемая степень использования внутренней поверхности η , которая характеризуется как отношение наблюдаемой скорости превращения W_n в зерне катализатора к скорости на поверхности $W(C_0)$:

$$\eta = \frac{W_n}{W(C_0)}$$

Как видно из этого уравнения в идеальном случае степень использования внутренней поверхности стремится к 1.

Во внутридиффузионной области наблюдаемая константа скорости описывается следующим уравнением (большое R_0):

$$K_n = \frac{1}{R_0} \sqrt{kD_{эф}}$$

С другой стороны в диффузионной области наблюдаемая скорость превращения зависит от отношения наружной поверхности и объема зерна катализатора и вместо величины R_0 вводят *приведенный размер зерна*:

$$R_{пр} = V_3/S_3$$

Который показывает отношение его объема V_3 к наружной поверхности S_3 . Таким образом, наблюдаемую константу скорости можно представить в следующем виде:

$$K_n = \frac{S_3}{V_3} \sqrt{kD_{эф}}$$

Исходя из этого уравнения, наблюдаемая константа скорости реакции находится в прямой зависимости от наружной поверхности зерна катализатора и обратна пропорциональна его объему.

Исследование кинетики процесса восстановления оксидов азота природным газом на зерне катализатора показали, что при температуре до 500⁰С общую скорость процесса лимитирует химическая реакция. При изменении объёмной скорости реагентов с 5000 ч⁻¹ до 25000 ч⁻¹ значительное увеличение скорости реакции наблюдалось при объёмных скоростях свыше 15000 ч⁻¹. Таким образом определяющим фактором при низких объёмных скоростях (до 15000 ч⁻¹) является внешне-диффузионное торможение. Исследования проведенные при различном гранулометрическом составе образцов катализатора (от 1 мм до 5

мм) позволили установить практически линейную зависимость общей скорости процесса от диаметра зерна катализатора.

Полученные данные позволяют утверждать, что при промышленных условиях с температурой восстановления 800°C и объемной скоростью $15000\text{-}20000\text{ ч}^{-1}$, общая скорость процесса будет лимитироваться внутренней диффузией исходных реагентов и продуктов реакции в зерне катализатора.

Эксперименты по восстановлению оксидов азота аммиаком на никель-медных катализаторах проведенные в присутствии кислорода показали, что при температуре свыше 300°C в результате реакции окисления аммиака, образуется оксид азота.

Список литературы

1. Моисеев М.М., Ефремов В.Н., Леонов В.Т., Бесков В.С., Соболевский В.С. Оптимизация состава *Zn-Cr-Mn-Ni-Cu-Al* – катализатора селективного каталитического восстановления оксидов азота. Журнал «Прикладная химия». – М.: Химия – 1998. - № 3. – С. 427-431.
2. Моисеев М.М., Ефремов В.Н., Моисеева В.Ф., Голосман Е.З., Бесков В.С. Адсорбционно-каталитическая очистка отходящих газов от оксидов азота. Журнал «Химическая промышленность». – Л.: Наука – 1998. - № 7. – С. 31-37.
3. Моисеев М.М., Ефремов В.Н., Голосман Е.З., Леонов В.Т. Никель-медный катализатор очистки инертных газов от кислорода с помощью метана. Материалы Всерос. конф. по технологии неорган. веществ. - Казань: КГТУ. – 2001. - С. 137-138.
4. Warnatz J., Maas U., Dibble R. W. [Combustion: Physical and Chemical Fundamentals, Modeling and Simulation, Experiments, Pollutant Formation](#). — Springer, 2006. — 378 p.
5. Lefebvre A. H., Ballal D. R. Gas Turbine Combustion: Alternative Fuels and Emissions. 3rd Edition. — CRC Press, 2010. — 538 p.

УДК 678-19

**ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ИЗДЕЛИЙ
С ПЕРЛАМУТРОВЫМ БЛЕСКОМ**

Коробко Е.А., Алексеев А.А.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

E-mail: nirhtu-pppm@mail.ru

Кратко рассмотрена ситуация на рынке перламутровых пигментов для пластмасс и лакокрасочных материалов. Обсуждаются свойства полимерных композиций, не содержащих целевых пигментов, но обеспечивающих получение изделий с перламутровым блеском.

Ключевые слова: перламутровые пигменты, полипропилен, полистирол, полиэтилен, полиметилметакрилат, блок-сополимеры стирола и бутадиена, термоэластопласты, смеси, свойства, перламутровый эффект.

**POLYMER COMPOSITIONS
FOR PRODUCTION OF PRODUCTS
WITH A PEARLESCENT LUSTER**

Korobko E.A., Alekseev A.A.

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University
of Chemical Technology

The situation on the market of pearlescent pigments for plastics and paints and varnishes is briefly considered. The properties of polymer compositions that do not contain target pigments, but provide products with a pearlescent luster, are discussed.

Key words: pearlescent pigments, polypropylene, polystyrene, polyethylene, polymethyl methacrylate, block copolymers of styrene and butadiene, thermoplastic elastomers, mixtures, properties, pearlescent effect.

Одной из причин широкого применения полимерных материалов, особенно в быту, является их способность к окрашиванию.

В промышленных условиях реализуются два способа получения окрашенных изделий их полимерных материалов: окрашивание в массе и окрашивание через поверхность изделия. Первый способ обычно реализуется путем введения гранулированных концентратов красителей или пигментов в состав исходного материала перед его переработкой или непосредственно в процессе его переработки в изделия, реже

путем введения красящих веществ в реакционную смесь при синтезе полимеров. Второй способ осуществляется известными полиграфическими методами, в меньшей степени используются методы, применяемые в лакокрасочной промышленности, а также тиснение, аппликация и декалькомания.

Цветовая палитра суперконцентратов, представленных на рынке России, удовлетворит, пожалуй, потребности любого производителя изделий из полимерных материалов. Нет проблем и с приобретением и пигментов, создающих специальные цветовые эффекты (перламутровые, интерференционные, люминесцентные, флуоресцентные). Так, ООО «Холидей Пигментс» предлагает 274 позиции перламутровых пигментов и суперконцентратов на их основе производства компании Fujian Kuncai Material Technology Co., Ltd (КНР), в том числе 92 позиции серебристых пигментов и суперконцентратов на их основе [1].

Компании Fujian Kuncai Material Technology Co., Ltd мировой лидер в области разработки и производства перламутровых и других пигментов специального назначения

Возможно, нелишне отметить, что перламутровые пигменты представляют собой частицы слюды, синтетической или натуральной, алюмосиликатного или боросиликатного стекла, покрытые диоксидом титана, диоксидом кремния, оксидом железа (III) или других металлов, а также их комбинациями. Перламутровый блеск достигается тем, что лучи света, проходящие через частицы пигмента, отражаются от каждого слоя по-разному. Варьируя толщину покрытия и комбинации оксидов металлов, можно получить различные цвета и эффекты [1, 2]. Ознакомление с составом белых и серебристых перламутровых пигментов свидетельствует о том, что обязательным их компонентом, помимо носителя, является диоксид титана, другой слой обычно формируется диоксидом олова или кремния.

Степень проявления искрящегося перламутрового блеска зависит от дисперсности пигмента и уменьшается при увеличении размеров частиц слюды или стекла (табл. 1, пример).

В интернет-магазине «СпецКраски» пигмент перламутровый, цвет «Белый жемчуг», с размером частиц 5-25 мкм можно приобрести по розничной цене 1440 руб/кг [3]. Допускается и более мелкая фасовка пигментов, вплоть до 10 г.

Следует отметить, что перламутровый эффект может быть достигнут и при смешении полимеров различной химической природы.

Таблица 1. Характеристики перламутровых пигментов серебристо-белой серии Brilliant [2]

Артикул	Цвет	Размер частиц, мкм	Состав
Brilliant Super Fine White	Блестящий белый	10-70	Алюмосиликат натрия + SiO ₂ + TiO ₂
Brilliant Fine White	Блестящий белый	20-150	Алюмосиликат натрия + SiO ₂ + TiO ₂
Brilliant White	Белый	20-350	Алюмосиликат натрия + SiO ₂ + TiO ₂
Brilliant Super White	Белый	20-500	Алюмосиликат натрия + SiO ₂ + TiO ₂
Алюмосиликат натрия – натриево-алюмосиликатное стекло (прим. авторов статьи)			

Так, предлагается полимерная композиция на основе полипропилена для изготовления изделий с перламутровым блеском, содержащая в качестве модифицирующего агента смесь полистирола с полиэтиленом низкого давления и простой олигоэфир (лапрол 1052) при следующем соотношении между исходными компонентами [4] (мас. ч.):

Полипропилен марки 210-30-16	66,7-86,92
Полистирол ПСМ-115	10-25
Полиэтилен низкого давления (277-73)	3-8
Лапрол 1052	0,08-0,3

Полимерные композиции характеризуются и хорошими механическими показателями при комнатной температуре. Однако непрерывной фазой в композициях является полипропилен, что предопределяет низкую ударную вязкость при температурах ниже минус 10°C (ниже его температуры стеклования). Наличие жидкого олигоэфира, выполняющего роль межструктурного пластификатора, в количестве около 0,3% может понизить коэффициент трения на границе раздела гранулы-внутренняя поверхность пластификатора литьевой машины и, следовательно, её производительность.

Известны перламутровые полимерные композиции на основе полистирола, содержащие в качестве модифицирующего агента смесь полиметилметакрилата с небольшим количеством ферроце-

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

на [бис-η5-циклопентадиенилжелезо(II)] или ацетилованного ферроцена при следующем соотношении между исходными компонентами [5] (мас. ч.):

Полистирол	30-70
Полиметилметакрилат	70-30
Ферроцен	0,05-0,15

Переработка указанных материалов обеспечивает получение изделий с ярко выраженным перламутровым эффектом. Однако совмещение малополярного полистирола с высокополярным полиметилметакрилатом негативно сказывается на ударопрочности смесового материала. Формование изделий производится при температурах 200°C и более. Однако уже при 110°C ферроцен хорошо сублимируется, что используется на практике при его очистке [6]. Осаждение ферроцена на холодных поверхностях оснастки потребует её чистки.

Смеси полимеров состава [7] (мас. ч.):

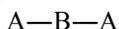
Полистирол	59-79
Полиметилметакрилат	18-35
Олигомер стирола, ММ (20-50)·10 ³	0,05-0,15

также обеспечивают возможность получения изделий с перламутровой поверхностью. При этом достигается 100%-ный блеск и ударная вязкость от 14,6 до 15,8 кДж/м².

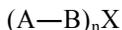
Заслуживает внимания и полимерная композиция на основе полистирола для изготовления изделий с перламутровым блеском следующего состава [8] (масс. %):

Полистирол ПМС-115	14-76
Полиметилметакрилат	14-76
Сополимер метилметакрилата, стирола и акрилонитрила	7-28
Блок-сополимер винилароматических и диеновых углеводородов	3-13

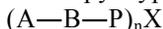
В качестве блок-сополимера предложено использовать продукт ДСТ-30 линейной структуры



продукты ДСТ-30p и ДМСТ-30p разветвленной структуры



продукт ПБСтр разветвленной структуры



где:

A – блок полистирола или α -метилстирола (ДМСТ-30р), содержание связанного стирола в блок-сополимере 30 мас. %,

B – блок полибутадиена, содержание в блок-сополимере 70 мас. %,

P – блок полипиперилена,

X – агент сочетания,

n – число привитых блоков (n = 4 и 9).

Использование добавок блок-сополимеров стирола и бутадиена для модификации смесей полистирола с полиметилметакрилатом и сополимером метилметакрилата, стирола и акрилонитрила повышает их эластичность при изгибе, что предотвращает разрушение литьевых изделий при раскрытии формы.

Композиции [8] могут содержать и пластификатор (диалкилфталаты, диалкилсебагинаты, трикрезилфосфаты), причем, в заметном количестве (до 10 мас. ч.). Однако свойства пластифицированных материалов не приводятся. На наш взгляд, введение пластификаторов может изменить морфологическую структуру смесей полимеров и повлиять на формирование перламутрового эффекта.

Общим недостатком полимерных материалов целевого назначения, содержащих полиметилметакрилат, является необходимость их тщательной сушки перед переработкой, что повышает их себестоимость за счет дополнительных энергозатрат.

Блок-сополимеры стирола и бутадиена представляет интерес при разработке полимерных композиций на основе полистирола, имитирующих перламутр.

Работа выполнена при финансовой поддержке в научно-технической сфере в рамках программы УМНИК, договор № 13119ГУ/2018 от 23.05.2018 г. и рамках Гранта правительства Тульской области, договор № ДДС/173 от 19.10.2021 г.

Список литературы

1. Перламутровые пигменты //Сайт: Холидей Пигментс. – <https://www.holliday-pigments.ru/katalog/perlamutrovye-pigmenty/> (дата обращения 14.10.2021).

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

2. Перламутровые пигменты //Сайт: Прохим. – <https://himiya.pro/perlamutrovie-pigmenty/> (дата обращения 14.10.2021).
3. Перламутровый пигмент Белый жемчуг //Сайт: Веста-мир. – <https://vesta-mir.ru/pigment-perlamutrovij-cvet-belyj-zhemchug-7> (дата обращения 14.10.2021).
4. Авт. св. СССР 1502582. МПК C08L 23/12, C08K 5/06. Полимерная композиция для изготовления изделий с перламутровым блеском /Генель Л.С., Гринь А.А., Комиссаров В.Ю., Корнеева Т.М., Фролов Н.И. Заявитель «Научно-производственное объединение «Полимербыт». Заявл. 30.06.1987. Оpubл. 23.09.1989. Статус: прекратил действие.
5. Авт. св. СССР 761514. МПК C08L 25/06, C08K 5/56. Полимерная композиция, имитирующая перламутр /Юферова И.Б., Быховская И.С., Князькина М.А., Зародова И.В., Мелентьев Ю.И., Сеницын В.В., Шашмурина А.А. Заявитель «Свердловский завод пластмасс». Заявл. 17.10.1978. Оpubл. 07.09.1980. Статус: прекратил действие.
6. Артемьев Ю.М., Клепель О., Кожина И.И., Кольцова Ю.В., Панчук В.В., Семенов В.Г., Трофимов М.А. Опыт введения ферроцена в мезопористый кремнезем МСМ-41 // Вестник СПбГУ, 2005. Сер. 4. Вып. 3.С. 43-47.
7. Авт. св. СССР 1712368. МПК C08L 25/06. Термопластичная полимерная композиция, имитирующая перламутр / Прикордонная П.Я., Холодович Р.В., Ларионов Л.Н., Карбовская Л.В, Ломовцева И.Б. Заявитель «Научно-производственное объединение «Промтехсервис». Заявл. 07.12.1989. Оpubл. 15.02.1992. Статус: нет данных.
8. Авт. св. СССР 1523556. МПК C08L 25/06, C08L 33/12, C08L 53/02. Полимерная композиция / Комиссаров В.Ю., Генель Л.С., Глуховской В.С., Григорьева Л.А., Акутин М.С., Телешов В.А. Заявитель «Научно-производственное объединение «Полимер». Заявл. 30.09.1987. Оpubл. 23.11.1989. Статус: прекратил действие.

УДК 541.13

**СПЛАВООБРАЗОВАНИЕ ЛИТИЯ И ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ
МЕТАЛЛОВ НА МОЛИБДЕНОВОМ КАТОДЕ
ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ХЛОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ**

Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н., Голубина Е.Н., Неижмак М.А.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И.Менделеева

e-mail: VIZhuralev@nirhtu.ru

На основании модельных представлений, экспериментальных данных и термодинамических расчетов оценили составы сплавов лития со щелочноземельными металлами - кальцием, стронцием, барием, образующихся в квазиравновесных условиях при электролизе бинарный расплавов LiCl-X MeCl_2 при 973 К. Импульсным гальваностатическим (коммутаторным) методом измерена катодная поляризация индифферентного молибденового электрода в индивидуальных расплавах хлорида лития, а так же с добавкой хлорида щелочноземельного металла - 0,2 мол. доли CaCl_2 ; 0,15 мол. доли SrCl_2 или 0,12 мол. доли BaCl_2 . По теоретическим расчетам оценена константа избирательности, K , для указанных электрохимических систем. Показатель избирательности, Θ' , рассчитывали с учетом экспериментальных значений потенциалов образующихся сплавов Me(Li) , полученных из катодных поляризационных кривых, снятых коммутаторным методом. Показано удовлетворительное согласование данных, полученных обоими методами. Оценены значения выхода по току щелочноземельного металла в образующиеся сплавы. Показано, что вследствие близости стандартных потенциалов систем Li/LiCl и Ca/CaCl_2 , содержание кальция в бинарных сплавах Ca(Li) значительно выше, чем содержание Sr в Sr(Li) и особенно Ba в Ba(Li) .

Ключевые слова: литий, щелочноземельные металлы, хлоридные расплавы, индифферентный молибденовый катод, бинарные сплавы, константа избирательности, условные равновесные потенциалы сплавов, катодные поляризационный кривые, коммутаторный метод.

**ALLOY FORMATION OF LITHIUM AND ALKALINE EARTH
METALS ON MOLYBDENUM CATHODE AT ELECTROLYSIS OF
CHLORIDE MELTS**

Zhuravlev V.I., Zhirkova Yu.N., Golubina E.N., Neizhmak M.A.

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University

of Chemical Technology

On the basis of model representations and experimental data and thermodynamic calculations, the compositions of lithium alloys with alkaline

earth metals - calcium, strontium, barium, formed in quasi-equilibrium conditions during electrolysis of binary melts LiCl-XMeCl_2 at 973 K. Pulsed galvanostatic (switch) method measured cathode polarization of the indifferent molybdenum electrode in lithium-chlorine melts, as well as with the addition of 0.2 mol part CaCl_2 0.15 SrCl_2 mol part 0.12 BaCl_2 mol part. According to theoretical calculations, the selectivity constant K for these electrochemical systems is estimated. The selectivity index (Θ') was calculated taking into account the experimental values of the potentials of the formed $\text{Me}(\text{Li})$ alloys obtained from cathode polarization curves taken by the switch method. Satisfactory coordination of data obtained by both methods is shown. The values of the output by current of alkaline earth metal into the formed alloys are estimated. It is shown that due to the proximity of the standard potentials of the Li/LiCl and Ca/CaCl_2 systems, the calcium content in binary alloys $\text{Ca}(\text{Li})$ is much higher than in $\text{Sr}(\text{Li})$ especially $\text{Ba}(\text{Li})$.

Keywords: lithium, alkaline earth metals, chloride melts, indifferent molybdenum cathode, binary alloys, selectivity constant, conditional equilibrium potentials of alloys, cathode polarization curves, switch method.

В современной технике и технологиях литий и его различные сплавы находят все более широкое применение вследствие набора особых, специфических физико-химических свойств этого щелочного металла. В первую очередь это касается применения лития и его различных соединений в химических источниках тока [1], в составе различных сплавов литий используется для изготовления высококачественных материалов для подшипников скольжения, в качестве раскислителей, модификаторов [2] в цветной и черной металлургии. Представляют интерес бинарные сплавы лития со щелочноземельными металлами, в первую очередь с кальцием [3]. Следует отметить, что составы сплавов, получающихся в результате совместного разряда катионов из смешанных хлоридных расплавов на твердых индифферентных или жидких катодах, в первую очередь, зависят от термодинамических характеристик соосаждающихся компонентов сплавов (металлы) и солевых расплавов (катионы металлов). В электрохимических системах исчерпывающее описание таких термодинамических характеристик дают величины равновесных потенциалов соосаждающихся металлов $E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^{\text{P}}$ и $E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^{\text{P}}$ или условных равновесных потенциалов этих металлов в образующихся сплавах ($E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}(\text{Li})}^{\text{P*}}$ и $E_{\text{Li}^+/\text{Li}(\text{Me})}^{\text{P*}}$). В тоже время отмечается, что величины стандартных потенциалов для ряда щелочных металлов, включая литий и щелочноземельные металлы по данным разных источников, заметно различаются (достигая 0.1-0.2 В) [4]. Поэтому, одной из задач настоящей работы было обоснование величин равновесных потенциалов лития и щелочноземельных металлов

(щзм) в исследуемых расплавах, а также лития и щелочноземельных металлов в образующихся сплавах.

В качестве основного модельного объекта нами был выбран процесс получения сплава Ca (Li) при температуре 973 К, поскольку при этом была возможность ориентироваться на результаты электролитического получения сплава, описанного в [3], при температуре 873 К. Равновесные потенциалы сплавов Ca(Li) в солевом расплаве LiCl-0,2. мол. доли CaCl₂ может быть описан через каждую из сосуществующих окислительно-восстановительных систем на границе раздела фаз[6] При электролизе на твердом индифферентном молибденовом электроде образуется бинарный сплав Ca(Li) состав которого можно выразить как XCa-(1-X)Li. Согласно строению диаграмм состояния системы Ca-Li, а также Sr-Li и Ba-Li (при 973 К) в широком интервале концентраций щелочноземельных металлов существует гомогенная жидкая фаза. Растворимость Ca в Li составляет около 86 мол. %, а Sr и Ba - около 96 мол % [2]. Интерметаллических соединений данные металлы не образуют. Коэффициенты активности щзм и Li во всем интервале концентраций образующихся жидких сплавов могут быть приняты равными единице, полагая, что сплавы представляют собой идеальные растворы. В пользу такого допущения свидетельствуют значения относительных электроотрицательностей по Полингу лития и щзм: $\chi(\text{Li})=0,98$, $\chi(\text{Ca})=1,0$; $\chi(\text{Sr})=0,95$; $\chi(\text{Ba})=0,89$.

Величины активностей ионов Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ и Li⁺ в расплавах вида LiCl-X MeCl₂, при непродолжительном электролизе, можно считать постоянными. В работе [5] показано, что поведение компонентов бинарных солевых систем близко к идеальному, если ионные моменты катионов близки. Величины коэффициентов активности (γ) указанных катионов в расплавах, при 973 К, и их содержании 0,2; 0,15; 0,12 мол. доли оценены равными 0,9; 0,95; 0,95, соответственно, с учетом данных [7,8, 5].

Значение стандартного потенциала $E^0_{\text{Li}^+/\text{Li}}$ определяли экспериментально на основе данных катодной поляризации молибденового электрода, как описано в работе [9]. При измерениях поляризации коммутаторным методом, во всех случаях графитовый анод помещался за асбестовой диафрагмой для предотвращения растворения Cl₂ в расплавленном солевом электролите. В работе [5], подчеркивается аномально высокая скорость диффузии хлора, растворенного в расплаве хлоридов из-за эстафетного механизма. Это приводит к окислению субионов щелочных и щелочноземельных металлов в прикатодном слое и формальному увеличению предельных токов перезаряда катионов Li⁺ и Me²⁺ до субионов.

На рисунке 1 приведена катодная поляризационная кривая молибденового электрода в расплаве LiCl при 973К в координатах E-Ig i_k .

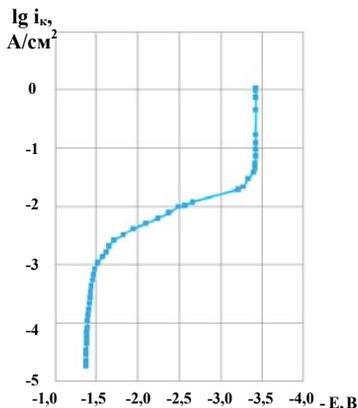


Рис. 1 Поляризационная кривая молибденового катода в расплаве LiCl

На поляризационной кривой при плотности тока $i_k > 0.04 \text{ A/cm}^2$ отчетливо проявляется участок с практически постоянным значением потенциала $-3,423 \pm 0,003 \text{ В}$. В работе [9], с учетом концентрации субионов лития в расплаве, оценена величина стандартного потенциала $E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 = -3,421 \text{ В}$. Сумма процессов, протекающих при потенциалах от $-1,370 \text{ В}$ (стационарный потенциал молибдена) до $-3,420 \text{ В}$ (начало выделения лития на молибдене), отвечает “остаточной плотности тока” ($i_{\text{ост}}$). Основной вклад в величину $i_{\text{ост}}$ вносит перезаряд ионов лития, Li^+ до субионов Li_2^+ . При этом следует отметить, что выделение металлов во всех случаях начинается при достижении предела растворимости субионов в рассматриваемом электролите.

При электролизе бинарных расплавов LiCl-X MeCl₂, содержащих 0,2 мол. доли CaCl₂; 0,15 мол. доли SrCl₂ или 0,12 мол. доли BaCl₂ на индифферентном катоде образуются двойные сплавы системы Li-Me, имеющие потенциалы $E_{\text{сп}}$. Для квазиравновесных условий образования двойных сплавов их потенциалы можно выразить через каждую из сосуществующих окислительно-восстановительных систем.

$$E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}(\text{Li})}^P = E_{\text{Me}^{2+}/\text{Me}}^0 + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Me}^{2+}} - \frac{RT}{2F} \ln \gamma_{\text{Me}(\text{Li})} - \frac{RT}{2F} \ln X_{\text{Me}(\text{Li})} \quad (1)$$

$$E_{\text{Li}^+/\text{Li}(\text{Me})}^P = E_{\text{Li}^+/\text{Li}}^0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Li}^+} - \frac{RT}{F} \ln \gamma_{\text{Li}(\text{Me})} - \frac{RT}{2F} \ln X_{\text{Li}(\text{Me})} \quad (2)$$

При использовании величин условных равновесных потенциалов сплавов $E_{Li^+ / Li(Me)}^{p^*}$ и $E_{Me^{2+} / Me(Li)}^{p^*}$ выражение (1,2) можно записать в виде

$$E_{Me^{2+} / Me(Li)}^p = E_{Me^{2+} / Me(Li)}^{p^*} - \frac{RT}{2F} \ln X_{Me(Li)} \quad (3)$$

$$E_{Li^+ / Li(Me)}^p = E_{Li^+ / Li(Me)}^{p^*} - \frac{RT}{2F} \ln X_{Li(Me)} \quad (4)$$

С учетом того, что $E_{сн}$ описывается как уравнением (3), так и (4), то правые части этих уравнений равны и справедливо выражение (5)

$$\ln \frac{(X_{Me(Li)})^{0.5}}{X_{Li(Me)}} = \frac{F(E_{Me^{2+} / Me(Li)}^{p^*} - E_{Li^+ / Li(Me)}^{p^*})}{RT} \quad (5)$$

При условии, что растворы в системе Li-Me ведут себя как идеальные, величины условных равновесных потенциалов в правой части уравнения (5) равны равновесным, то есть

$$E_{Me^{2+} / Me(Li)}^{p^*} = E_{Me^{2+} / Me}^p ; E_{Li^+ / Li(Me)}^{p^*} = E_{Li^+ / Li}^p \quad (6)$$

С учетом того, что в образующихся бинарных сплавах системы Li-Me всегда выполняется соотношение

$$X_{Li(Me)} = 1 - X_{Me(Li)} \quad (7)$$

получаем выражение для описания состава сплава Me(Li) вида

$$\frac{(X_{Me(Li)})^{0.5}}{1 - X_{Me(Li)}} = \exp\left(\frac{F(E_{Me^{2+} / Me}^p - E_{Li^+ / Li}^p)}{RT}\right) \quad (8)$$

Уравнение (8) является частным случаем при выполнении соотношений (6,7). Анализ уравнения (8) показывает, что для данной электрохимической системы соотношение концентраций компонентов в сплаве, записанное в левой части, является постоянной величиной - К. Величина К - константа избирательности образования бинарных сплавов в квазиравновесных условиях электролиза двойных солей LiCl-MeCl₂. Количественные значения величины К можно получить на основании известных значений равновесных потенциалов лития и цзм в рассматриваемых сплавах и расплавах. При содержаниях CaCl₂, SrCl₂ и BaCl₂ равных 0,2; 0,15 и 0,12 мол. доли в двойных расплавах с LiCl значения $E_{Me^{2+} / Me}^p$ (T=973K) оценили равными: -3,466; -3,616; -3,737В с учетом данных, приведенных в [7]. Величина $E_{Li^+ / Li}^p$ в указанных двойных расплавах при 973 К, оценена соответственно: -3,440; -3,343 и -3,431В при условии, что в указанных расплавах $\gamma_{LiCl}=1$. Для оценки $X_{Me(Li)}$ уравнение (8), после вычисления правой части с использованием известных данных, преобразуем в квадратное уравнение вида:

$$X^2 - AX + B = 0 \quad (9)$$

в котором $X = X_{Me(Li)}$, мол. доли принимает значения $0 < X < 1$.

Значения $X_{Me(Li)}$ и $X_{Li(Me)}$ для бинарных сплавов $Me(Li)$, образующихся в квазиравновесных условиях на молибденовом катоде в рассмотренных расплавах, рассчитаны по уравнениям (8) и (9). В расплаве $LiCl$ - 0,2 мол. доли $CaCl_2$ равновесный состав сплава $X_{Ca(Li)}=0,28$ мол. доли, а $X_{Li(Ca)}=0,72$ мол. доли. В расплаве $LiCl$ - 0.15 мол. доли $SrCl_2$ образуется сплав, содержащий 0.015 мол. доли Sr , Li - остальное. В барийсодержащем расплаве (0,12 мол. доли $BaCl_2$) содержание Ba в образующемся сплаве $Ba(Li)$ составляет около 10^{-3} мол. доли, то есть практически выделяется литий (99.9 мол. %). Равновесные потенциалы сплавов, указанных составов можно оценить по выражению:

$$E_{Me^{2+}/Me(Li)}^p = E_{Me^{2+}/Me}^p - \frac{RT}{2F} \ln X_{Me(Li)} \quad (10)$$

Второй член выражения (10) описывает величину деполяризации сплавообразования щзм с жидким литием при образовании сплава состава $X_{Me(Li)}$.

На рисунке 2 приведены поляризационные кривые для молибденового катода в расплавах $LiCl$ с $CaCl_2$ или $BaCl_2$, полученных коммутаторным методом.

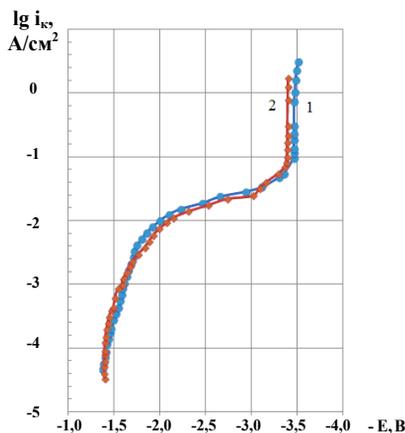


Рис 2. Поляризационные кривые молибденового катода в расплаве $LiCl$ - 0.2 мол. доли $CaCl_2$ -(1) и $LiCl$ - 0.12 мол. доли $BaCl_2$ -(2) при $T= 973$ К

Общий ход катодных поляризационных кривых при добавлении в расплав $LiCl$ солей $CaCl_2$, $SrCl_2$ или $BaCl_2$ подобен наблюдаемому на рис.1. Отличие заключается в определенном увеличении значений $i_{ост}$ и потенциалов на участке выделения сплавов - $E_{сп}$. Для сплавов Ca с Li

закономерно наблюдается деполяризация сплавообразования для лития - порядка 20 мВ, а для кальция - около 60 мВ. Для Sr и Ba деполяризация сплавообразования с литией составляет 0,14 и 0,25 В, соответственно.

Содержание цзм в сплавах с литием, рассчитывали также по приведенному в работе [9] уравнению для величины показателя избирательности Θ' .

При выполнении условий (6) уравнение для Θ' имеет вид:

$$\Theta' = \frac{X_{Me(Li)}}{X_{Li(Me)}} = \exp \left[\frac{F(2E_{Me^{2+}/Me}^p - E_{Li^+/Li}^p - E_{cn})}{RT} \right] \quad (11)$$

Содержание цзм в сплавах с литием, рассчитанная по (11), составило (мол. доли) – 0,24, 0,02 и 0,0014 для кальция, стронция и бария, соответственно при использовании величин E_{cn} на участках отвечающих выделению сплавов при катодной плотности тока (1-2) А/см².

Величина Θ' удобна для оценки выхода по току цзм в сплавы

$$BT_{Me} = 2\Theta' / (2\Theta' + 1) \cdot 100\% \quad (12)$$

Например, образование сплава Ca(Li) при $i_k = 1$ А/см² протекает при $\Theta' = 0,32$. Выход по току кальция, согласно (12) оценен равным 39%. Полное выражение для выхода по току цзм, будет иметь вид:

$$BT_{Me} = \left(\frac{i_k - i_{ocm}}{i_k} \right) \cdot \left(\frac{2\Theta'}{2\Theta' + 1} \right) \cdot 100\% \quad (13)$$

Первое выражение в скобках показывает ВТ сплава в целом (92%), второй множитель показывает долю количества электричества (44%), идущего на выделение цзм (Ca) в сплав Ca(Li).

Таким образом, показана применимость расчетов составов бинарных сплавов цзм-литий с использованием условных равновесных потенциалов сплавов. Для сплавов, образующих идеальные растворы применимы справочные величины равновесных потенциалов выделяющихся в сплав металлов. Составы сплавов, рассчитанные по экспериментальным значениям их потенциалов на поляризационных кривых, удовлетворительно согласуется с рассчитанными по справочным данным, для равновесных потенциалов металлов.

Работа поддержана грантом Правительства Тульской области ДС 172 от 27.10.2021 г.

Список литературы

1. Морачевский А.Г., Попович А.А., Демидов А.И. Применение лития, его сплавов и соединений в химических источниках тока. Научно-технические ведомости Санкт-Петербургского государственного политехнического университета. – 2016. – Т. 238, №1. –С. 65-79.

2. Дриц М.Е., Зусман Л.Л. Сплавы щелочных и щелочноземельных металлов. Справочник.- М.: Металлургия, 1986.- 248 с.
3. Каплан Г.Е., Силина Г.Ф., Остроушко Ю.И. Электролиз в металлургии редких металлов М.: Металлургия, 1963, - 360 с.
4. Лебедев В.А. Избирательность жидкометаллических электродов в расплавленных галогенидах. – Челябинск.: Металлургия, Челябинское отделение. 1993. – 232 с.
5. Лебедев В.А. Электрохимия расплавов: учебное пособие – 3 изд. доп.- Екатеринбург: Изд. Уральского университета. 2019.-132 с.
6. Смирнов М.В. Электродные потенциалы в расплавленных хлоридах.- М.: Наука, 1973.- 247 с.
7. Волкович А.В., Журавлев В.И., Солодкова М.В. Электрохимия кальция, стронция, бария. Оксидно-галогенидные расплавы.- Новомосковск: ФГБОУ ВО РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал), 2017.- 182 с.
8. Волкович А.В., Журавлев В.И. Электрохимия кальция, стронция, бария. Галогенидные расплавы. – Новомосковск: РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт (филиал).- 2017.- 285 с.
9. Васильев А.С., Журавлев В.И., Жиркова Ю.Н., Голубина Е.Н. Процессы на твердом и жидких катодах в расплавах на основе хлорида лития // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXXIV, №4 (227).- М.: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2020.- С.130-134.

УДК 678.742.3:621.77.08

ВЛИЯНИЕ МНОГОКРАТНОЙ ЭКСТРУЗИИ ПОЛИПРОПИЛЕНА НА ЕГО СВОЙСТВА

Лобанов А.В.¹, Алексеев А.А.¹, Осипчик В.С.², Чернышев И.Н.¹

¹Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева,

²РХТУ им. Д.И. Менделеева

E-mail: nirhtu-pppm@mail.ru

Изучено влияние кратности экструзии на свойства полипропилена марки PP H030 GP производства ООО «Полиом». Реализована следующая схема: гранулирование стренговым способом → (отбор пробы, свойства) → гранулирование и т.д. Всего восемь циклов переработки. Изменения в структуре полипропилена при переработке контролировали рентгенофазовым анализом. Установлено ухудшение качества стренга (появление кривизны) на пятом цикле переработки. Рекомендуемая кратность переработки PP H030 GP методом экструзии в профильные изделия не более 3-х. Даже 8-кратно гранулированный PP H030 GP может быть переработан литьем под давлением в изделия с обычно определяемым комплексом свойств первичного полипропилена, но с меньшей ударопрочностью при температуре минус 20 °С.

Ключевые слова: полипропилен, экструзия, кратность переработки, свойства

EFFECT OF MULTIPLE EXTRUSION OF POLYPROPYLENE ON ITS PROPERTIES

Lobanov A.V.¹, Alekseev A.A.¹, Osipchik V.S.², Chernyshev I.N.¹

¹Novomoskovsk Institute of Mendeleev University
of Chemical Technology,

²Mendeleev University of Chemical Technology

E-mail: nirhtu-pppm@mail.ru

The effect of extrusion multiplicity on the properties of polypropylene of the brand PP H030 GP manufactured by Poliom LLC was studied. The following scheme was implemented: granulation by strand method → (sampling, properties) → granulation, etc. Only eight cycles of processing. Changes in the structure of polypropylene during processing were monitored by X-ray phase analysis. The deterioration of strands quality (appearance of curvature) at the fifth processing cycle has been established. The recommended multiplicity of PP H030 GP processing by extrusion into profile products is not more than 3. Even 8-fold granulated PP H030 GP can be processed by injection molding into products with the usually determined

complex of properties of primary polypropylene, but with less impact resistance at a temperature of minus 20 ° C.

Keywords: polypropylene, extrusion, multiplicity of processing, properties

ВВЕДЕНИЕ

Неуклонный рост объемов переработки ПП предполагает соответствующее увеличение и объемов технологических отходов, образующихся при запуске экструзионных производств в виде слитков и бракованных изделий. Неизбежные отклонения в свойствах различных партий одного и того же материала также могут явиться причиной выпуска некачественной продукции. Существенным источником технологических отходов являются отходы, образующиеся при вырубке термоформованных изделий из листовых и пленочных заготовок, предварительно полученных экструзией.

Обычным путем утилизации технологических отходов является их измельчение, гранулирование и смешение с первичным сырьем в количестве до 20 % по массе [1, 2]. Широко практикуется и смешение первичного ПП с вторичным «рыночным» ПП, основным источником которого являются отходы потребления. Исследованию таких смесей посвящено немало работ [3-5]. Однако, значимость полученных результатов предопределяется неизвестной, как правило, предысторией вторичного ПП и отсутствием гарантии приобретения следующей партии с аналогичным комплексом свойств (свойства и первичного ПП одной марки, но различных партий, несколько различаются, что вполне естественно).

На практике широко используется и непосредственная переработка в изделия технологических отходов. При организации таких производств большое значение приобретают знания особенностей формирования структуры и свойств ПП в зависимости от кратности его переработки методом экструзии.

Однозначно воспринимается прогрессирующая деструкция ПП в процессе увеличения кратности его переработки, сопровождающаяся разрывом макромолекул и обусловленное этим снижение вязкости расплава, очень часто оцениваемое показателем текучести расплава (ПТР) [5-11]. Поскольку деструктивные процессы ПП не сопровождаются образованием разветвленных макромолекул, по мере повышения кратности переработки до пяти повышается степень кристалличности [7].

Относительно формирования других свойств ПП в процессе многократной переработки опубликованы различные результаты. Применительно к экструзионным изделиям, предел текучести при растяже-

нии получаемых экструзионных изделий может увеличиваться [12] и оставаться практически неизменным [8], относительное удлинение при растяжении уменьшаться [7] и увеличиваться с последующим уменьшением [4], ударопрочность падать «катастрофично» [7] и относительно незначительно [8].

Из анализа литературных данных не следует однозначный вывод о влиянии кратности переработки конкретного ПП на механические свойства получаемых изделий. И это вполне логично, т.к. в каждом конкретном случае существенную роль играют метод переработки, условия переработки, молекулярная масса ПП, состав стабилизирующей системы, наличие примесей и другие. В этой связи могут оказаться полезными представляемые в настоящей работе результаты влияния кратности переработки ПП и методом экструзии и методом литья под давлением. Объектом исследования явился ПП из марочного ассортимента с наиболее востребованным показателем текучести расплава, в частности, неокрашенный гомополимер пропилена марки PP H030 GP, перерабатываемый экструзией [13].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При многократной экструзии PP H030 GP использовали линию гранулирования термопластов стренговым методом на базе одношнекового экструдера (шнек общего назначения, диаметр D 63 мм, длина $25D$, частота вращения 40 мин^{-1}) при температурах по зонам 200 (головка)–200–195–190 °С. В процессе экструзии контролировали внешний вид стренг и размеры получаемых гранул.

После сушки при 70 °С в течение двух часов определяли ПТР (200 °С, 21,19 Н, диаметр капилляра 2,09 мм, время выдержки 5 минут) и далее гранулы перерабатывали на термопластавтомате (ТПА) марки EM-180V (The Chen Hsong Group, China) в стандартные образцы по следующему режиму: температуры формы, сопла и по зонам пластификатора ТПА 15–205–210–200–190–180 °С (бункер); давление впрыска 32 МПа, время впрыска 0,5 с; давление и время подпитки формы расплавом на первой стадии соответственно 32 МПа и 1 с; давление и время подпитки формы расплавом на второй стадии 20 МПа и 15 с; время задержки пластикации 0,8 с; время выдержки без давления 16 с; время смыкания-размыкания формы 5,3 с; время сброса изделий 2,1 с; время паузы между циклами 0,5 с; давление пластикации при наборе дозы 1 МПа, частота вращения шнека 90 мин^{-1} . Общее время охлаждения составило 35,8 с. ТПА работал в автоматическом режиме. Литьевая форма [14] обеспечивала получение стандартного образца Брусок-1 для определения ударной вязкости полимерных материалов по Изоду

(ГОСТ 19109-84) и стандартного образца Лопатка-2 для определения их характеристик при растяжении (ГОСТ 11262-80).

Стандартные образцы испытывали спустя около двух недель с момента их производства. Лопатки испытывали на растяжение с использованием компьютеризированной машины ZE-400 при скорости нагружения 50 мм/мин. Определяли обычные показатели: предел текучести при растяжении (σ_{PT}) и соответствующее ему относительное удлинение (ϵ_{PT}), прочность (σ_{PP}) и удлинение при разрыве (ϵ_{PP}), а также напряжение (σ_{XT}) и относительное удлинение (ϵ_{XT}), отвечающие началу холодного течения растягиваемого образца (рис. 1). Соответствующие значения ϵ_p определяли по изменению расстояния между зажимами.

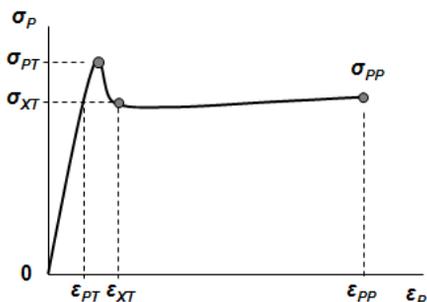


Рис. 1. Кривая растяжения ПП

Условную прочность при изгибе ПП оценивали как напряжение при достижении величины прогиба 6 мм (σ_{VI}) (Бруски-1, средняя часть, длина 60 мм, скорость нагружения 100 мм/мин, расстояние между опорами 40 мм). Ударную вязкость по Шарпи определяли на образцах без надреза (Бруски-1, средняя часть, длина 60 мм, копер с энергией маятника 4 Дж, расстояние между опорами 40 мм, температура минус 20 °С). Деформационную теплостойкость при изгибе (T_{II}) определяли на приборе ПТБ-1-2Ж (полидиметилсилоксановая жидкость ПМС-200, Бруски-1, напряжение 0,46 МПа, ГОСТ 12021-84). Усадку по Лопатке-1 (U_L) и Бруску-1 (U_B) определяли по изменению максимальных размеров полученных изделий относительно соответствующих размеров формирующей полости.

Возможные изменения в структуре PP H030 GP в процессе многократной экструзии изучали методом рентгенофазового анализа: дифрактометр ДРОН-3М, монохроматическое рентгеновское излучение SiK_{α} (длина волны $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), напряжение 30 кВ, сила тока 30мА, углы 2 θ в диапазоне 5-48°, шаг изменения угла 0,02° с экспозицией 0,6;

графитовый монохроматор на отраженном пучке перед детектором. Объектом исследования являлись образцы, вырезанные из средней части Брусков-1. Степень кристалличности определяли как отношение площади окристаллизованной части (пиков) к полной площади под профилем [15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первое гранулирование PP H030 GP моделировало процесс формирования бракованного профильно-погонажного изделия и его дробление. По сути, первая грануляция моделировала формирование потока дробленого «условно чистого вторичного полимерного сырья». Второе гранулирование моделировало процесс получения собственно гранулированного условно чистого вторичного полимерного сырья. Получаемый материал фактически является «третичным» и т.д.

Первые четыре цикла экструзии-грануляции не вызвали каких-либо замечаний. Однако далее отмечено явное ухудшение экструзионной «технологичности» полимера, проявляющееся в искривлении получаемых стренг и все больших хлопотах при их заправке в тянущие валки. По мере повышения кратности переработки несколько уменьшается диаметр получаемых стренг при неизменной частоте вращения тянущих валков, что явно указывает на снижение вязкости расплава перерабатываемого материала и на увеличение потока утечек. Определенный вклад в снижение производительности экструдера может внести и возможное частичное подплавление полимера в зоне загрузки шнека. Отмеченные негативные последствия многократной экструзии ПП можно было устранить путем снижения температуры по всем зонам пластикатора перед каждым последующим циклом переработки. Но, с целью соблюдения «чистоты» эксперимента, этого не делали. Характер изменения при этом ПТР согласуется с реально наблюдаемой картиной многократной экструзии (табл. 1).

Ухудшение экструзионной технологичности в производстве стренг происходит в процессе 5-ой экструзии. Очевидно, что в производстве изделий более ответственного назначения (труб, профилей) это произойдет раньше. Поэтому на рынке присутствует, главным образом четвертичный и более кратно переработанный PP H030 GP.

Переработка литьем под давлением многократно экструдированного PP H030 GP в достаточно толстостенные стандартные образцы (3 и 4 мм) не представила каких-либо трудностей. Все получаемые изделия имели стабильный натуральный цвет.

Многократная экструзия-грануляция сопровождается увеличением ПТР на 33 %, что указывает на снижение молекулярной массы ПП в

процессе переработки. Полученные образцы не разрушаются при комнатной температуре, но разрушаются при температуре минус 20°C и кратность переработки явно способствует этому: ударная вязкость снижается на 32 % (табл. 1). Весьма стабильны значения показателей при растяжении и изгибе (табл. 1), что согласуется с известными представлениями о малой зависимости механической прочности полимеров от их молекулярной массы при достижении степени полимеризации более 600 [16].

Таблица 1. Свойства многократно гранулированного PP H030 GP

Наименование показателя	Кратность гранулирования								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
ПТР, г/10 мин	2,4	2,4	2,4	2,4	2,5	2,7	2,8	2,9	3,2
σ_{PT} , МПа	34,5	34,0	33,7	33,7	33,2	34,5	34,1	34,3	35,4
ϵ_{PT} , %	12	11	11	12	10	11	11	11	12
σ_{XT} , МПа	19,3	19,0	18,3	17,7	17,8	18,1	17,9	18,1	19,6
ϵ_{XT} , %	26	24	22	27	22	24	22	24	24
σ_{PP} , МПа	15,8	15,4	13,9	13,5	14,7	14,5	15,6	15,0	17,3
ϵ_{PP} , %	40	38	38	44	39	39	42	42	39
$\sigma_{УИ}$, МПа	39,0	39,1	38,1	38,4	38,7	37,7	37,4	37,5	37,1
$a_{Ш}$, кДж/м ² (минус 20 °С)	29,8	31,9	29,1	28,6	26,9	25,4	23,7	22,0	20,2
$T_{И}$, °С	112		110		108		105		100
$У_{Б}$, %	1,1	1,1	1,1	1,1	1,2	1,2	1,1	1,1	1,0
$У_{Л}$, %	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,6

В процессе многократной переработки ПП методом экструзии происходят явные изменения в его структуре (рис. 2).

В изделиях из исходного ПП после первичной переработки литьем под давлением явно просматриваются рефлексы α -формы, присутствует и γ -форма в виде слабого пика в области 20,5° и размытого дуплета в области 21-22° (дифрактограмма 1), что согласуется с литературными данными [17-19]. После четвертого цикла экструзии-грануляции в литьевых образцах обнаружен интенсивный рефлекс β -формы, заметно увеличивается интенсивность рефлекса и α -формы. Такому состоянию системы отвечает и наибольший размер кристаллических образований (табл. 2). Однако при 6-кратной экструзии рефлекс β -формы проявляется уже в виде плеча, а после 8-кратной экструзии исчезает полностью (рис. 2), уменьшается и размер кристаллических образований (табл. 2). Дифрактограммы исходного ПП (кривая 1) и после 8-кратной экструзии (кривая 5) практически идентичны.

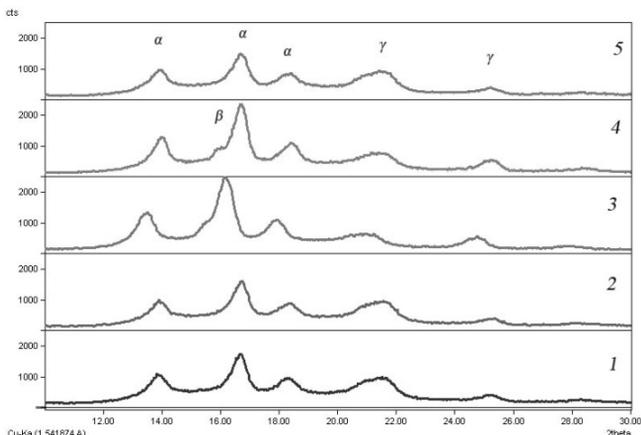


Рис. 2. Дифрактограммы PP N030 GP в зависимости от количества циклов гранулирования: 0 (1), 2 (2), 3 (4) 4 (6) и 5 (8).

Таблица 2. Средний размер кристаллических образований в PP N030

Кратность грануляции	0	2	4	6	8
ОКР, нм	15,5	15,5	19	17,5	16

Образование β -формы может быть объяснено эпитаксиальным ростом плоских кристаллитов β -формы на краевых кристаллах α -формы в диапазоне температур 110-140°C, образующихся вследствие ориентации макромолекул вблизи стенок формирующего инструмента [18, 19]. Возможными причинами исчезновения β -формы могут явиться перекристаллизация или снижение степени ориентации макромолекул вследствие снижения их молекулярной массы в процессе многократной переработки [17-20].

После 2-кратной экструзии ПП заметно возрастает его степень кристалличности, что позволяет предположить протекание деструктивных процессов с разрывом его макромолекул уже на этих стадиях переработки, т.к. более коротким полимерным цепям проще образовывать упорядоченные структуры. Степень кристалличности несколько возрастает после 4-кратной экструзии и далее практически не изменяется (табл. 3). Такой характер изменения степени кристалличности не согласуется с определенной зависимостью ПТР от кратности переработки (табл. 1). Возможно, что на первых трех стадиях экструзии степень снижения молекулярной массы ПП незначительна и не фиксируется прибором ИИРТ-М при температуре 200 °С, но заметно сказывается на

внутренней структуре полимера после охлаждения. Стабильность значений степени кристалличности при последующих циклах экструзии может быть обусловлена постепенным «выводом» из процесса кристаллизации макромолекул с все меньшей молекулярной массой.

Таблица 3. Степень кристалличности PP H030 GP в зависимости от кратности грануляции

Кратность грануляции	Кристалличность, %
0	46,2
2	53,1
4	54,6
6	54,2
8	54,6

В целом, полученные экспериментальные данные свидетельствуют о высокой эффективности термостабилизатора, используемого в производстве PP H030 GP (ООО «Полиом», группа «Титан»). Достаточно высока стабильность механических показателей в процессе многократной грануляции при снижении ударопрочности при температуре минус 20 °С на 32 %. Это важно в плане переработки технологических отходов, образующихся в производстве изделий из данного полимера, и переработки бытовых отходов потребления без дополнительного использования термостабилизаторов.

ВЫВОДЫ

Изучено влияние 8-кратной экструзии-грануляции полипропилена PP H030 GP на формирование его свойств. Деструкция полимерных цепей, отражаемая значением показателя текучести расплава, наблюдается в процессе 4-кратной экструзии. Особенностью формирования структуры полипропилена является появление рефлексов β-формы после 4-кратной переработке и их исчезновение на восьмом цикле переработки. При этом степень кристалличности повышается до 54,6 % и далее не изменяется. Для производства профильных изделий неотвественного назначения может быть использован PP H030 GP с кратностью предварительной экструзии не более трех. Все продукты 8-кратной экструзии могут быть переработаны литьем под давлением с комплексом свойств первичного PP H030 GP, но с более низкой ударопрочностью при температуре минус 20 °С.

Работа выполнена при финансовой поддержке в научно-технической сфере в рамках программы УМНИК, договор

№ 13119ГУ/2018 от 23.05.2018 г. и рамках Гранта правительства Тульской области, договор № ДДС/173 от 19.10.2021 г.

Список литературы

1. Основы технологии переработки пластмасс / Власов С.В., Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н., Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Суриков П.В., Ушакова О.Б. - Под ред. В.Н. Кулезнёва и В.К. Гусева. М.: Химия, 2004. 600 с.
2. Производство изделий из полимерных материалов / Крыжановский В.К., Кербер М.Л., Бурлов В.В., Паниматченко А.Д. - Под ред. Крыжановского В.К. СПб.: Профессия, 2008. 464 с.
3. Luiz Gustavo Barboza, Matheus Piaiz, Gustavo Henrique Ceni. Analysis of Impact and Tensile Properties of Recycled Polypropylene. Int. J. of Materials Eng. 2017. V. 7. N 6. P. 117-120. DOI: 10.5923/j.ijme.20170706.03.
4. Mahendrasinh M. Raj, Hemul V. Patel, Lata M. Raj and Naynika K. Patel. Studies on mechanical properties of recycled polypropylene blended with virgin polypropylene. Int. J. of Sci. Inv. Today. 2013. V. 2. N 3. P. 194-203.
5. Грищенко В. В., Гольдаде В. А., Кудян С. Г., Гайдук В. Ф. Подготовка отходов термопластичных полимеров для переработки в нетканые волокнистые материалы. Материалы, технологии, инструменты. 2006. Т. 11. № 1. С. 78-83.
6. González-González V.A., Nera-VeLázquez G., Angulo-Sánchez J.L. Polypropylene chain scission and molecular weight changes in multiple extrusion. Polym. Degrad. and Stab. 1998. V. 60. N 1. P. 33-42. Doi: 10.1016/S0141-3910(96)00233-9.
7. Ла Мантия Фр. Вторичная переработка пластмасс. Пер. с англ. под ред. Г.Е. Заикова. СПб.: Профессия. 2006. 400 с.
8. Пономарев А.Н., Богомолов И.И., Базаров С.Х., Гоготов И.Н. Получение, переработка и исследование свойств полипропилена с оксибиоразлагающими добавками. Полимерные материалы. 2010. № 7-8. С. 50-57.
9. Tochacek Jiri, Jancar Josef. Processing degradation index (PDI) - A quantitative measure of processing stability of polypropylene. Polym. Test. 2012. V. 31, N 8, P. 1115-1120.
10. Meng Xin, Gong Weiguang, Xin Zhong, Cai Zhi. Study on the antioxidant activities of benzofuranones in melt processing of polypropylene. Polym. Degrad. and Stab. 2006. N. 91, N 12, P. 2888-2893.

11. Canevarolo Sebastiao V., Babetto Clelia. Effect of screw element type in degradation of polypropylene upon multiple extrusions. *Adv. Polym. Technol.* 2002. V. 21, N 4, P. 243-249.
12. Jansson Anna, Moller Kenneth, Gevert Thomas. Degradation of post-consumer polypropylene materials exposed to simulated recycling - mechanical properties. *Polym. Degrad. And Stab.* 2003. V. 82, N 1, P. 37-46.
13. ООО «Полиом». Техническая информация о PP H030 GP. URL: http://www.titan-omsk.ru/produktsiya_i_uslugi/polipropilen/PPH030GP.pdf (дата обращения 16.12.2018).
14. Алексеев А.А., Лобанов А.В., Алексеев А.А. (мл.), Осипчик В.С. Особенности переработки полипропилена 01250 и 21270 литьем под давлением в достаточно толстостенные изделия. *Изв. ТулГУ. Естественные науки.* 2014. Вып. 1. Ч. 2. С. 252-263.
15. Рабек Я. Экспериментальные методы в химии полимеров: в 2 – х частях. Часть 2. Пер. с англ. Я.С. Выгодского – М.: Мир. 1983. 480с.
16. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Под ред. А.А. Аскадского. М.: Научный мир, 2007. 576 с.
17. Luljeta Raka, Gordana Bogoeva – Gaceva. Crystallization of polypropylene: application of differential scanning calorimetry. Part II. Crystal forms and nucleation. *Contribution, Sec. Math. Tech. Sci.* 2008. V. 29, N 1-2. P. 69-87. DOI: 10.20903/csnmbs.masa.2008.29.1-2.
18. Nakamura K., Shimizu S., Umemoto S., Thierry A., Lotz B., Okui N. Temperature Dependence of Crystal Growth Rate for α and β Forms of Isotactic Polypropylene. *Polymer J.* 2008. V. 40. N. 9. P. 915–922. DOI:10.1295/polymj.pj2007231.
19. Lotz B. α and β phases of isotactic polypropylene: a case of growth kinetics 'phase reentrancy' in polymer crystallization. *Polymer.* 1998. V. 39. N. 19. P. 4561–4567. DOI: 10.1016/s0032-3861(97)10147-1/

УДК 678.746.222:746.222-134.622-746.222:-19

**СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИСТИРОЛА И
СТАТИСТИЧЕСКОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА
ТИПА СТИРОЛ-БУТАДИЕН/СТИРОЛ-СТИРОЛ**

Коробко Е.А.¹, Алексеев А.А. мл.², Яранцева Н.В.¹

¹Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева,

²ООО «ГарантПолимер», г. Новомосковск,

E-mail: nirhtu-pppm@mail.ru

Установлено, что введение в полистирол марки ПСМ-115 статистического блок-сополимера типа стирол-бутадиен/стирол-стирол марки СтироТЭП-70 в количестве 5-20% обеспечивает возможность получения материалов белого цвета, имитирующих перламутр при одновременном повышении ударопрочности матричного полимера.

Ключевые слова: полистирол, термоэластопласты, блок-сополимеры СБС, статистические блок-сополимеры СБ/СС, СтироТЭП-70, смеси, свойства, перламутровый эффект.

**PROPERTIES OF MIXTURES OF POLYSTYRENE AND STATIS-
TICAL BLOCK COPOLYMER OF
STYRENE-BUTADIENE / STYRENE-STYRENE TYPE**

Korobko E.A.¹, Alekseev A.A. young², Yarantseva N.V.¹

¹Novomoskovsk Institute of Mendeleev University
of Chemical Technology,

²Limited Liability Company «GarantPolymer», Novomoskovsk

It was found that the introduction of a statistical block copolymer of the styrene-butadiene / styrene-styrene type StyroTEP-70 in an amount of 5-20% into PSM-115 grade polystyrene makes it possible to obtain white materials that imitate mother-of-pearl while simultaneously increasing the impact resistance of the matrix polymer.

Key words: polystyrene, thermoplastic elastomers, SBS block copolymers, SB / SS statistical block copolymers, StyroTEP-70, mixtures, properties, pearlescent effect.

ВВЕДЕНИЕ

Особенностью свойств полистирола (ПС) является оптическая прозрачность и низкая ударопрочность.

Первый качественный показатель ПС устраивает всех и широко используется на практике при получении прозрачных бесцветных изделий и обеспечивает возможность их окрашивания в широкую палитру

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

ру цветов. Ряд пигментов придает изделиям из ПС особые цветовые эффекты (перламутровые, интерференционные, люминесцентные, флуоресцентные).

Следует отметить, что особые цветовые эффекты могут быть достигнуты и при смешении полистирола с другими прозрачными полимерами. Непременным условием реализации этих эффектов является гетерогенность полимерной структуры и различные показатели преломления ее фаз.

Так, интерференционный эффект полимерной поверхности может быть достигнут переработкой литьем под давлением смеси гранул 4-х типов следующего состава (мас. ч.):

Гранулы первого типа	1 - 7
Гранулы второго типа	83 - 97
Гранулы третьего типа	1 - 10
Гранулы четвертого тип	0,2 - 0,7

При этом гранулы первого типа состоят из прозрачного ПС, гранулы второго типа состоят из сополимера стирола и акрилонитрила (САН), гранулы третьего типа изготовлены из смеси следующих полимеров: полиметилметакрилата (ПММА), ПС, САН и полиолефина (ПП 21030 или ПЭВД 15803-020) при следующем соотношении между компонентами (мас. ч.):

ПММА	45 - 75
ПС	5 - 20
САН	10 - 30
Полиолефин	2 - 12

а гранулы четвертого типа изготовлены из смеси тех же полимеров, что и гранулы третьего типа, но при следующем соотношении компонентов (мас. ч.):

ПММА	10 - 20
ПС	45 - 75
САН	10 - 30
Полиолефин	4 - 15

К числу недостатков предложенного технического решения можно отнести многокомпонентность состава материала и многостадийность процесса его получения. Невысока и ударпрочность композиций (1,8 -2,4 кДж/м²).

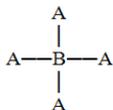
Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

Перечень материалов на основе ПС с особыми цветовыми эффектами далеко не ограничивается представленным выше примером.

Второй качественный показатель ПС никого не устывает, что обусловило постановку огромного количества работ по его повышению. Их результатами являются ударопрочный полистирол (УПС), акринитрилбутадиенстирольные пластики (АБС-пластики), блок-сополимеры типа стирол-бутадиен-стирол (БСПЛ СБС).

Большое внимание было уделено возможности повышения ударной вязкости ПС путем введения в его состав БСПЛ СБС.

В одной из первых работ, поставленных в этом направлении, предлагалось использовать в качестве модификатора ударопрочности графт-каучука общей формулы [2],



где: А – привитые цепи полистирола,

В – полибутадиеновая фаза.

Однако далее более эффективными оказались собственно БСЛ СБС, получаемые ионной блочной сополимеризацией стирола и бутадиена в растворах.

Положительный эффект был достигнут, в частности, применением по целевому назначению БСЛ линейной структуры:



(содержание связанного стирола от 50 до 88 % + органический пероксид) [3],



(содержание связанного стирола от 35 до 60 %) [4],



(содержание связанного стирола от 30 %) [5, 6].

БСПЛ СБС линейной структуры (А—В—А) марки ДСТ-30 может быть использован и для повышения ударной вязкости УПС) [7].

В патенте [8] промышленные стадии получения полистирола, бутадиен-стирольных блок-сополимеров и их последующего смешения совмещены в одном технологическом процессе: синтез линейного «живого» БСПЛ структуры



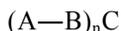
и далее, в этом же или другом реакторе, синтез полистирола. При содержании блочного полистирола 40% и общем содержании связан-

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

ного стирола 80% получен сверхударопрочный полистирол с теплоустойчивостью обычных марок ударопрочного полистирола (105 °С), чему способствовало образование макромолекул БСПЛ с длинным полистирольным «хвостом»



Повышения ударной вязкости достигнуто и при модификации ПС добавками БСПЛ типа СБС радиальной структуры:



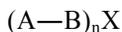
где: А – блок полистирола (содержание связанного стирола в БСПЛ от 5 до 60 мас. %),

В – блок полибутадиена,

С – полимерный агент сочетания,

n – число привитых блоков [9]

и радиальной структуры



где: А – блок полистирола (содержание связанного стирола в БСПЛ 30 мас. %),

В – блок полибутадиена),

X – мономерный агент сочетания

n – число привитых блоков [10]

За последние десятилетия большое внимание исследователей было уделено созданию прозрачных термопластичных композиций на основе полистирола с повышенной эластичностью.

Такие композиции могут быть получены смешением полистирола с модифицирующими агентами, представляющими собой двухблочные бутадиен-стирольные сополимеры структуры



где: А – блок полистирола,

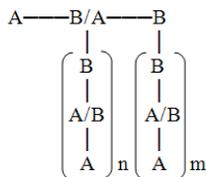
В/А – блок статистического сополимера бутадиена (В) и стирола (А) [11].

Общее содержание связанного стирола в БСПЛ от 25 до 80 мас. %, в том числе от 10 до 20 % в статистических блоках.

Высокий комплекс механических показателей, сочетающийся с прозрачностью получаемых изделий, достигнут при использовании в качестве модифицирующего агента смеси от 30 до 60 % по массе бутадиен-стирольных блок-сополимеров линейной структуры



и от 70 до 40 % по массе бутадиен-стирольных блок-сополимеров разветвленной структуры



где: А – блок полистирола,

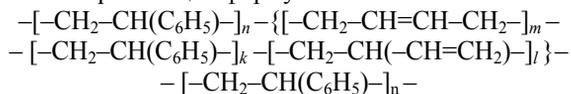
В – блок полибутадиена,

В/А – блок статистического СПЛ бутадиена (В) и стирола (А), при общем содержании смеси блок-сополимеров в ПС от 10 до 50 мас. % [12]. Общее содержание связанного стирола в БСПЛ от 50 до 80 мас. %, в том числе блочного от 50 до 58 мас. %.

Для получения прозрачных ударопрочных материалов могут быть использованы смеси ПС и БСПЛ СБС серии «Стиролюкс» [13].

Целью настоящей работы явилось исследование смесей ПС с аналогом Styrolux 693D – БСПЛ марки СтироТЭП-70 производства Воронежского филиала ВНИИСК им. Акад. С.В. Лебедева (опытная партия).

Согласно данным [14], продукт СтироТЭП-70 представляет собой полистирол-*стат*-сополи(*транс*-1,4-бутадиен/стирол/1,2-бутадиен)-полистирол общей формулы:



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Гранулированный полистирол марки ПСМ-115 (ГОСТ 20282) и БСПЛ СтироТЭП-70 с размером частиц не более 4 мм смешивали в лабораторном холодном лопастном смесителе в течение 5-10 минут при частоте вращения ротора 100 об/мин.

Полученную смесь сушили при температуре 80°C в течение 1 часа и далее гранулировали стренговым методом (линия на базе одношнекового экструдера Schwabentan с диаметром шнека 32 мм и L/D 24) при температурах по зонам: 200 (головка) – 200 – 190 – 180°C, частота вращения шнека 30 об/мин.

Полученный гранулированный материал перерабатывали литьем под давлением на термопластавтомате (ТПА) ДХ-3224. Литьевая форма обеспечивала получение за один впрыск стандартного образца

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

Брусек типа 1 по ГОСТ 19109 и стандартной Лопатки типа 2 по ГОСТ 11262.

Условия литья под давлением: температура формы 30°C, температура по зонам ТПА 210-200°C (две зоны нагрева), давление литья 80 МПа, время впрыска 2 с, давление подпитки формы расплавом 50 МПа, время подпитки формы расплавом 10 с, время охлаждения без давления 30 с, время цикла литья 50 с, давление пластикации 2 МПа.

Условия испытаний. Показатель текучести расплава определяли по ГОСТ 28250. Ударную вязкость материала определяли в рамках общих требований ГОСТ 4647 на образцах длиной 80 мм, шириной 10 мм и толщиной 4 мм, вырезанных из центральной части Лопаток № 2, расстояние между опорами 40 мм, энергия маятника 4 Дж. Показатели при растяжении определяли в рамках общих требований ГОСТ 11262 на образцах Лопатка типа 2 при скорости нагружения 50 мм/мин, относительные удлинения при растяжении фиксировали по достижению соответствующих расстояний между зажимами разрывной машины ZE-400.

Свойства композиций представлены в таблице 1.

Таблица 1. Свойства смесей ПСМ-115 + СтироТЭП-70

Состав и свойства композиции	Композиция			
	1	2	3	4
Содержание СтироТЭП-70, в ПС, мас. %	3	5	10	20
Ударная вязкость, кДж/м ²	13,4	17,9	21,4	31,6
Предел текучести при растяжении, МПа	43,1	40,7	38,8	36,9
Прочность при разрыве, МПа	42,2	39,0	36,2	29,4
Относительное удлинение при разрыве, %	3	6	7	14
Показатель текучести расплава, г/10 мин	4,4	4,7	5,2	6,1
Эффект перламутра	нет	да	да	да

Для сравнения в табл. 2 представлены свойства исходных компонентов и ударопрочного полистирола марки УПС-0612Л (ГОСТ 28250).

ПС, СтироТЭП-70 и УПС0612Л перерабатывали в стандартные образцы литьем под давлением на ТПА ДХ-3224 при температурах по зонам пластикатора 190-180°C. Образцы испытывали по методикам испытаний смесей ПС+СтироТЭП-70.

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

Повышение ударопрочности ПС при введении в его состав БСПЛ СтироТЭП-70 представляется ожидаемым результатом, неизвестны были только конкретные результаты. А они таковы: при введении СтироТЭП-70 в состав ПС в количестве 5, 10 и 20 % по массе ударная вязкость ПС-115 увеличивается соответственно почти 1,5, 1,7 и 2,6 раза.

Таблица 2. Сравнительные свойства исходных компонентов, их смесей и УПС-0612Л

Свойства материала	ПСМ-115	Стиро-ТЭП-70	ПСМ + СтироТЭП-70	УПС-0612Л
Эффект перламутра	нет	нет	да	нет
Ударная вязкость, кДж/м ²	12,2	НР	17,9-31,6	27,3
Предел текучести при растяжении, МПа	46,0	11,6	36,9-40,7	25,5
Прочность при разрыве, МПа	44,5	12,8	29,4-39,0	24,8
Относительное удлинение при разрыве, %	1,5	более 500	6-14	6
Показатель текучести расплава, г/10 мин	4,3	16	4,7-6,1	4,3

Неожиданным результатом является получение изделий с перламутровым блеском. Очевидно, что при смешении ПС с БСПЛ СтироТЭП-70, в отличие от БСПЛ СБС серии «Стиролюкс», формируется двухфазная полимерная структура.

Работа выполнена при финансовой поддержке в научно-технической сфере в рамках программы УМНИК, договор № 13119ГУ/2018 от 23.05.2018 г. и рамках Гранта правительства Тульской области, договор № ДДС/173 от 19.10.2021 г.

Список литературы

1. Пат. РФ 2230079. МПК С08L 25/12. Полимерная композиция /Генель Л.С., Галкин М.Л., Аксенова Т.И., Розанцев Э.Г. Патентообладатель Генель Леонид Самутлович. Заявл. 28.11.2002. Оpubл. 10.06.2004. Статус: прекратил действие.
2. Пат. США 3213159 А. МПК С08F 279/02, С08L 25/06, С08L 51/04 (US Cl. 260-876). Method of blending polystyrene and graft copolymer of styrene with butadiene polymer /Adomaitis Domas. – Патентообла-

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

- датель «Standard Oil Company». Заявл. 26.04.1962. Оpubл. 19.10.1965. Статус: прекратил действие.
3. Пат. США 3476829 А. C08L 25/06, C08L 53/00, C08L 53/02, C08L 9/00 (US Cl. 260-876). High impact polystyrene comprising a cross-linked blend of polystyrene, a diene rubber and a solution polymerized block copolymer /Gruber Jerry T., Childers Clifford W. Патентообладатель «Phillips Petroleum Company». Заявл. 05.01.1966. Оpubл. 04.11.1969. Статус: прекратил действие.
 4. Пат. США 3907929 А. C08L 25/02, C08L 53/00, C08L 9/00 (US Cl. 260/876 В, 260/879, 260/880 В, 260/892, 260/894, 260/DIG. 32). Compatible three-component polymer alloys /Durst Richard R. Патентообладатель «The General Tire & Rubber Company». Заявл. 29.04.1974. Оpubл. 23.09.1975. Статус: прекратил действие.
 5. Авт. св. СССР № 308027 А1. МПК C08L 25/04. Полимерная композиция на основе полистирола и сополимера бутадиена и стирола /Ткачева В.С., Акутин М.С., Андрианов Б.В., Варданян М.С., Файдель Г.И., Зисман Д.О., Газин В.А., Турянский М.Л. Заявитель «Московский химико-технологический институт им. Д.И. Менделеева». Заявл. 25.12.1968. Оpubл. 01.08.1971.
 6. Термоэластопласты / Под ред. В.В. Моисеева. – М.: Химия, 1985. 184 с.
 7. Алексеев А.А. (мл.), Осипчик В.С., Кириченко Э.А. Свойства смесей ударопрочного полистирола с термоэластопластом //МКХТ-2003. Успехи в химии и химической технологии: Сб. научн. тр. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. Т.17. № 5. С. 23-31.
 8. RU 2073025 С1. МПК C08F297/04. Способ получения бутадиенстирольного блок-сополимера, наполненного полистиролом / Глуховской В.С., Моисеев В.В., Горшкова Г.Ф., Митин И.П., Молодыка А.В., Рьльков А.А., Рачинский А.В., Привалов В.А., Коган Э.В., Шамраевский М.Я., Коловай В.Г., Маков С.А., Гринев В.Г., Ермилов В.В. Патентообладатель «Воронежский филиал государственного предприятия «Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В.Лебедева». Заявл. 02.11.1992. Оpubл. 10.02.1997. Статус: прекратил действие.
 9. US 3637554 А. C08L 25/06, C08F 297/044, C08G 81/022, C08L 51/04, C08L 53/02 (US Cl. 260-23.7 R). Polystyrene composition /Childers Clifford W. Патентообладатель «Phillips Petroleum Company». Заявл. 07.11.1966. Оpubл. 25.01.1972. Статус: прекратил действие.
 10. SU 1065441 А1. МПК C08G 3/20, C08L 25/06, C08L 25/10. Способ получения ударопрочной композиции /Глуховской В.С., Гаршин А.П., Цыбин Ю.С., Бурминская В.М., Тихомиров Г.С. Патентооб-

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

- ладатель «Воронежский филиал ВНИИ синтетического каучука». Заявл. 30.12.1981. Оpubл. 07.01.1984. Статус: прекратил действие.
11. RU 2068860 C1. МПК C08L25/06, C08L25/10. Полимерная композиция / Рупышев В.Г., Кудрявцева Т.В., Бурдейная Т.А., Гинзбург Л. И., Усов В. Н., Лебедев И.М. Патентообладатель «Охтинское научно-производственное объединение «Пластполимер». Заявл. 28.12.1992. Оpubл. 10.11.1996. Статус: прекратил действие.
 12. RU 2237687 C2. МПК C08L 25/06, C08L 53/02. Полимерная композиция высокой прозрачности / Кустро Серджо, Кувалло Клаудио, Гобби Кристина. Патентообладатель «Эникем С.п.А». Заявл. 04.12.1999. Оpubл. 10.10.2004. Статус: прекратил действие.
 13. STYROLUX (BASF) SBS //Сайт: РоссПолимер. - https://rosspolimer.ru/produktsiya/catalog_ps/sbs/ (дата обращения 14.10.2021).
 14. Алексеев А.А., Лобанов А.В., Осипчик В.С., Глуховской В.С., Аристов В.М., Алексеев А.А.мл. Свойства высокостирольного бутадиев-стирольного блок-сополимера //Пластические массы, 2013. № 4. С. 12-15.

УДК 544.478.13

**ПОЛУЧЕНИЕ ВОДОРОДСОДЕРЖАЩЕГО ГАЗА
КОНВЕРСИЕЙ НИЗШИХ СПИРТОВ
НА НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

*Антонюк С.Н.¹, Артёмовко Н.Н.¹, Паршонов Р.А.¹, Волченкова С.А.²,
Боевская Е.А.², Голосман Е.З.²*

¹ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет»

РТУ МИРЭА

²ООО «НИАП-Катализатор»

e-mail: antonyuk2006@yandex.ru

Исследованы восстановленные никельсодержащие катализаторы на носителях диоксид кремния (SiO_2) и оксид алюминия ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Рассмотрена эффективность применения катализаторов, которые были предварительно прокалены с дальнейшим восстановлением – ($\text{Ni} + \text{CeO}_2$) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ($\text{Ni} + \text{CeO}_2$) / SiO_2 и катализаторов в условиях восстановительного прокаливания в процессе паровой конверсии этанола.

Ключевые слова: никельсодержащие катализаторы, паровая конверсия, этиловый спирт, носители катализаторов, промотирование, восстановительное прокаливание.

**PRODUCTION OF HYDROGEN-CONTAINING GAS
BY CONVERSION OF LOWER ALCOHOLS
ON NICKEL-CONTAINING CATALYSTS**

*Antonyuk S.N.¹, Artyomenko N.N.¹, Parshonok R.A.¹, Volchenkova S.A.²,
Boevskaya E.A.², Golosman E.Z.²*

¹FGBOU VO "MIREA - Russian Technological University" RTU MIREA

²LLC "NIAP-Catalyst"

Reduced nickel-containing catalysts on silicon dioxide (SiO_2) and aluminum oxide ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) carriers have been studied. The efficiency of the use of catalysts that were pre-calcined with further reduction - ($\text{Ni} + \text{CeO}_2$) / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, ($\text{Ni} + \text{CeO}_2$) / SiO_2 and catalysts under conditions of reducing calcination in the process of ethanol steam conversion is considered.

Keywords: nickel-containing catalysts, steam conversion, ethyl alcohol, catalyst carriers, promotion, reducing calcination.

В последнее время наблюдается удорожание основных продуктов нефтепереработки из-за постоянного роста цен на нефтяное сырьё. Ведется активный поиск альтернативных нефти источников для получения органического сырья и компонентов моторных топлив. Одним из перспективных источников является биомасса, выступающая по

сути аккумулятором углеродных соединений. Наиболее перспективным и экологически чистым видом топлива считается водород [1,2].

В настоящее время паровая конверсия низших алифатических спиртов, в частности, биоэтанола, является новым и интересным направлением как основного пути получения водорода. Данный способ считается привлекательным за счет этанола, так как он обладает следующим рядом преимуществ по сравнению с другими видами топлива – легче хранить, обрабатывать и транспортировать безопасным способом из-за его низкой токсичности и летучести, а также можно получать из растительной биомассы. Паровая конверсия этанола является процессом, катализируемым никельсодержащими системами [3].

Для паровой конверсии этанола были синтезированы никельсодержащие катализаторы промотированные оксидом церия. Синтез катализаторов проводили с помощью метода пропитки носителей по влагоёмкости водным раствором металлосодержащей соли. В качестве исходного компонента использовали никель (II) нитрат гексагидрат ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) и церий (III) нитрат гексагидрат ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). В таблице 1 представлен химический состав приготовленных катализаторов.

Таблица 1. Составы приготовленных катализаторов.

Наименование	Химический состав, % масс.			
	Ni	CeO ₂	γ -Al ₂ O ₃	SiO ₂
Ni + CeO ₂ / γ -Al ₂ O ₃	7,0	2,5	90,5	-
Ni + CeO ₂ / SiO ₂	7,0	2,5	-	90,5

Процесс паровой конверсии этилового спирта проводили в проточном реакторе в диапазоне температур 400 – 700 °С и объемной скорости подачи сырья 0,6ч⁻¹. Мольное соотношение этанол : вода в реакционной смеси составляло 1:10. Анализ продуктов реакции проводили газохроматографическими методами.

Во всем исследуемом интервале температур в продуктах реакции отсутствует этанол, что свидетельствует о его полной конверсии, а основным продуктом является водород, содержание в газе которого увеличивается с ростом температуры и достигает своего максимального значения при температуре 650 °С. При этом с ростом температуры также происходит увеличение содержания диоксида углерода в продуктах от 18 до 25%, а при температурах выше 600 °С количество CO₂ снижается до 21-19%, что может быть обусловлено протеканием реакции гидрирования диоксида углерода с образованием СО.

На рис. 1 представлена зависимость выхода водорода от температуры реакции в процессе паровой конверсии этилового спирта.

Восстановительное прокаливание (ВП) в токе водорода (500°С, 5 часов) образцов катализатора по сравнению с катализаторами, которые подготавливались к процессу в два этапа: предварительное прокаливание (400°С, воздух, 4 часов) и восстановление (500°С, водород, 5 часов) (П, В), приводит к повышению качества продуктовой газовой смеси – наблюдается повышение выхода водорода.

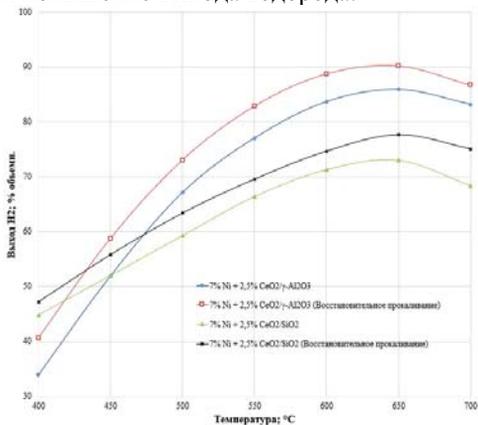


Рис. 1. Зависимость выхода водорода на промотированных никельсодержащих катализаторах при объемной скорости 0,6 час⁻¹.

С ростом температуры выход H₂ достигает своего максимального значения при температуре 650°С (90,2% для катализатора (Ni + CeO₂)/γ-Al₂O₃). При этом можно заметить, что на обоих образцах (ВП) содержание метана снижается с 17,6% об. и достигает минимальных значения 0,1% об. на катализаторе Ni + CeO₂/γ-Al₂O₃ (рис. 2).

Как видно из рисунка, с ростом температуры содержание метана в газе для всех образцов катализаторов снижается до остаточного содержания менее 2,2% об. при температуре 700°С, причем, что может быть обусловлено протеканием реакции паровой конверсии метана. Также видно, что катализаторы, которые использовались после (ВП) показывают наименьший выход CH₄ по сравнению с катализаторами (П, В). Это можно объяснить за счет того, что такие катализаторы обладают большей активностью и, следовательно, реакция паровой конверсии метана протекает с большей интенсивностью. Такое различие в активности и селективности образцов также может быть связано с различиями в величине удельной поверхности и дисперсности активного компонента. Удельная поверхность образцов катализаторов на основе γ-Al₂O₃ приготовленных методом восстановительного прокаливания составила после катализа 195 м²/г, а при последовательном

прокаливании и восстановлении $117 \text{ м}^2/\text{г}$. При этом размер кристаллитов Ni по данным РФА составил менее 70 \AA . В то же время удельная поверхность отработанных в катализе образцов на основе SiO_2 составила в случае восстановительного прокаливании $439 \text{ м}^2/\text{г}$ по сравнению с последовательным прокаливанием и восстановлением $430 \text{ м}^2/\text{г}$. И, соответственно, размер кристаллитов Ni оставил 90 \AA и 240 \AA .

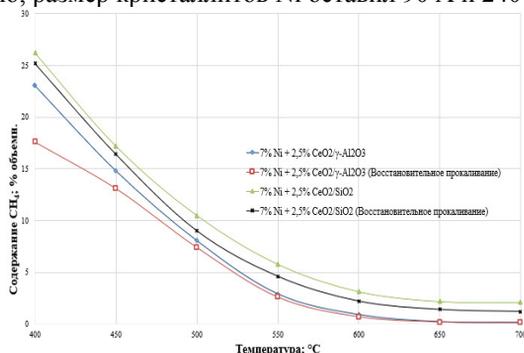


Рис.2. Зависимость содержания CH_4 от температуры в газообразных продуктах на промотированных никельсодержащих катализаторах при объемной скорости $0,6 \text{ час}^{-1}$

Таким образом, результаты исследования процесса паровой конверсии водно-этанольной смеси подтверждают эффективность промотирования никельсодержащих катализаторов оксидом церия, причем более эффективные по активности и селективности каталитические системы получены в условиях восстановительного прокалывания образцов в токе водорода.

Список литературы

1. Якимова М.С., Третьяков В.Ф., Французова Н.А., Ярыгина Л.О. Получение водородсодержащего газа паровой конверсией этанола. Вестник МИТХТ. 2010, Т.5, № 4, С. 93-97.
2. Третьяков В.Ф., Якимова М.С., Мастюнина Т.Н., Бурдейная Т.Н. Биоэтанол – альтернативный источник получения моторных топлив и химических продуктов. Вестник МИТХТ, 2006, Т.1, № 4, с. 86-91.
3. Никишин Д.В., Антонюк С.Н., Арутюнов Б.А., Боевская Е.А., Голосман Е.З. Исследование изменения каталитических свойств систем с повышением их теплопроводности. В кн.: XXI Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. В 6 т. Т. 1: тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Санкт-Петербург, 9-13 сентября 2019. С. 224.

УДК 678.844:678.842

МОДИФИКАЦИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ И РЕЗИН С ЦЕЛЮ СОЗДАНИЯ ТЕПЛОСТОЙКИХ ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Костылева Е.И., Новиков А.Н., Минаева В.А., Ильина Т.А.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

e-mail: ike08@mail.ru

Синтезированы новые металлсодержащие кремнийорганические соединения, которые изучены в качестве модификаторов полиорганосилоксановых жидкостей и резин. Получены силиконовые композиционные материалы с высокими термостабильностью и диэлектрическими характеристиками.

Ключевые слова: полидиметилсилоксановая жидкость, дивинилсилоксановый каучук, термостабильность, деструкция, гелеобразование, модификация, ацетилацетонаты d-элементов

MODIFICATION OF ORGANOSILICON LIQUIDS AND RUBBERS IN ORDER TO CREATE HEAT-RESISTANT INSULATING MATERIALS

Kostyleva E.I., Novikov A.N., Minaeva V.A., Ilyina T.A.

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University
of Chemical Technology

New metal-containing organosilicon compounds have been synthesized, which have been studied as modifiers of polyorganosiloxane liquids and rubbers. Silicone composite materials with high thermal stability and dielectric characteristics were obtained.

Keywords: polydimethylsiloxane liquid, dimethylsiloxane rubber, thermal stability, destruction, gelation, modification, acetylacetonates of d-elements

Известно, что полиорганосилоксаны и композиционные материалы на их основе широко используются в качестве теплоносителей, демпферных жидкостей, огнестойких керамообразующих материалов. Поэтому актуальной задачей на данный момент является увеличение сроков службы данных материалов за счёт подавления окислительных процессов, которые могут происходить в них при высоких температурах. Наиболее эффективными материалами в данном случае являются соединения d- и f-элементов [1-3].

Известно, что термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов имеет радикальный механизм [2]. Для ее ингибирования воз-

можно использовать металлы высоких степеней окисления с большим координационным числом. Поэтому в работе изучен синтез и введение в полиорганосилоксаны кремнийорганических термостабилизаторов, содержащих хелатные комплексы титана (IV), циркония (IV), гафния (IV), ванадия (IV), с целью увеличения термостабильности и диэлектрических характеристик силиконовых жидкостей и компаундов.

Вначале были синтезированы ацетилацетонаты титана (IV), циркония (IV), гафния (IV), ванадия (IV). Полученные соединения были идентифицированы методом ИК-спектроскопии.

Далее были получены растворимые в силиконах кремнийорганические производные синтезированных β -дикетонатов реакцией гидросилилирования α, ω – дигидроолигодиметилсилоксаном. Синтез осуществляли при температуре 180°C в течении 2 часов в среде растворителя о-дихлорбензола. Мольное соотношение $\text{HMe}_2\text{SiO}(\text{Me}_2\text{SiO})_6\text{SiMe}_2\text{H}$ при взаимодействии с $\text{M}(\text{O}_2\text{C}_5\text{H}_7)_4$ (ацетилацетонатом металла) составило 4:1.

Контроль за ходом реакции осуществлялся с помощью ИК-спектроскопии по изменению интенсивности полосы поглощения (Si-H) в области 2130-2200 cm^{-1} в пробах, которые периодически отбирались из реакционной смеси. Реакцию прекращали после того, как конверсия Si-H-групп составляла 97-99%.

Полученные полиметаллоорганосилоксаны (МОС) были испытаны в качестве термостабилизаторов полидиметилсилоксановой жидкости типа ПМС, а также наполненных композиций на основе дивинилсилоксанового каучука ДВК.

Термостабильность определяли при 300 °С по времени начала гелеобразования (начало структурирования сопровождается появлением пленки на поверхности образца жидкости. Модифицирующие добавки брали в таком количестве, чтобы содержание металла в образце составляло $2,3 \cdot 10^{-3}$ - $3,5 \cdot 10^{-3}$ г/(кг смеси). С этой целью образец ПМС-50, содержащий заданное количество модификатора, помещали в тигле в термощкаф, нагретый до 300 °С. Результаты приведены в табл. 1 Установлено, что начало термоокислительной деструкции в значительной степени определяется природой металла. Время гелеобразования изменяется от 0.25 до 90 часов. Выявлено, что наиболее эффективными являются соединения гафния и ванадия.

Смеси жидких силиконовых каучуков или ПМС с кремнеземными наполнителями часто используются в качестве высокотемпературных консистентных смазок. В работе изучено влияние металлосилоксановых добавок на термостабильность жидкого дивинилсилоксанового

каучука, наполненного пирогенным и коллоидальным диоксидом кремния.

Таблица 1. Влияние добавок полученных полимеров на время гелеобразования ПМС-1000 при температуре 300 °С

Добавка полимера, содержащего	Время гелеобразования, ч
Zr($3,5 \cdot 10^{-3}$ г/ кг)	56
V($3,5 \cdot 10^{-3}$ г/ кг)	80
Ti ($3,5 \cdot 10^{-3}$ г/ кг)	65
Hf ($3,5 \cdot 10^{-3}$ г/ кг)	90
Исходный ПМС-50	0.25

Изучена термостабильность несшитых силиконовых смесей при температуре 280 °С в зависимости от содержания термостабилизаторов. Содержание металла в образце составляло $7 \cdot 10^{-3}$ - $2,1 \cdot 10^{-2}$ г/(кг смеси). Результаты испытаний представлены в табл.2.

Таблица 2. Время гелеобразования образцов модифицированного силиконового компаунда на основе ДВК

Т, °С	Время гелеобразования, ч				
	ДВК	ДВК + МОС–Hf	ДВК + МОС–V	ДВК+ МОС–Zr	ДВК+ МОС–Ti
250	5,5	54,0	46,0	34,0	32,0
280	0,5	15,0	15,0	13,5	13,0

Добавка полиметаллоорганосилоксанов в ненаполненный каучук увеличивает время гелеобразования с 0.25 до 54 ч.

Кремнийорганические жидкости используют в качестве жидких диэлектриков, заменяя ими минеральные масла. Изучено влияние добавок металлосилоксанов на диэлектрические характеристики кремнийорганической жидкости ПМС-50.

В температурном диапазоне от 25 до 270 °С изучены электрическая прочность E , удельное объемное сопротивление ρ_v , при частоте 1000 Гц модифицированной и немодифицированной ПМС-50.

Установлено, что при н.у электрическая прочность модифицированной ПМС-50, превышает значение электрической прочности исходной ПМС – 50 в несколько раз, удельное объемное сопротивление

возрастает на 2 порядка. При температуре 270 °С у жидкости ПМС-50 с добавкой $\rho_v = 4,5 \cdot 10^{11}$ Ом·м, что характеризует ее, как термостойкий диэлектрик.

Полученные модифицированные жидкости можно рекомендовать в качестве аналога трансформаторного минерального масла.

Таким образом, в работе осуществлен синтез ацетилацетонатов ванадия, циркония, гафния и титана. На основе них получены полиметаллоорганосилоксаны, которые были изучены для модификации полиорганосилоксанов. Кремнийорганические полимеры, содержащие добавки МОС, обладают высокими диэлектрическими характеристиками и термостойкостью.

Работа поддержана грантом правительства Тульской области в сфере науки и техники. Постановление № 541 от 10.09.2020 г.

Список литературы

1. Гринблат М.Л., Розова Н.И., Кац И.А. и др. Влияние координационных соединений со смешанными лигандами на свойства вулканизатов из винилсилоксанового каучука. // Каучук и резина. 1976. № 7. С. 13.
2. Долгов О.Н., Воронков М.Г., Гринблат М.П. Кремнийорганические жидкие каучуки и материалы на их основе. М.: Химия, 1975. 112 с.
3. Ковязин А.В., Ковязин В.А., Копылов В.М., Костылева Е.И., Федоров А.Ю. Термостабилизация и керамообразование силиконовых резин. Каучук и резина. 2015. №5. С.52-59. DOI 10.1177/0307174X1604300408
4. Delebecq E., Hamdani S., Raeke J. High Residue Contents Indebted by Platinum and Silica Synergistic Action during the Pyrolysis of Silicone Formulation. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2011. N 3. P. 869–880.

УДК 541

**АНАЛИЗ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СТРУКТУР Д2ЭГФК
И ИХ КОМПЛЕКСОВ С ИОНАМИ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ
КВАНТОВОХИМИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ**

Макрушин Н.А.¹, Голубина Е.Н.²

¹ООО "НИАП-КАТАЛИЗАТОР"

²Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

nmakrushin@gmail.com

По данным квантовохимических расчетов была показана принципиальная возможность образования ассоциатов ди-(2-этилгексил)-фосфорной кислоты (как мономеров, так и димеров) с атомами и ионами d- и f-элементов за счет водородных связей между атомами кислорода, соединенными с атомами фосфора двойными связями и атомами водорода.

Ключевые слова: молекулярная механика, димер хелатного типа, ди-(2-этилгексил)фосфорная кислота.

**ANALYSIS OF D2EHPK MOLECULAR STRUCTURES
AND THEIR COMPLEXES WITH IONS OF SOME METALS
BY QUANTUM CHEMICAL METHODS**

Makrushin N.A.¹, Golubina E.N.²

¹LLC "NIAP-KATALIZATOR"

²Novomoskovsk Institute of Mendeleev University

of Chemical Technology

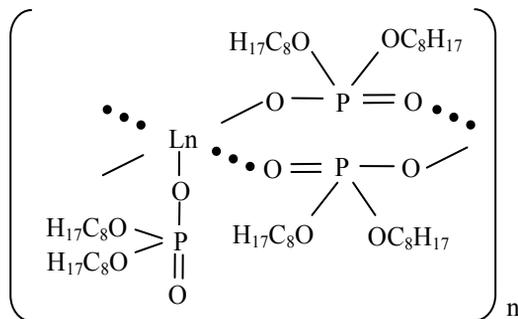
According to the data of quantum chemical calculations, the fundamental possibility of the formation of associates of di-(2-ethylhexyl)phosphoric acid (both monomers and dimers) with atoms and ions of d- and f-elements was shown due to hydrogen bonds between the atoms of kin)di-2-ethylhexyl hydrogen atoms connected to phosphorus atoms by double bonds and hydrogen atoms.

Key words: molecular mechanics, chelate type dimer, di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid.

Ди (2-этилгексил)фосфорная кислота (Д2ЭГФК) наряду с активным использованием в гидрометаллургической промышленности находит широкое применение в качестве экстрагента редкоземельных металлов. Для выяснения деталей механизма взаимодействия молекул Д2ЭГФК с атомами и ионами металлов необходимо знать пространст-

венную структуру молекулы кислоты и значения основных дескрипторов ее электронного строения.

Результаты многочисленных исследований процессов экстракции редкоземельных металлов при помощи Д2ЭГФК позволили предположить образование хелатоподобной структуры за счет взаимодействия атомов металла с атомами кислорода кислоты [1-3].



С целью проверки данного предположения были проведены квантовохимические расчеты различных структур с участием Д2ЭГФК методами молекулярной механики, полуэмпирическим методом PM3, неэмпирическими в базисах HF/3G, 3-21G* и 6-31G**, а также функционала плотности рbe.

В результате проведенных расчетов получена структура молекулы Д2ЭГФК, представленная на рис. 1.

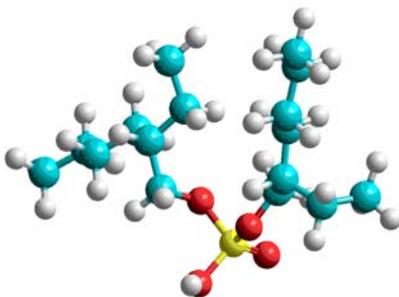


Рис.1. Структура Д2ЭГФК по результатам расчета.

В целом, различные расчетные методы дают близкую картину молекулярной структуры Д2ЭГФК, которая состоит из тетраэдра фосфат-иона и двух алкильных заместителей, симметрично расположенных относительно фосфат-иона. Структурные параметры последних прак-

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

тически не отличаются от их аналогов ряда предельных углеводов.

Несмотря на разнообразие значений наибольшие изменения в дескрипторах молекулярного строения в зависимости от метода расчета наблюдаются для фосфатной группировки (табл.1).

Таблица 1

Значения дескрипторов строения молекулы Д2ЭГФК по данным расчетов некоторыми квантовохимическими методами.

Дескриптор	mm+	PM3	HF/3 G*	HF/3- 2IG*	HF/6- 3IG**	pbe	Эксп.
энергетические							
E _{ВЗМО} , эВ		-10,71	-7,33	-11,38	-11,61	-6,71	
E _{НСМО} , эВ		0,33	10,54	5,53	5,41	0,83	
заряды, а.е.							
P	2,18	2,18	1,25	2,12	1,63	1,35	
O(H)	-0,66	-0,66	-0,43	-0,89	-0,68	-0,60	
=O	-0,82	-0,82	-0,52	-0,82	-0,73	-0,67	
O(C)	-0,62	-0,63	-0,39	-0,87	-0,72	-0,42	
	-0,67	-0,67	-0,41	-0,85	-0,70	-0,47	
H	0,24	0,24	0,19	0,45	0,38	0,34	
C(O)	0,13	0,13	-0,01	-0,03	0,11	-0,18	
	0,15				0,13	-0,19	
длины связей, А							
P-O(H)	1,68	1,67	1,67	1,63	1,58	1,63	1,57 [1]
P=O	1,60	1,44	1,56	1,53	1,45	1,49	1,52 [1]
P-O(C)	1,69	1,69	1,67	1,61	1,57	1,62	
O-H	0,94	0,94	0,99	0,96	0,95	0,97	
O-C	1,41	1,40	1,43	1,46	1,43	1,46	
валентные углы, град							
(C)O-P-O(C)	110,1	103,5	102,7	102,4	101,8	107,4	
P-O-H	104,7	117,4	105,8	120,3	112,2	110,5	
O-P=O	108,6	117,5	119,0	113,7	112,9	98,9	

Следует обратить внимание на существенные изменения в значениях энергий граничных молекулярных орбиталей (ВЗМО и НСМО), зарядов на атомах фосфора и кислорода, а также длин связей между атомами фосфора и кислорода. Существенные изменения наблюдаются для значений валентных углов фосфатного тетраэдра.

Наличие в молекулах Д2ЭГФК атома кислорода, соединенного с атомом фосфора двойной связью ($=O$) и имеющего наибольший из атомов отрицательный заряд в молекуле, позволяет ему по этой причине участвовать в образовании водородной связи с атомом водорода группировки О-Н другой молекулы Д2ЭГФК. При этом результаты проведенных расчетов указывают на возможность образования молекулами Д2ЭГФК димеров хелатного типа (рис.2) за счет водородных связей между указанными атомами кислорода и водорода. Так по данным расчета полуэмпирическим методом РМ3 энергия образования димера Д2ЭГФК составляет 23 кДж/моль. Длина водородной связи между указанными атомами составляет величину от 1,47 Å до 1,8 Å, что соответствует литературным данным.

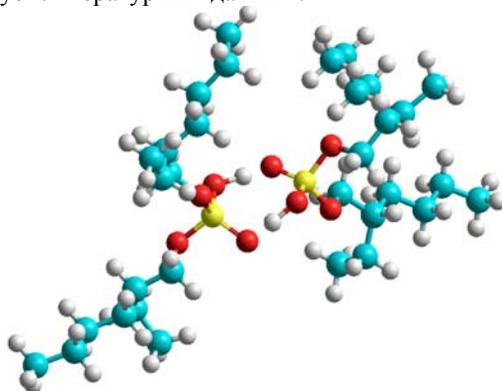


Рис.2. Структура димера Д2ЭГФК по результатам расчета методом РМ3.

Взаимодействие молекулы Д2ЭГФК с атомом никеля согласно расчетным данным энергетически более выгодно (440 кДж/моль), чем образование димера кислоты. При этом образуется структура (рис.3), в которой атом металла координируется между атомами кислорода, соединенного с атомом фосфора двойной связью ($=O$) и атомом водорода группировки О-Н. Расстояние атома металла при этом от атома кислорода составляет 1,93 Å, а от атома водорода 1,85 Å, соответственно. Следовательно, в системе, содержащей молекулы Д2ЭГФК и атомы металла может наблюдаться конкурирующее взаимодействие между процессами образования димеров кислоты и ее ассоциатов с атомами металла.

Если в структуре, приведенной на рис. 3 атом никеля последовательно заменить на его ионы (Ni^+ , Ni^{2+}), то это приводит к еще более

существенному взаимодействию между молекулами кислоты и ионами металла с точки зрения энергии образования соответствующих частиц. При этом, структура молекулы кислоты сильно искажается, а во взаимодействии с ионами участвуют не только атомы тетраэдра фосфат-иона, но и атомы углеводородных фрагментов.

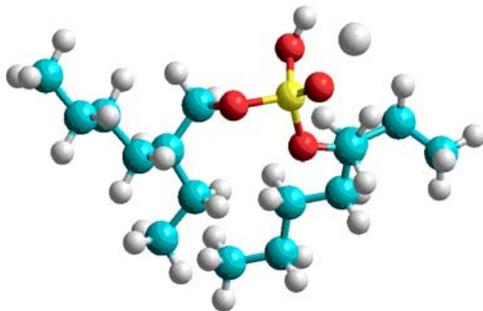


Рис.3. Структура ассоциата Д2ЭГФК с атомом никеля по результатам расчета методом РМ3.

Таким образом, полученные результаты не противоречат исходной схеме взаимодействия молекул Д2ЭГФК с атомами металла, приводящее к образованию хелатоподобной структуры. Тем не менее, в дальнейшем необходимо проведение расчетов более сложных систем, которые непосредственно моделируют указанную схему взаимодействия в сочетании с результатами соответствующих спектральных исследований.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Правительства Тульской области ДС/166 от 29.10.2020 г.

Список литературы

1. Голубина Е.Н., Кизим Н.Ф. Межфазный синтез: морфология, структура и свойства межфазных образований в системах жидкость-жидкость // Журнал физической химии. 2021. Т. 95. № 4. С. 508–528.
2. Трифонов Ю.И., Легин Е.К., Суглобов Д.Н. Сольватация ди-(2-этилгексил)фосфатов РЗЭ молекулами ди-(2-этилгексил)фосфорной кислоты // Радиохимия. 1992. № 3. С. 138 - 143.
3. Кизим Н.Ф., Голубина Е.Н., Чекмарев А.М. Свойства материала, образующегося в переходном слое экстракционной системы при извлечении редкоземельных элементов // Журн. физич. химии. 2013. Т. 87. № 3. С. 517-522.

УДК 669.9

**КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ С МЕДНОЙ МАТРИЦЕЙ
И НАНОРАЗМЕРНЫМ УГЛЕРОДНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ**

Добрыднев С.В., Харитонов Н.П.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

E-mail: SDobrydnev@nirhtu.ru

Представлены результаты исследования двухстадийного процесса изготовления композиционного материала методом сплавления углеродосодержащего флюса с медью. Углеродосодержащий флюс получен сплавлением смеси: SiO_2 - 56 масс. %; B_2O_3 - 16 масс. %; Na_2O - 8 масс. %; графит ГЛ 2 - 20 масс. %, при температуре 800°C (первая стадия процесса). На второй стадия процесса в результате сплавления углеродосодержащего флюса с металлической медью (М1) в интервале температур 1150°C - 1200°C одновременно протекали процессы образования наноразмерного углерода и его диспергирование в расплаве меди. Твердость полученного композиционного материала превышает твердость материала матрицы на 40-60%, а электропроводность выше 90% IACS.

Ключевые слова: композиционный материал, медная металлическая матрица, метод пропитки, наноразмерный углерод.

Composite materials with a copper matrix and nanoscale carbon filler

Dobrydnev S.V., Haritonov N.P.

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University

of Chemical Technology

The results of a study of a two-stage process of manufacturing a composite material by fusing a carbon-containing flux with copper are presented. Carbon-containing flux is obtained by fusing a mixture: SiO_2 - 56 wt. %; B_2O_3 - 16 mass. %; Na_2O - 8 wt. %; graphite GL 2 - 20 wt. %, at a temperature of 800°C (the first stage of the process). At the second stage of the process, as a result of fusion of carbon-containing flux with metallic copper (M1) in the temperature range 1150°C - 1200°C , the processes of formation of nanosized carbon and its dispersion in the copper melt proceeded simultaneously. The hardness of the obtained composite material exceeds the hardness of the matrix material by 40-60%, and the electrical conductivity is higher than 90% IACS.

Key words: composite material, copper metal matrix, impregnation method, nanoscale carbon.

От обычных сплавов волокнистые композиты отличаются высокими прочностными показателями, пониженной склонностью к трещинообразованию, высокой удельной прочностью, высокой выносливостью, упругостью, надежностью, жесткостью, возможностью использования при более высоких температурах, невозможностью внезапного разрушения и пр. [1]. Прочность композиционных материалов определяется свойствами волокон, матрица в основном должна перераспределять напряжения между армирующими элементами. Поэтому прочность и модуль упругости волокон должны быть значительно больше, чем прочность и модуль упругости матрицы. Жесткие армирующие волокна воспринимают напряжения, возникающие в композиции при нагружении, придают ей прочность и жесткость в направлении ориентации волокон.

Проблема химической совместимости в композиционных материалах с металлической матрицей решается двумя путями: использованием низкотемпературной (в твердом состоянии) техники изготовления или выбором термодинамически стабильных составляющих фаз, находящихся в равновесии друг с другом. Поэтому при разработке этих композиционных материалов следует тщательно рассмотреть проблемы химической и механической совместимости двух фаз. Улучшение механических свойств композиционных материалов происходит, в основном, за счет подбора количества наноразмерных углеродосодержащих материалов (0,0001-0,7 масс.%), а также дисперсности исходного порошка меди (100-160 мкм) [2]. Компактирование шихты осуществляют путем механического или ультразвукового перемешивания с последующим: холодным прессованием, спеканием, высокотемпературной ковкой, многократным прессованием, механической обработкой и холодной экструзией, микроволновым спеканием [3], практическая реализация которых требует значительных энергозатрат и использования специального оборудования.

Целью работы является разработка получения методом пропитки композиционных материалов на основе металлической матрицы и наноразмерного углеродного наполнителя.

Композиционный материал с медной матрицей получали жидкофазным методом, то есть, в результате диспергирования наноразмерных частиц наполнителя различной морфологии. На первом этапе готовили углеродосодержащий флюс по следующей методике. Шихту, состоящую из диоксида кремния, борного ангидрида, оксида натрия и чешуйчатого графита ГЛ 2 в соотношении: SiO_2 - 56 масс. %; B_2O_3 - 16 масс. %; Na_2O - 8 масс. %; графит 20 масс. %, подвергали помолу на шаровой мельнице в течение 6 часов. Процесс расщепления графита на

графеновые фрагменты, включал нагревание шихты до температуры 1400 °С в течение 3 часов и изотермической выдержки при этой температуре в течение 1 часа. Затем при сплавлении углеродосодержащего флюса с металлической медью в интервале температур 1150⁰- 1200⁰ С из графеновых фрагментов происходило образование различных наноструктурных форм углерода (фуллерены, нанотрубки, нанопроволоки и т. д.). Главным условием получения композиционного материала с металлической матрицей методом пропитки является смачивание материала наполнителя расплавом металла. В случае углеродного наполнителя улучшение адгезии достигается введением в стеклообразный флюс борного ангидрида.

Образование наноразмерного углерода идет как на первой стадии процесса, в результате интеркаляции графита в присутствии соединений бора [4], так и в процессе сплавления меди с углеродосодержащим флюсом. В результате этих процессов происходит синтез углеродного наполнителя с различными наноструктурными формами углерода с преобладанием волокон различной морфологии [5].

Твердость полученных образцов измерялась методом Бринелля (ГОСТ № 9012-59), диаметр шарика 10 мм; нагрузка 3000 кгс. Электропроводность определяли четырехконтактным методом по ГОСТ №21342.20-78.

Изготовленный методом пропитки наноконпозиционный углеродный материал на основе медной матрицы, имеет значения: твердости на 40-60 % выше и электропроводности выше 90% IACS (International Annealed Copper Standard), чем материал матрицы. Таким образом, полученный наноуглеродный композит может использоваться в качестве антифрикционного материала и в электротехнических целях.

Список литературы

1. Электронный научный журнал "Труды ВИАМ" № 6-7 (89) 2020/ Р.В. Батиенков, Н.П. Бурковская, А.Н. Большакова, А.А. Худнев. Высокотемпературные композиционные материалы с металлической матрицей. 48-56 с.
2. Способ получения наноконпозиционного материала на основе меди, упрочненного углеродными нановолокнами: пат. РФ 2696113 С1: СПК С22С 9/00 (2019.02); С22С 47/14 (2019.02); С22С 49/02 (2019.02); В82У 30/00 (2019.02); В22F 9/24, (2019.02); С22В 5/12 (2019.02); С22С 2026/002/ Толочко Олег Викторович, Кольцова Татьяна Сергеевна, Ларионова Татьяна Васильевна, Бобрынина Елизавета Викторовна; заявитель и патентообладатель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

- образования "Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого" (ФГАОУ ВО "СПбПУ") (RU).- 2018143513; заявл. 08.12.2018; опубл. 31.07.2019.
3. Промышленный катализ в лекциях. Выпуск 7/А.В. Романенко, П.А. Симонов «Углеродные материалы и их физико-химические свойства». Издательство «Калвис». Москва 2007. - 35,107 с.
 4. Способ получения интеркалированного графита, интеркалированный графит и гибкий графитовый лист: пат. РФ 2422406 С1: МПК С04В35/536 С01В31/04. / Максимова Наталья Владимировна, Саидаминов Махсуд Исмаилович, Шорникова Ольга Николаевна и др.; заявители и патентообладатели: Институт новых углеродных материалов и технологий (Закрытое акционерное общество), (ИНУМиТ (ЗАО)) (RU), Государственное учебно-научное учреждение Химический факультет Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (Химический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова) (RU). -2010104530/03, заявл. 10.02.2010; опубл. 27.06.2011.
 5. А.Р. Караева, В.З. Мордкович, М.А. Хасков и др. Каталитический рост углеродных нанотрубок в присутствии паров воды // Химия и химическая технология. 2012. Т.55. Вып. 6. С. 20-25 с.

УДК 547.391.2:542.952:541.182

**НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ ПАВ И ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЕ
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУР**

Балашова Р.В.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

E-mail: RVBalaschova@nirhtu.ru

Синтезированы непредельные поверхностно-активные мономеры - алкилетоксималеинаты и модифицированные нанодисперсные системы с их использованием. Применение ПАМ исключает загрязнение сточных вод эмульгаторами после отделения нанодисперсных частиц от водной фазы.

Ключевые слова: поверхностно-активные мономеры, модифицированные нанодисперсные системы, алкилетоксималеинаты, сточные воды.

**UNSATURATED SURFACTANTS AND THEIR USE FOR
OBTAINING NANOSTRUCTURES**

Balashova R. V.

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University
of Chemical Technology

Are synthesised nonlimiting surface-active monomer - alkiletoksimalainata and inoculated nanodisperse systems with their use. Application PAM expels pollution of sewage by emulsifying agents after branch nanodisperse corpuscles from an aqueous phase.

Keywords: surface-active monomer, the modified nanodisperse systems, alkiletoksimalainata, sewage.

В двадцатом веке в отечественной химической промышленности возникла новая отрасль – производство поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые представляют группу продуктов органического синтеза. Свойства ПАВ обуславливаются структурой их молекул, а именно: адсорбция из объема раствора на поверхность раздела фаз и образование мицелл в растворе. Исходя из этого ПАВ широко используются во всех направлениях деятельности человека в добывающей отрасли, сельском хозяйстве, в качестве основы многих препаратов бытовой химии, в транспорте, при получении полимерных материалов и т.д.

В последнее время все больший интерес привлекает изучение процессов синтеза нанодисперсных систем с использованием поверх-

ностно-активных мономеров-эмульгаторов (ПАМ) и инициаторов (ПАИ) [1-3]. Такие системы стабилизированы полярными группами, пришитых к частицам ПАМ будь-то эмульгатор или инициатор. Полярные группы в молекулах ПАВ являются концевыми и располагаются непосредственно на поверхности наночастиц. Стабильность таких нанодисперсных систем в присутствии электролитов существенно увеличивается в результате того, что используемое для модификации ПАМ не может вытесняться с поверхности наночастиц. Такой способ закрепления стабилизирующего ПАВ позволяет получать нанодисперсные частицы, несущие положительный заряд, полученные при использовании катионактивных ПАМ [5], в то время, как полученные в присутствии обычных катионактивных ПАВ нанодисперсные системы нестабильны.

В 60-70 годы прошлого столетия при переходе от использования натриевого мыла олеиновой кислоты при эмульсионной полимеризации к мылам синтетических жирных кислот, в связи с постановлением правительства СССР о запрете использования пищевых продуктов для технических целей, было замечено существенное снижение стабильности нанодисперсных систем в процессе синтеза и образование значительно возросшего количества коагулюма. Обусловлено это, что значительная часть эмульгатора - олеата натрия, имеющего неопределенное строение, была способна пришиваться к нанодисперсным частицам и повышать стабильность дисперсии. Участвуя в разрешении проблемы стабильности нанодисперсных систем при переходе на мыла синтетических жирных кислот на Узловском заводе пластмасс в конце семидесятых - начале восьмидесятых годов прошлого столетия, мы пришли к выводу о целесообразности разработки экологичного способа получения неопределенных эмульгаторов и использовании их в процессе синтеза нанодисперсных систем. Так нами был создан новый класс неопределенных неионогенных ПАВ – эмульгаторов-сомономеров на основе моно- и диэфиров малеиновой кислоты [4,5] типа $R_1n_xMR_2$; $R_1Mn_xR_2$, где R_1- $C_8H_{17}-$ ÷ $C_{16}H_{33}-$; R_2- H, CH_3-, C_2H_5- ; M- остаток малеиновой кислоты $-O(O)C-CH=CH-C(O)O-$; n_x - степень окисэтилирования, $x = 2 ÷ 10$. Эти ПАВ были исследованы нами в качестве ПАМ при синтезе нанодисперсных систем на основе винильных мономеров [6,7].

В последующие годы исследования в этой новой области науки о синтезе нанодисперсных систем методом эмульсионной полимеризации нами были расширены; синтезирован и исследован новый класс анионактивных неопределенных ПАВ – мыла этоксимоноалкилмалеинатов R_1n_xMH , R_1n_xMNa ; был получен ряд интересных закономерностей

при синтезе нанодисперсных систем с этими ПАМ, были исследованы области применения этих систем [8].

Данная работа посвящена разработке экологичного производства непределных ПАМ и их использование для получения нанодисперсных систем.

Нами было разработано экологичное производство непределных ПАМ – ненасыщенных неионогенных поверхностно-активных веществ этоксиалкил-алкилмалеинаты, этоксиалкилмалеинаты с различным количеством атомов углерода и этоксигрупп. Синтез осуществляли в две стадии. Первая стадия – получение моноэфира проводили с использованием реакционноспособного малеинового ангидрида при температуре 100-110°C. Время синтеза – 2 часа. Окончание процесса контролировали определением бромного числа. Выход составлял 99,0-99,5%. Вторая стадия проводилась в аппарате, снабженном Секлетом, заполненным цеолитом марки NaA. Реакция протекала при температуре близкой к температуре кипения соответствующего спирта в течение 3-4 часов. Контроль осуществляли по кислотному числу. После завершения реакции избыток спирта отгонялся под вакуумом. Выход составлял 95-96%. Преимущество этого метода - отсутствие сточных вод.

В обычной эмульсионной полимеризационной системе, в которой в качестве эмульгатора используется мицеллообразующее нереакционноспособное поверхностно-активное вещество, процесс зарождения полимерной цепи происходит в водной среде, если инициатор реакции водорастворимый, или непосредственно в мицеллах, если инициатор растворим в углеводородной мономерной фазе. В первом случае, после гомолитического распада инициатора, активный радикал должен дать зарождение цепи при взаимодействии с молекулой мономера, находящейся в водной среде, затем мономер-радикал должен сольубилизироваться в мицеллах эмульгатора, в которых в дальнейшем будет развиваться цепная реакция вплоть до обрыва цепи реакции. Наиболее медленная стадия такой реакции – это сольубилизация мономер-радикалов в мицеллах, тормозящая зарождение кинетической цепи. Как показывают исследования процесса получения нанодисперсных систем в присутствии предельных эмульгаторов, после мицеллярной стадии происходит формирование полимерно-мономерных частиц, в которых протекает заключительная стадия синтеза латекса. При использовании непределных неионогенных ПАМ процесс синтеза нанодисперсных систем до глубоких степеней конверсии (90% и более) протекает в мицеллах. Непредельный неионогенный ПАМ, после столкновения с активным радикалом в водной среде, вследствие своей дифильной структуры легко проникает в мицеллы, ускоряя весь про-

цесс синтеза. Например, процесс получения нанодисперсных систем на основе стирола до степени конверсии 98-99 % в присутствии неионогенных эмульгаторов протекает в течение 3-5 часов, в зависимости от температуры реакционной системы, степени оксиэтилирования эмульгатора и его концентрации в реакционной системе. При тех же условиях, но с использованием неопределенных неионогенных ПАМ реакция завершается за 1,5-2 часа.

Кроме того, различие в использовании ПАМ и их насыщенных аналогов проявляется в том, что в рецептах нанодисперсных систем требуется существенно меньшее количество ненасыщенного ПАМ. Неионогенное ПАМ полностью связывается в нанодисперсных частицах и в водной фазе дисперсной системы практически отсутствует. Это исключает загрязнение сточных вод эмульгаторами после отделения нанодисперсных частиц от водной фазы [7].

Список литературы

1. Dufour Menno G., Guyot Alain. //Colloid & Polymer Science.2003.V. 281, №2. P.105.
2. Вережников В.Н., Болотова В.В., Стребкова О.А., Кузнецов В.А. //Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармакология. 2003. №2.С.12.
3. Антонова Л.А., Черезов Д.С., Григорьев Е.И. и др. Химия и компьютерное моделирование. //Бутлеровские сообщения. 2003.№2.С.23.
4. Авторское свидетельство №595292, СССР. Родионова Р.В. и др. Этоксилалкил-алкилмалеинаты в качестве поверхностно-активных веществ. Заявлено 30.12.74. Опубликовано 28.02.78. //Бюлл. ИОПОТЗ, №8, 1978г. С.92.
5. Авторское свидетельство №956457, СССР. Родионова Р.В. и др. Этоксилалкилмалеинаты в качестве поверхностно-активных веществ. Заявлено 10.07.80. Опубликовано 07.09.82. //Б.И.,№33, 1982.
6. Родионова Р.В., Балашов. В.А. Синтез нанодисперсных систем на основе стирола и неопределенных ПАВ. // Изв.вузов. Химия и хим.технология.2009. Т.52. Вып.6.С.92-95.
7. Родионова Р.В. Синтез нанодисперсных систем на основе винилацетата и исследование их свойств. // Изв.вузов. Химия и хим.технология.2020. Т.63. Вып.9.С. С.56-62.

УДК 615.014

ЭНТЕРОСОБЕНТЫ НА ОСНОВЕ СОЕДИНЕНИЙ КРЕМНИЯ

Сухинина О.А., Степанова А.В., Цветкова А.В., Черненко С.В.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

E-mail: oasuhinina@nirhtu.ru

Важнейшими требованиями к современным энтеросорбентам являются высокая сорбционная емкость по отношению к удаляемым компонентам и способность сорбировать разного размера и массы молекулы и бактериальные клетки, а также отсутствие токсического и травматического воздействия. Наиболее полно отвечают этим требованиям энтеросорбенты на основе высокодисперсного диоксида кремния. Синтезирован диоксид кремния коллоидный гидратированный, сорбционная активность которого сопоставима с адсорбционной активностью пирогенного (промышленного) диоксида кремния.

Ключевые слова: энтеросорбент, диоксид кремния коллоидный гидратированный, золь-гель технологии, метод ИК-спектроскопии, фармакопейный анализ, адсорбционная активность

ENTEROSORBENTS BASED ON SILICON COMPOUNDS

Sukhinina O.A., Stepanova A.V., Tsvetkova A.V., Chernenko S.V.

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University
of Chemical Technology

The most important requirements for modern enterosorbents are a high sorption capacity relative to the components to be removed and the ability to sorb molecules and bacterial cells of different sizes and weights, as well as the absence of toxic and traumatic effects. Enterosorbents based on highly dispersed silicon dioxide most fully meet these requirements. Colloidal hydrated silicon dioxide has been synthesized, the sorption activity of which is comparable to the adsorption activity of pyrogenic (industrial) silicon dioxide.

Key words: enterosorbent, colloidal hydrated silicon dioxide, sol-gel technology, IR spectroscopy method, pharmacopoeia analysis, adsorption activity.

Последние годы перспективным направлением развития медицины является энтеросорбционная терапия для лечения пищевых и химических отравлений, аллергических реакций, для поддержания работы печени, желудочно-кишечного тракта, почек. Фармакологическое действие лекарственных препаратов из группы энтеросорбентов опреде-

ляется как адсорбционное и дезинтоксикационное и механизм их действия заключается в связывании удаляемого вещества-сорбата с сорбентом [1]. Сорбенты – препараты на синтетической или природной основе, способные связывать и выводить из организма вещества внешнего (аллергены, микроорганизмы) и внутреннего происхождения (токсины вирусов), не вступая с ними в химическую реакцию, и выводить их естественным путём через пищеварительный тракт. Энтеросорбция является одним из самых безопасных, практически не имеющих противопоказаний и при этом высокоэффективным методом очищения организма.

Важнейшими медицинскими требованиями к современным энтеросорбентам являются высокая сорбционная емкость по отношению к удаляемым компонентам и способность сорбировать разного размера и массы молекулы и бактериальные клетки, а также отсутствие токсического и травматического воздействия.

Наиболее полно отвечают этим требованиям энтеросорбенты на основе высокодисперсного диоксида кремния (табл.1.) [2].

Таблица 1. Распределение сорбентов по активной поверхности и суточным дозам

Поколение энтеросорбентов	Химическая структура и природа материала	Площадь активной поверхности абсорбции на 1 грамм вещества	Суточная доза, г
I	Угольные сорбенты (Активированный уголь)	1,5 - 2	20 - 40
II	Полимерные сорбенты и сорбенты из природных глин (Полифепан, Смекта, Диосмектит)	до 100 м ² /г	9 - 12
III	Кремниевые, в том числе гидрогелевые (Энтеросгель)	180 - 300 м ² /г	до 45
IV	Кремниевые сверхвысокодисперсные (Полисорб МП, Атоксил, Силикс)	более 400 м ² /г	2 - 12

Анализируя приведенные в таблице данные, можно сделать вывод, что наиболее эффективные препараты из группы энтеросорбентов, содержат в своем составе соединения кремния.

Представляло интерес синтезировать и изучить сорбционные свойства диоксида кремния коллоидного гидратированного - аналога диоксида кремния пирогенного, являющего основным компонентом таких лекарственных препаратов, как Полисорб МП, Атоксил, Силикс.

По результатам анализа литературных данных, был сделан вывод о том, что наиболее оптимальным методом для получения диоксида кремния коллоидного гидратированного является золь-гель метод. Эта технология позволяет легко изменять размер частиц, их форму, структуру, пористость, физические и химические свойства поверхности и т.д. [3].

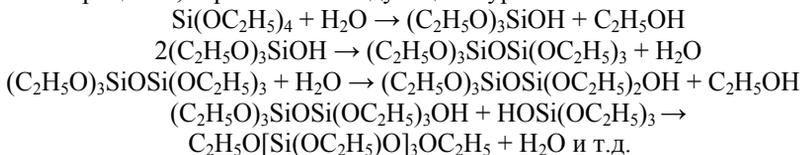
Золь-гель технология не только не требует больших затрат, но и позволяет получать продукты особой чистоты, дает возможность гибко регулировать условия проведения процесса, а значит, и размеры получаемых частиц.

Для получения наночастиц диоксида кремния был выбран алкоксидный метод (исходный алкоксид – тетраэтоксисилан) с использованием золь-гель технологии. Этот метод имеет то преимущество, что в процессе протекания реакции не образуются агрессивных продуктов, к тому же технология получения и глубокой очистки алкоксидов разработана в промышленном масштабе, что позволяет обеспечить нужную чистоту продуктов синтеза [4].

В стеклянную колбу помещали 0.2 м тетраэтоксисилана (ТЭОС) (41.6 г), 5.4 мл дистиллированной воды и 9.0 мл 0.1 Н раствора соляной кислоты. Полученную смесь перемешивали в течение 30 минут с использованием магнитной мешалки. Далее добавляли 40.8 мл изопропилового спирта. Концентрация полученного раствора составляла 2 моль/л. Необходимую концентрацию золя SiO_2 (0.45 моль/л) получали разбавлением изопропиловым спиртом. Средний размер наночастиц диоксида кремния по данной методике должен составить 9-10 нм.

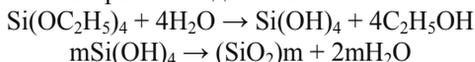
В результате реакций гидролиза и полимеризации алкоксидов происходит формирование пространственной структуры. Кислотный гидролиз алкоксидов (ТЭОС) с последующей конденсацией может быть описан следующими стехиометрическими уравнениями:

При прибавлении первых капель воды к тетраэтоксисилану протекают процессы, отражаемые следующими уравнениями:



Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

Конденсация образующихся промежуточных продуктов гидролиза проходит, непосредственно вслед за гидролизом, что приводит к образованию сшитого полимерного соединения.



Образующийся раствор выпаривался до образования рыхлого геля (созревание геля), который затем высушивался с целью удаления жидкости из пространственной структуры в сушильном шкафу при температуре 100⁰С.

Идентификация полученного соединения была проведена методом ИК-спектроскопии. Исследование проводилось в диапазоне 400 – 4000 см⁻¹ с использованием ИК-Фурье спектрометра «ФСМ 1201».

В результате проведенного фармакопейного анализа установлено: кремния диоксид коллоидный гидратированный – лёгкий, мелкий аморфный порошок белого цвета; рН приготовленной суспензии составляет 6,67, что входит в норму допустимых значений от 4,0 до 7,0. Водопоглощающая способность, потеря в массе при прокаливании соответствует нормам ФС [5].

Анализ адсорбционной активности проводили по следующей методике [6]. Взвешивали навеску образца и помещали в коническую колбу, прибавляли раствор рабочего стандартного образца (PCO) метиленового синего, закрывали пробкой и перемешивали с помощью магнитной мешалки в течение 40 минут. Затем 10,0 мл раствора переносили в пробирки для центрифугирования и центрифугировали в течение 15 минут при 3000 оборотов в минуту. Далее осторожно отбирали 5,0 мл надосадочного раствора, переносили в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводили объем раствора водой до метки (испытуемый раствор).

Оптическую плотность (D₀) испытуемого раствора определяли на фотоколориметре КФК-2 при длине волны 400 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 10 мм. Результаты измерений приведены в табл.2.

Параллельно определяли оптическую плотность (D₁) раствора рабочего стандартного образца первого (PCO₁) метиленового синего. В качестве раствора сравнения использовали воду дистиллированную.

Адсорбционную активность метиленового синего в миллиграммах на один грамм образца (X) вычисляли по формуле [6]:

$$X = \frac{(D_1 - D_0) \cdot m_1 \cdot 5 \cdot 50 \cdot 50 \cdot 1000}{D_1 \cdot 1000 \cdot 50 \cdot m_0 \cdot 5}, \text{ г/г}$$

D₀ - оптическая плотность испытуемого раствора;

D₁ - оптическая плотность раствора PCO₁ метиленового синего;

m_0 - масса навески испытуемого образца, г;

m_1 - масса навески МС для приготовления РСО, г.

Таблица 2. Результаты исследования адсорбционной активности

Исследуемый образец	Масса навески, г	Оптическая плотность исследуемого раствора (D_0)	Оптическая плотность раствора метиленового синего (D_1)	Адсорбционная активность, мг/г
Диоксид кремния гидратированный	0,15	0,375	0,420	83,6
Диоксид кремния пирогенный	0,15	0,347	0,420	84,9

Полученные результаты свидетельствуют о том, что адсорбционная активность синтезированного диоксида кремния коллоидного гидратированного сопоставима с адсорбционной активностью пирогенного (промышленного) диоксида кремния.

Список литературы

1. Кормишина А.Е. Фармацевтический рынок лекарственных средств адсорбционного действия: состояние и перспективы / А. Е. Кормишина, П. Г. Мизина, И. Л. Соловьева // Медицинский вестник Башкортостана. – 2018. – Т. 13. – № 6(78). – С. 55-62.
2. Конорев М.Р. Клиническая фармакология энтеросорбентов нового поколения // Вестник фармации. – 2013. – Т. 62. – №. 4. – С. 79.
3. Шабанова Н.А. Золь-гель технологии. Нанодисперсный кремнезем: Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012. – 328 с.
4. Горбунова О.В. Формирование микро- и мезопористых кремнеземных материалов в условиях золь-гель синтеза в присутствии полиэтиленгликоля // Дисс. к.х.н. – Омск, 2014. – 129 с.
5. Государственная фармакопея Российской Федерации / МЗ РФ. – XIV изд. – Т.1. – Москва, 2018. – 1098 с.
6. Патент № RU2561038C2. Средство, обладающее адсорбционной и детоксикационной активностью/Келус Н.В., Иванов В.В., Чучалин В.С. ГБОУ ВО СибГМУ. - Заявл. 17.10.2013, опублик. 20.08.2015

УДК 547.9

**ЛЕКАРСТВЕННЫЕ ПРЕПАРАТЫ
НА ОСНОВЕ ТЕРПИНОИДОВ**

Иваненко О.И., Непряхина Е.Н.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

E-mail: metelik7.rambler.ru

Представлены результаты получения и анализа эфирного масла, содержащего лекарственное вещество класса терпеноидов и исследования на подлинность камфоры по фармакопейным методам и общим фармакопейным статьям. Проведен анализ содержания камфоры в экстрактах хвойных растений. Получено эфирное масло методом гидродистилляции в виде гидролата.

Ключевые слова: терпеноиды; эфирное масло; камфора; ; проверка на подлинность; физико – химический анализ; фармакопейный анализ; ИК-спектроскопия.

TERPINOID-BASED DRUGS

Ivanenko O.I., Nepryakhina E.N.

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University
of Chemical Technology

The results of obtaining and analyzing an essential oil containing a medicinal substance of the class of terpenoids and research on the authenticity of camphor according to pharmacopoeial methods and general pharmacopoeial monographs are presented. The analysis of the content of camphor in the extracts of coniferous plants has been carried out. The essential oil was obtained by hydrodistillation in the form of a hydrolate.

Key words: terpenoids; essential oil; camphor; ; verification for authenticity; physical and chemical analysis; pharmacopoeial analysis; IR spectroscopy.

Развитие цивилизации приводит к ухудшению экологического состояния окружающей среды, что неизбежно ведет к нарушению иммунного статуса организма. В настоящее время активно используют природные лекарственные средства, для лечения различных заболеваний. Среди них значительное место занимает класс «Терпеноидов», который из-за особенностей строения обладает широким спектром биологических воздействий в фармации для создания новых лекарственных препаратов. Эфирные масла хвойных растений обладают анти-септическими, бактерицидными и антивирусными свойствами. Объек-

том исследования являлось лекарственное вещество - камфора, относящееся к группе стимуляторов нервной и сердечной деятельности. [1]

На территории естественных лесных массивов с деревьев в осенне-зимний и весенний период отобраны образцы зелени сосны обыкновенной, туи западной, ели обыкновенной. Отбор образцов зелени производился в чистой зоне, что позволило исключить влияние техногенных факторов на результаты исследований. Для получения эфирного масла вручную собирали лапки хвойных растений, произрастающих на территории Центральной части РФ (Тулская область) и Уральского региона РФ (Удмуртия, Ижевская область). Из всех отобранных образцов было выделено эфирное масло. Лекарственное вещество извлекалось методом экстракции органическими растворителями, а также эфирное масло получали с использованием дистилляционных методов. В ходе эксперимента использовали следующие растворители: спирт этиловый, гексан, бензол. Была получена камфора из растительного сырья - бесцветная, маслянистая жидкость с характерным камфорным ароматом. Методом газожидкостной хроматографии выполнен анализ динамики содержания камфоры в образцах хвои. Проведена идентификация лекарственного вещества методом ИК-спектроскопии. Идентификация образцов проводилась на ИК-Фурье спектрометре ФСМ 1201. ИК-спектр субстанции, снятый в диске с калия бромидом, по положению полос поглощения соответствует спектру стандартного образца камфоры. Сравнили полученные экспериментально ИК-спектры со спектрами из базы данных IRPal.

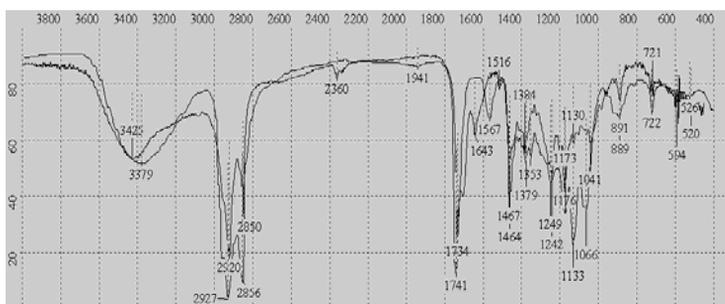


Рис. 1. ИК спектр системы «Сосна / этиловый спирт»

В ИК-спектрах камфоры присутствуют характеристические полосы ароматического фрагмента – около 2800 см^{-1} ; $3400\text{--}3550\text{ см}^{-1}$ – область валентных колебаний карбонильной кето-группы. Это уширенные полосы средней интенсивности. Ниже 900 см^{-1} – область идентифицирует ароматические соединения, она содержит полосы деформационных

колебаний С-Н в производных бензола. Во всех спектрах, исследованных образцов обнаружены полосы поглощения, отражающие общий химический состав. Особое внимание привлекает область деформационных колебаний ($2850-2930\text{ см}^{-1}$), так как именно в этой области для ряда характеристических полос поглощения установлены основные сходства. Для всех спектров камфоры характерны сходные ИК-спектры. [2]

По хроматографическому профилю была определена доля камфоры в экспериментальных образцах. Для анализа использовался аптечный образец камфорного спирта, представляющий собой 10% раствор кристаллической камфоры в этиловом спирте. Определение проводили на газо-жидкостном хроматографе «Кристаллюкс – 4000 М» с автоматизированной системой обработки хроматографической информации, в качестве которой используют персональный компьютер (ПК). Разделение проводили на капиллярной колонке с жидкой фазой. В качестве детектора использовали пламенноионизационный детектор ПИД-2. Метод хроматографирования - Бензин_ГОСТ_P52714-2007.met. Объем пробы – 0,2 мкл.

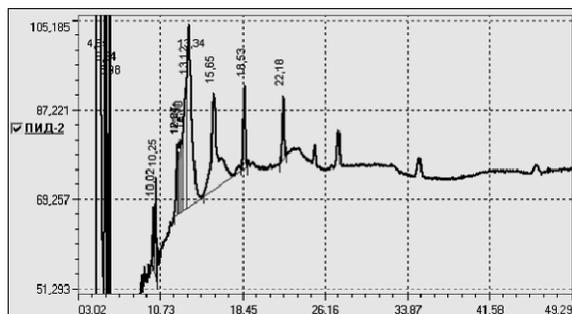


Рис.2. Эфирное масло ели в этиловом спирте

Полученные хроматограммы были проанализированы и соотнесены с соответствующими хроматограммами из литературных источников.

Выводы: 1) наибольшее содержание камфоры в образцах, которые были получены экстракцией этиловым спиртом; 2) хвойное растение – сосна содержит большее количество камфоры, чем ель и туя. Это может быть связано с биологическими особенностями хвойных деревьев. Из литературных данных известно, что наибольшее количество эфирных масел получают из лапок кедра и сосны; 3) экстракция полярным растворителем проходила более полно, чем неполярными, что согласуется с классическими свойствами растворов.

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

Представлены результаты получения и исследования хвойного эфирного масла. Показано, что наибольшее содержание камфоры в растительном сырье, собранном в осенне-зимний период в Уральском регионе РФ. В распределении растений прослеживается тенденция: с продвижением на север РФ увеличивается число хвойных растений, в которых больше накапливается эфирного масла. Повышение содержания эфирного масла в осенне-зимний период связано с завершением формирования хвои.

Эфирные масла – это продукты растительного происхождения, которые содержат душистые вещества. Эфирные масла в растениях располагаются локально в специальных образованиях. Большинство эфирных масел легче воды и практически нерастворимы в ней. Эфирные масла обладают оптической активностью и их можно перегонять с водяным паром. Морфолого-анатомические особенностей сырья хвойных растений позволяют получать гидролаты с большим содержанием эфирного масла. Метод перегонки с водяным паром, основан на физическом законе парциального давления - две несмешивающиеся жидкости, нагреваемые вместе, закипают при температуре ниже точки кипения каждой жидкости в отдельности, и на свойствах эфирного масла - летучести и практической нерастворимости в воде. Пары воды из парообразователя, проходят через растительный материал, увлекают эфирное масло, которое конденсируется в холодильнике и собирается в приемник. Процесс гидродистилляции позволяет получить два готовых продукта - эфирное масло и ароматная вода (с растворенным в нем эфирным маслом) - гидролат. В емкости, где находится зеленая масса, идут процессы разрыва клеточных стенок, выделения клеточного сока, а также водной экстракции. После перегонки остается растительная масса и водный раствор растения, содержащий множество полезных биологически активных веществ: флавоноиды, органические кислоты, дубильные вещества, микроэлементы и пр.

В ходе эксперимента были получены 6 образцов гидролата из ели, сосны и туи, заготовленных на разных территориях РФ.

Проверку на подлинность полученного продукта проводили по ФС «Камфора, раствор для наружного применения спиртовой 2 % и 10 %». Провели спектрофотометрический анализ. Спектр поглощения испытуемого раствора в области длин волн от 250 до 350 нм должен иметь максимум при 290 нм. Определение проводили на приборе колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2-УХЛ 4.2. [3]. Выводы: 1) данные, подтверждают – в ходе эксперимента получен продукт – камфора; 2) сравнительный анализ эфирного масла камфоры, полученного из хвойных растений, произрастающей в разных метеофизиче-

ских условиях показал - наибольшее содержание камфоры (из представленных образцов) в хвойных лапках сосны Уральского региона РФ (Удмуртия, Ижевская область); 3) для наибольшего выхода продукта при экстракции, следует применять легко летучий органический растворитель – этиловый спирт.

Накопление эфирных масел в растениях зависит от различных факторов: климата, света, почвы, фазы развития растений, возраста и т.д. В северных районах, на открытых местах, содержание эфирных масел в хвойных растениях повышается. Благодаря особому химическому составу эфирного масла камфоры, оно оказывает на организм противомикробное (бактерицидное), спазмолитическое, противовоспалительное, отхаркивающее, улучшающее секрецию пищеварительных соков действие. Древесная зелень хвойных растений являются богатым источником биологически активных веществ.

Список литературы

1. Беликов В.Г. Фармацевтическая химия. Часть 2. Специальная фармацевтическая химия — Пятигорск, 1996. — 608 с.
2. Тарасевич Б.Н. ИК спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы М.: МГУ, 2012. — 54 с.
3. Общие фармакопейные методы анализа: Учебно-метод. пособие для студентов фармацевтических вузов / под общ.ред. Коркодиновой Л.М. – Пермь, 2012. – 52 с

УДК 541.8:532.14

**АДДИТИВНОСТЬ ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ В
НЕВОДНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ**

*Новиков А.Н., Василев В.А., Стародуб А.Н., Орлова Е.А.,
Булатова Д.А., Непряхина Е.Н.*

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

E-mail: ANovikov@nirhtu.ru

Представлены результаты исследования плотности ρ многокомпонентных растворов галогенидов щелочных металлов в неводных растворителях. На основе анализа экспериментальных данных установлены отклонения экспериментальных значений удельных объемов растворов от аддитивных значений. Проведен анализ влияния процессов сольватации, комплексообразования, перераспределения молекул растворителя между ионами, ионная ассоциация, структурные изменения на отклонение объемных свойств растворов от аддитивности.

Ключевые слова: растворы, плотность, удельный объем, галогениды щелочных металлов, аддитивность, сольватация.

ADDITIVITY OF VOLUMETRIC PROPERTIES MULTICOMPONENT SOLUTIONS OF ELECTROLYTES IN NON-AQUEOUS SOLVENTS

*Novikov A.N., Vasiliev V.A., Starodub A.N., Orlova E.A.,
Bulatova D.A., Nepryakhina E.N.*

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University
of Chemical Technology

The results of the study of the density of много multicomposite solutions of alkali metal halides in non-aqueous solvents are presented. Based on the analysis of experimental data, deviations of experimental values of specific volumes of solutions from additive values are established. The analysis of the influence of solvation, complexation, redistribution of solvent molecules between ions, ion association, structural changes on the deviation of volumetric properties of solutions from additivity is carried out.

Key words: solutions, density, specific volume, alkali metal halides, additivity, solvation.

Изучение аддитивности свойств многокомпонентных растворов электролитов позволяет установить характер ион-молекулярных взаимодействий в этих системах, прогнозировать влияние процессов, со-

провожающих смешение компонентов, на свойства смесей, а так же оценить возможность расчета свойств многокомпонентных растворов на основе свойств бинарных. Как установлено ранее для водных растворов [1], в объемных свойствах находят отражение процессы сольватации, комплексообразования, перераспределения молекул растворителя между ионами, ионная ассоциация, структурные изменения. Определенный теоретический и практический интерес представляет изучение этих процессов в неводных средах. Поэтому в настоящей работе экспериментально исследованы объемные свойства трехкомпонентных растворов галогенидов щелочных металлов в апротонном диполярном растворителе N-метилпирролидоне (МП), двухкомпонентные электролитные растворы которого исследованы ранее [2-3].

Плотности (ρ) растворов исследовали на прецизионной пикнометрической установке с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ г·см⁻³.

Изменения объема при смешении бинарных растворов электролитов оценивали на основании коэффициентов аддитивности δ_V , которые рассчитывали по уравнениям вида (1):

$$\delta_V = \frac{V_{\text{эксн.}} - V_{\text{адд}}}{V_{\text{адд}}} 100\%, \quad (1)$$

где $V_{\text{эксн.}}$ и $V_{\text{адд}}$ – соответственно экспериментальные и аддитивные значения удельного объема трехкомпонентных растворов.

На рис. 1 представлены концентрационные зависимости величин δ_V .

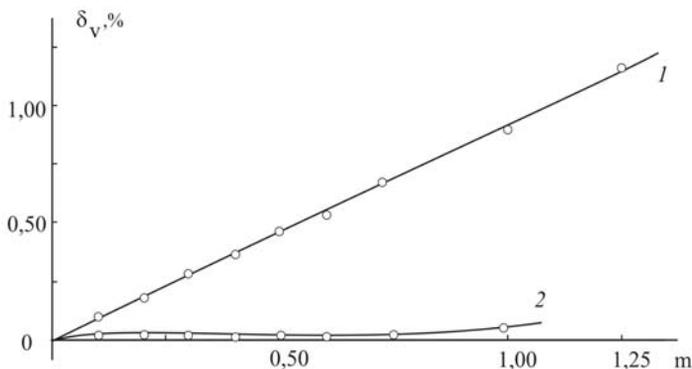


Рис. 1. Зависимость коэффициентов аддитивности от концентрации растворов при 298,15 К; 1 - NaI-KI-МП, 2 - KI-RbI-МП

Концентрация раствора выражена как общая моляльная концентрация ($m_{\text{общ}} = (m_1 + m_2)/2$).

Следует отметить, что изученные системы, образованные близкими по химической природе электролитами одинакового валентного типа NaI, KI, RbI относятся к наиболее простым. Однако, даже в этом случае наблюдается различный характер изменения свойств исследованных растворов: почти полное подчинение правилу аддитивности для системы KI–RbI–МП и значительные отклонения от аддитивности для системы NaI–KI–МП, где величины $\delta_V > 0$, что соответствует увеличению V при смешении.

На наш взгляд, наблюдаемый характер изменения объемных свойств может быть обусловлен преобладанием процессов ионной ассоциации. Протеканию таких процессов способствуют два фактора: более низкое, по сравнению с водой, значение диэлектрической проницаемости апротонных диполярных растворителей и меньшая сольватация анионов в таких растворителях, приводящие к значительной ассоциации ионов уже при малых концентрациях [4-6]. Вследствие эффекта электрострикции молекулы растворителя в сольватной оболочке ионов испытывают значительное сжатие [4]. Ассоциация ионов способствует освобождению молекул МП из сольватов, что сопровождается уменьшением этого эффекта и приводит к увеличению объема системы. Значительные отклонения от аддитивности для системы NaI–KI–МП объясняются большей склонностью иона Na^+ к процессам ионной ассоциации, чем ионов калия и рубидия.

Список литературы

1. Василев В.А. Термодинамические свойства и природа двух- и трехкомпонентных водных растворов галогенидов металлов: Дис. ... докт. хим. наук. М: МХТИ им. Д.И.Менделеева, 1980. 364 с.
2. Василёв В.А., Новиков А.Н. Ж. физ. химии. //1993. т.67. № 7. 1387-1395.
3. Новиков А.Н., Василёв В.А. Ж. физ. химии. //2008. т.82. № 7. С.1217-1220.
4. Marcus Y. J. Sol. Chem. // 2004. v. 33. 549-559.
5. Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. М.: Мир, 1984. 384 с.
6. Достижения и проблемы теории сольватации. Структурно-термодинамические аспекты/под ред. А.М. Кутепова.– М.: Наука, 1998. 248 с.

УДК 541.8:536.6:532.14

**СТАНДАРТНЫЕ ЗНАЧЕНИЯ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ОБЪЕМА
ПЕРХЛОРАТ-ИОНА В N-МЕТИЛПИРРОЛИДОНЕ ПРИ 298,15 К**

*Новиков А.Н., Василев В.А., Занарина В.М., Кондрашова А.С.,
Цыплакова Е.А., Новикова С.Н.*

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

E-mail: ANovikov@nirhtu.ru

Представлены результаты исследования теплоемкости C_p и плотности ρ растворов перхлората калия в неводном растворителе N-метилпирролидоне (МП) при 298,15 К. На основании экспериментальных данных определены стандартные парциальные мольные теплоемкость \bar{C}_{p2}^0 и объем \bar{V}_2^0 перхлората калия. Делением полученных величин на ионные составляющие определены стандартные значения теплоемкости и объема перхлорат-иона в МП при 298,15 К. Рассчитано координационное число перхлорат-иона в МП.

Ключевые слова: растворы, теплоемкость, плотность, перхлорат калия, N-метилпирролидон, сольватация, координационное число.

**STANDARD VALUES OF THE HEAT CAPACITY AND VOLUME
OF THE PERCHLORATE ION IN N-METHYLPYRROLIDONE AT
298.15 K**

*Novikov A.N., Vasiliev V.A., Zanarina V.M., Kondrashova A.S.,
Tsyplakova E.A., Novikova S.N.*

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University
of Chemical Technology

The results of a study of the heat capacity C_p and the density ρ of potassium perchlorate solutions in a non-aqueous solvent N-methylpyrrolidone (MP) at 298.15 K. Based on experimental data, the standard partial molar heat and volume of potassium perchlorate were determined. By dividing the obtained values into ionic components, the standard values of the heat capacity and volume of the perchlorate ion in MP at 298.15 K. The coordination number of the perchlorate ion in MP is calculated.

Keywords: solutions, heat capacity, density, potassium perchlorate, N-methylpyrrolidone, solvation, coordination number.

В работе экспериментально исследованы теплоемкость C_p и плотность ρ растворов перхлората калия в МП при 298,15 К. Измерения теплоемкости выполнены с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-3}$ Дж(г·К)⁻¹ на герме-

тичном калориметре с изотермической оболочкой, плотности - с погрешностью $\pm 1 \cdot 10^{-5}$ г·см⁻³ на прецизионной пикнометрической установке.

МП и перхлорат калия квалификации „ч“ подвергали осушке и очистке по стандартным методикам. Титрование по методу Фишера показало, что содержание воды в образцах используемых реактивов не превышало 0,02 масс. %.

На основании экспериментальных данных о C_p и ρ были вычислены кажущиеся мольные теплоемкости Φ_c и объемы Φ_v перхлората калия в МП, концентрационные зависимости которых описываются уравнением линейной регрессии. Экстраполяцией концентрационных зависимостей Φ_c и Φ_v к состоянию бесконечного разбавления были определены важные термодинамические константы - стандартные парциальные мольные теплоемкость \bar{C}_{P2}^0 и объем \bar{V}_2^0 перхлората калия в МП, которые составили соответственно 116 ± 5 Дж(моль·К)⁻¹ и $46,5 \pm 0,3$ см³·моль⁻¹. Разделение величин \bar{C}_{P2}^0 и \bar{V}_2^0 на ионные составляющие проводили на основании значений \bar{C}_{Pi}^0 и объема \bar{V}_i^0 для иона калия в МП [1] и исходя из условия аддитивности парциальных мольных величин. Результаты расчета $\bar{C}_{Pi}^0 = 87 \pm 5$ Дж(моль·К)⁻¹, $\bar{V}_i^0 = 35,0 \pm 0,2$ см³·моль⁻¹.

Для определения координационного числа сольватации иона ClO_4^- была предпринята попытка использовать уравнения (1,2), предложенные нами для одноатомных ионов [2], и связывающие величины \bar{C}_{Pi}^0 и \bar{V}_i^0 с такими характеристиками иона как заряд (Z), координационное число (n_i) и радиус иона в растворе ($r_{\text{сольв},i}$). Расчет по уравнению

$$(1) \quad \bar{V}_i^0 = 4/3\pi r_{\text{сольв},i}^3 N_A - A' \cdot Z^2 \cdot n_i / r_{\text{сольв},i} + B' \cdot r_{\text{сольв},i}, \quad (1)$$

где A' , B' – эмпирические коэффициенты, N_A – число Авогадро, приводит к величине координационного числа иона $n_{\text{ClO}_4^-} = 3,7$.

Распространение на многоатомные ионы уравнения (2)

$$\bar{C}_{p,i}^0 = C_{p,i} - A \cdot Z \cdot n_i / r_{\text{сольв},i} - B \cdot r_{\text{сольв},i}, \quad (2)$$

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

где A, B – эмпирические коэффициенты, требует знания величины собственной теплоемкости иона в растворе $C_{p,i}$. Для одноатомных ионов, имеющих только поступательную степень свободы, её принимают равной теплоемкости ионов в состоянии идеального газа $C_{p,i}^0 = C_{p,i(газ)}^0 = 5/2R = 20,79 \text{ Дж(моль}\cdot\text{К)}^{-1}$. При взаимодействии многоатомных ионов с молекулами растворителя происходит изменение колебательной и вращательной составляющих теплоемкости.

Следствием этого являются различия между $C_{p,i}$ и $C_{p,i(газ)}^0$ [3].

Результаты спектроскопических исследований [4] свидетельствуют о слабом взаимодействии перхлорат-аниона с молекулами апротонных дипольных растворителей, при этом прочность образующихся связей анион ClO_4^- – растворитель не превышает прочности связей между молекулами растворителя. Поэтому, на наш взгляд, является оправданным допущение $C_{p,i} = C_{p,i(газ)}^0$. С учетом этого расчет по урав-

нению (2) приводит к значению $n_{\text{ClO}_4^-} = 4,1$. Анализ координационных чисел перхлорат-иона в МП, полученных на основании теплоемкостных и объемных свойств, показывает их согласованность в пределах погрешности расчета, что свидетельствует о правомерности сделанного допущения и позволяет принять рекомендуемое значение $n_{\text{ClO}_4^-} = 4$. Значительное уменьшение координационного числа иона

ClO_4^- в МП по сравнению с водным раствором, где $n_{\text{ClO}_4^-} = 8$, также подтверждает вывод о меньшей сольватации перхлорат-аниона в апротонных растворителях, в частности в МП, чем в протонных, например в воде.

Список литературы

1. Василёв В.А., Новиков А.Н. // Ж. физ. химии. 1993. Т.67. № 7. 1387-1395.
2. Новиков А.Н., Василёв В.А.// Ж. физ. химии. Т.80, №4. 598-604.
3. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах.- Л.: Химия, 1984. 272 с.
4. Перельгин И.С., Осипов В.С. // Ж. физ. химии. 1983. Т.57, №1. 106-111.

УДК 678.0:547.022

ПИРОЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ ОТХОДОВ КАК СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛЕЗНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Костылева Е.И., Корзиенко Н.И., Лебедев К.С.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

E-mail: ike08@mail.ru

Изучена глубокая переработка жидкой фракции продуктов пиролиза смесей полимерных отходов с целью получения полезных органических веществ для химии и целого ряда смежных с ней областей. Анализ продуктов переработки полимерных материалов проводился с помощью современных физических методов (хромато-масс-спектрометрия, ИК- и ЯМР-спектроскопия) и компьютерных технологий идентификации органических соединений по спектральным данным.

Ключевые слова: переработка полимерных отходов, термический пиролиз, физические методы идентификации органических соединений

PYROLYSIS OF POLYMER WASTE AS A METHOD OF OBTAINING USEFUL ORGANIC SUBSTANCES

Kostyleva E.I., Kornienko N.I., Lebedev K.S.

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University

of Chemical Technology

The deep processing of the liquid fraction of pyrolysis products of polymer waste mixtures has been studied in order to obtain useful organic substances for chemistry and a number of related fields. The analysis of polymer materials processing products was carried out using modern physical methods (chromatography-mass spectrometry, IR and NMR spectroscopy) and computer technologies for the identification of organic compounds by spectral data.

Keywords: processing of polymer waste, thermal pyrolysis, physical methods of identification of organic compounds

Ежегодно в мире производится огромное количество полимерных материалов, которые используются в виде упаковочного, изоляционного, строительного и прочих материалов. Наибольшее распространение получили: полиэтилен (PE), полипропилен (PP), полиэтилентерефталат (PET), полистирол (PS), вулканизат на основе полибутадиенстирольного каучука.

Все мировое сообщество вкладывает немалые средства в разработку новых технологий переработки и утилизации пластиковых отходов. Одним из таких процессов является пиролиз. Важнейшей задачей является изучение пиролиза смеси полимеров и возможность выделения из продуктов переработки полезных веществ для химии и целого ряда смежных с ней областей (нефтехимия, лакокрасочная промышленность и т.п.).

На тему пиролиза полимеров существует большое количество работ [1-5]. В этих разработках есть ряд недостатков, которые препятствуют их промышленному применению.

- Не изучен пиролиз смесей полимеров различной природы.
- Пиролизная жидкость рассматривается исключительно как источник для получения топлива, но не как нефтехимическое сырье.
- Для проведения процесса пиролиза предлагается использовать дорогостоящие катализаторы, которые делают производство экономически не выгодным.
- В большинстве работ предлагается использовать либо низкий диапазон температур 200-300⁰С, либо критически высокий 800-1000⁰С, что является трудно выполнимым для крупной промышленности.

В работе изучена глубокая переработка жидкой фракции продуктов пиролиза смеси полимерных отходов с целью получения полезных органических веществ для различных областей химии и промышленности. Соотношение полимеров в изучаемой системе составляло: РЕ- 73%, РР-20%, вулканизат – 4%, РЕТ- 2%, PS-1%. Пиролиз проводился в реакторе из кварцевого стекла при температуре 500-600⁰С. Получаемая парогазовая смесь, проходя через теплообменник конденсировалась, а неконденсируемые соединения проходя через пламегаситель сжигались с целью поддержания температурного режима процесса. Полученная пиролизная жидкость была перегнана при атмосферном давлении с целью выделения углеводородной фракции. Далее эту фракцию анализировали методом хромато-масс спектрометрии (ХМС) [6]:

- запись хроматограммы, содержащей информацию о количественном составе фракции: число соединений и процентное содержание
- регистрация масс-спектров соединений, отвечающих отдельным хроматографическим пикам
- компьютерный поиск в базе библиотечных спектров, соединений, масс-спектры которых, наиболее близки спектрам соединения хроматографических пиков.

Анализ результатов ХМС позволил с высокой степенью вероятности предположить наличие в углеводородной фракции, по крайней мере, пяти полезных соединений: метилциклопентен-1, 1-гексен, бен-

зол, толуол и ксилол. Для подтверждения этих гипотез проведена ректификация углеводородной фракции на колонне насадочного типа с целью выделения из нее узких фракций в температурных диапазонах кипения $^{\circ}\text{C}$ – (60-61,5), (63-68), (79-83), (108-111), (138-144,5) соответствующих соединений. Затем для этих фракций были записаны ИК- и ЯМР (^1H и ^{13}C) – спектры. Анализ экспериментальных спектров с помощью традиционных [6] и компьютерных методов установления строения органических соединений по спектральным данным работ [7] показал, что они, в целом, соответствуют выдвинутым гипотезам о строении соединений. Таким образом, из пиролизной жидкости, полученной из полимерных отходов, было выделено 5 органических соединений, представляющих интерес в различных областях химии и промышленных производствах: аналитическая химия (метилциклопентен-1), органическая химия (бензол), лакокрасочная промышленность (гексен-1, толуол, ксилолы).

Предложенная методика переработки полимерных отходов позволяет сократить расход природных ресурсов для производства, приведенных выше соединений, а также снижает энергетические затраты необходимые, для прямого синтеза этих веществ.

Продукты глубокой переработки жидкой пиролизной фракции могут также использоваться в качестве сырья для получения бензинового и дизельного топлива, растворителей и т.п.

Список литературы

1. Гулевский В. А. Ульянов В. В. Мельников В. П. и др. Способ переработки отходов из резинотехнических и полимерных материалов. Патент RU № 2672295. 2011.
2. Sarthak Das. Pyrolysis and catalytic cracking of plastic waste for recovery of gasoline range hydrocarbons. 2007. <https://core.ac.uk/reader/53188820>
3. Папынов Е. К. Павлюшкевич К. Е., Шапкин Н.П. Способ каталитического пиролиза отходов полиэтилентерефталата с получением бензойной кислоты. Патент RU № 2433115. 2013.
4. Костылева Е.И., Корзиенко Н.И., Щукина И.А. Исследование продуктов пиролиза вторичных полимеров. Сборник научных трудов Всероссийской научно-технической конференции «Проблемы науки». Серия Химия и химическая технология. Новомосковск. 2019. Т. 1. С. 176-178.

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

5. Шарыпов В.И. Береговцова Н.Г. и др. Способ термической переработки отходов пластмасс на основе полиолефиновых углеводов. Патент RU № 2216554. 2013.
6. Кизим Н.Ф., Макрушин Н.А., К.С. Лебедев К.С. Физические методы исследования химических систем. Тула: Аквариус. 2021. 192 с.
7. Вершинин В.И., Дерендяев Б.Г., К.С.Лебедев. Компьютерная идентификации органических соединений. М: Академкнига. 2002. 197 с.

**РАЗРАБОТКА И ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ
АНТИСЕПТИЧЕСКИХ ГЕЛЕЙ ПРОЛОНГИРОВАННОГО
ДЕЙСТВИЯ**

*Костылева Е.И., Шевченко Ю.Т., Иванов А.И., Меер К.Е.,
Капштык В.Н.*

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

e-mail: ike08@mail.ru

Изучено влияние различных факторов на гелирование спиртовых растворов карбополами, предложены эффективные нейтрализаторы для изучаемых систем и разработаны антисептические составы пролонгированного действия.

Ключевые слова: карбополи, редкосшитые акриловые полимеры, этиловый спирт, эфирно-альдегидная фракция, антисептик, гелеобразователи

**DESIGNING AND STUDYING THE PROPERTIES OF LONG-
ACTING ANTISEPTIC GELS**

Kostyleva E.I., Shevchenko Y.T., Ivanov A.I., Meer K.E., Kapshtyk V.N.

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University

of Chemical Technology

The influence of various factors on the gelation of alcohol solutions with carbopoles has been studied, effective neutralizers for the studied systems have been proposed and antiseptic compositions of prolonged action have been developed.

Keywords: carbopoles, rare-cross-linked acrylic polymers, ethyl alcohol, ether-aldehyde fraction, antiseptic, gel-forming agents.

В настоящее время получение антисептических составов пролонгированного действия является актуальным. Гелирование смесей, содержащих по нормативным требованиям более 70 % спирта, достаточно сложный процесс. Для этого нужно правильно выбрать нейтрализатор, его концентрацию, порядок смешения растворов, необходимо контролировать вязкость системы.

Карбополи – это редкосшитые акриловые полимеры (РАП), обладающие способностью создавать нелипкие, густые гели. Внешне они представляют собой белые, рыхлые порошки, которые широко применяются для изготовления антисептических гелей, так как данное химическое вещество относится к разряду безопасных для человека. В ра-

боте были изучены две марки карбоксивинилполимеров - Carbopol 990 и Carbopol Ultres 10. Первый - это полимер акриловой кислоты сшитый аллилпентаэритролом, второй - сополимер акриловой кислоты с полиэтиленгликолем, сшитый аллиловым эфиром сахарозы. Эти полимеры различаются степенью сшивки и соответственно, вязкостью получаемых систем [1,2].

Процесс гелирования карбополов в воде — превращение производных акриловой кислоты в соответствующие соли путем нейтрализации растворами веществ основного характера: гидроксида натрия, калия, аммония и др. Слабо полярные или неполярные системы растворителей могут быть нейтрализованы аминами. При таком механизме нейтрализации свёрнутая в клубок молекула раскручивается и вызывает немедленное загущение. После проведения нейтрализации частицы карбопола увеличиваются в 10 раз [1,2].

Получение гелевых спиртовых систем проводили при перемешивании на магнитной мешалке. В колбу загружают карбопол, воду и оставляли набухать в течении 1 часа. Далее включали перемешивание на 2 часа. После этого проводят нейтрализацию смеси основаниями. При этом осуществляется контроль pH и вязкости системы. Далее в вязкую гелевую систему добавляется этанол или побочный продукт производства этилового спирта -эфирно-альдегидная фракция, в таком количестве, чтобы их содержание в системе составляло 70-75%.

Определение вязкости исследуемого вещества проводили на ротационном вискозиметре марки «Реотест 2». Выявлено, что на вязкость геля влияют концентрация карбопола и pH среды, а также возникновение межмолекулярных взаимодействий.

Высокую вязкость можно получить при заданном pH, путём увеличения концентрации карбопола в системе. Пример влияния концентрации при определенном значении pH показан на рис. 1. Как видно из графика, вязкость гелевых систем увеличивается с содержанием карбопола.

Большую роль в реологии РАП в водных растворах играет регулирование pH [1,2]. Изначально, в растворе карбопола pH составляет 3. Загущение полимера происходит после его нейтрализации основанием. Максимальная вязкость достигается при pH 6,5 - 7.

Необходимость получения спиртовых антисептических гелей с высокой вязкостью связана с их применением – состав должен быть пролонгированного действия, но в тоже время быть нелипким и удобным в применении.

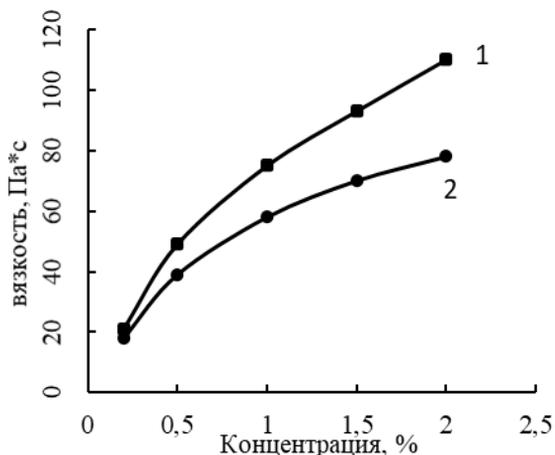


Рис. 1 - Зависимость вязкости геля от концентрации карбопола:
1-карбопол Ultres 10, 2- карбопол 990

В качестве оснований изучены гидроксид натрия, аммиак и гамма-аминопропилтриэтоксисилан. Их содержание в смеси составляло – 0,03-0,2 %. Выбор основания зависит от растворителя, который используется в рецептуре, и заданных конечных характеристик готового продукта. Механизм нейтрализации аминами, приводящий к нарушению внутримолекулярных связей обусловлен, уменьшением ассоциации карбоксильных групп за счет образования с аминогруппой комплексов молекулярного и ионного типа. Выявлено, что предложенный нейтрализатор эффективный (требуется 0.8 г на 1 г сухого полимера) и позволяет получать гели с хорошими реологическими показателями.

В работе изучена возможность применения побочного продукта ректификации этилового спирта - эфирно-альдегидной фракции (ЭАФ) в качестве антисептика. ЭАФ – это головная фракцию этилового спирта (ЭАФ), полученная в результате ректификации спирта из пищевого сырья. Головная фракция представляет собой водно-спиртовую жидкость, которая содержит ценные вещества. Головная фракция содержит от 92 — 96 об. % этилового спирта и около 2 — 6% примесей (в основном эфиры и альдегиды). Согласно ГОСТ антисептик должен содержать более 70% спиртовой фракции, что позволяет использовать предложенный побочный продукт спиртовой промышленности в данной области применения. Таким образом, решается проблема переработки и утилизации отходов спиртовой промышленности.

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

В ходе исследования разработаны оптимальные составы гелей-антисептиков на основе этанола и эфирно-альдегидной фракции. В качестве смягчающего агента применяли полидиметилсилоксановую жидкость типа ПМС-50, возможно применение отдушки. Пример антисептического состава представлен в (табл. 1).

Таблица 1 – Состав геля - антисептика на основе Carbopol 990 (масс.ч)

Состав	Carbopol 990	Этанол	ЭАФ	Вода дист.	Нейтрализатор*	Парфюмерная отдушка	Смягчающий агент
1	0,2	75	-	30	0.03-0,2	2	2
2	0,2	-	75	30	0,03-0,2	2	2

*Нейтрализатор – NaOH, NH₃·H₂O, ГМТС

Таким образом, работе изучены возможности применения карбопов различных марок для получения гелей на спиртовой основе. Установлено влияние их концентрации и pH среды на вязкость получаемых гелей. Изучена возможность применения побочного продукта ректификации этилового спирта – ЭАФ в качестве антисептика.

Список литературы

1. Алексеев К.В., Бондаренко О.Л., Ли В.Н., Демишев В.Н. Особенности набухания редкосшитых акриловых полимеров // Фармация. 1988. № 4. С.23-26.
2. Слюсар, О.И. Изучения влияния различных факторов на структурно-механические и технологические характеристики гидрогелевых основ полимера акриловой кислоты / О.И. Слюсар, Т.П. Калмыкова, Ф Керманиан // Хим.-фарм.журнал. - 2003. - Т.37, №5. – С.51-53

УДК 621.762:669.716:669.248

**ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ
ДВУХКОМПОНЕНТНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ
МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ**

Жиркова Ю.Н., Журавлев В.И.

Новомосковский институт РХТУ им.Д.И.Менделеева

E-mail: zhirkovynsk@rambler.ru

Рассмотрены особенности получения композиционных биметаллических порошков методом электролитического осаждения второго металла композиции на исходный порошок. Установлено, что ближайшим прототипом такого технологического процесса можно рассматривать гальванопокрытие мелких деталей насыпью, например в стационарном колоколе. В то же время показано, что подготовка порошков к покрытию, а также сам процесс электролитического покрытия на насыпных порошковых электродах имеет свои существенные особенности. Они связаны с большой дисперсностью металлических порошковых частиц и, соответственно, с большой удельной поверхностью металлических порошков, по сравнению с мелкими деталями. При наращивании большого количества второго металла композитного порошка, например, алюминий-никель 80 масс. %, объем порошкового электрода увеличивается более чем в два раза по сравнению с объемом исходного алюминиевого порошка. Распределение тока в трехмерных многоэлементных объемно-пористых порошках в процессе электролитического наращивания второго металла может быть как постоянным, так и сильно изменяющимся. Установлено, что от модели распределения тока в трехмерном электроде зависят параметры нестационарного электролиза. Выявлены факторы, влияющие на равномерность распределения осаждаемого металла по зернам получаемого композитного порошка и на возможности получения композитных порошков с регулируемым содержанием компонентов. Это позволяет получать электролитические композитные порошки с высокими потребительскими характеристиками, пригодные для использования в различных технологиях.

Ключевые слова: композитный порошок, электролитическое осаждение, распределение тока и металла, трехмерный многоэлементный катод, терморреагирующий порошок, выход по току на порошок.

**SPECIALTY OF ELECTROCHEMICAL
PRODUCTION OF TWO-COMPONENT
COMPOSITE METAL POWDERS**

Zhirkova Y.N., Zhuravlev V.I.

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University
of Chemical Technology

The features of obtaining composite bimetallic powders by electrolytic deposition of the second metal of the composition on the initial powder are considered. It is established that the closest prototype of such a technological process can be considered electroplating of small parts in bulk, for example, in a stationary bell. At the same time, it is shown that the preparation of powders for coating, as well as the process of electrolytic coating on bulk powder electrodes has its own specialty features. They are associated with a large dispersion of metallic powder particles and, accordingly, with a large specific surface area of metal powders, compared with small parts. When building up a large amount of the second metal composite powder, for example, aluminum-nickel 80 weights. %, the volume of the powder electrode is more than doubled compared to the volume of the original aluminum powder. The distribution of current in three-dimensional multi-element volumetric-porous powders in the process of electrolytic build-up of the second metal can be both constant and highly variable. It is established that the parameters of non-stationary electrolysis depend on the model of current distribution in the three-dimensional electrode. The factors influencing the uniformity of the distribution of the precipitated metal on the grains of the resulting composite powder and the possibility of obtaining composite powders with a regulated content of components are revealed. This makes it possible to obtain electrolytic composite powders with high consumer characteristics, suitable for use in various technologies.

Keywords: composite powder, electrolytic deposition, distribution of current and metal, three-dimensional multi-element cathode, thermoreacting powder, current output of powder.

Металлические порошки, состоящие из двух металлических фаз – наиболее распространенная разновидность композиционных металлических порошков. В зависимости от способов получения таких композитных порошков, возможное расположение металлов (1) и металла (2) в отдельных зернах композита М(1)-М(2) может быть разнообразным. Формы отдельных частиц композитных порошков заметно отличаются и зависят от метода получения [1]. Например, при клеевом методе мелкие частицы М(1) приклеены к более крупной частице металла

M(2), образуя структуру «ежевика». Другой вариант когда M(1) покрывает сплошным слоем исходную частицу M(2), создавая «плакирующий слой».

Второй вариант распределения металлов в композите важен для случая, когда один из металлов (исходный порошок) достаточно электроотрицателен, имеет большое сродство к кислороду, а значит легко окисляется при высоких температурах напыления. При нанесении второго металла композиции на исходный порошок из более активного металла, получают зерна композитного порошка, которые при определенных условиях могут иметь практически одинаковый состав. Это важное свойство композитных порошков, которое обеспечивает однородность напыленных слоев покрытия или однородность материала при изготовлении металлокерамических изделий. При этом двухслойные гранулы (частицы) композитного материала, полученного электролитическим методом, приобретают, как правило, округлую форму, что обеспечивает нужные показатели текучести такого порошка. Все вышеперечисленные качества могут быть реализованы при использовании методов электролитического осаждения второго металла композиции на исходный порошок.

Кроме указанных характеристик обеспечивается регулируемое осаждение и равномерное распределение выделяющегося металла по частицам порошка из исходного металла. Это позволяет, в необходимых случаях, получать композитные порошки с разным соотношением металлических компонентов C(1)/C(2) по единой технологии.

Например, такое регулирование концентраций компонентов имеет практически важное значение при получении термореагирующих алюмо-никелевых порошков, в которых величина термоэффекта и состав напыленных слоев зависят от концентрационного соотношения никеля к алюминию в композитном порошке. Состав интерметаллидов, образующихся при напылении таких порошков, отвечает диаграмме состояния двойной металлической системы алюминий-никель [2]. Максимальный экзотермический термоэффект ($\Delta H^\circ = -120$ кДж/моль) проявляется при образовании наиболее тугоплавкого интерметаллида AlNi, плавящегося конгруэнтно при температуре 1911К [3]. Структура и фазовый состав покрытий из Al-Ni композитного порошка, полученного методом реакционного механического легирования (РМЛ) из исходных алюминиевого и никелевого (85-95 масс. %) порошков, приведен в работе [4].

Следует отметить, что фазовый состав напыленных слоев из композитного порошка, полученного электролитическим методом, [5] имеет характеристики близкие к характеристикам, описанным в работе

[4]. Кроме того, в работе [5] показаны высокие потребительские характеристики композиционного порошка, полученного электролитическим методом. Например, время истекания через стандартные отверстия диаметром 2,5 и 1,7 мм, составляет 25,5 и (60-65)с, соответственно. Тепловой эффект напыляемого порошка Al-Ni, содержащего 67 масс % Ni, что соответствует стехиометрии интерметаллида AlNi, составил -59 кДж/моль.

Кроме того, метод электролитического плакирования позволяет наносить строго дозированные количества второго компонента. Это было показано на примере осаждения никеля на вольфрамовый порошок и меди на порошок рения в количестве по 5 масс. % каждого металла [6]. Важной характеристикой является так же гранулометрический состав получаемого порошка, так как близость размеров гранул гарантирует однородность химического состава частиц получаемой порошковой композиции.

Поэтому особенностью электролитического метода является обязательное проведение операции выделения необходимой фракции исходного порошка для получения заданной, конечной фракции композитного порошка. Например, при получении терморегулирующих алюмо-никелевых порошков формируются конечной фракции от -50 до +160 мкм.

Важной операцией перед нанесением гальванопокрытий на порошок является подготовка его поверхности. Способы и методы подготовки поверхности разных порошков значительно отличаются и зависят от природы металла исходного порошка и требований, предъявляемых к химическому составу получаемого композитного порошка. Так, для подготовки поверхности исходного алюминиевого порошка нами использован один из вариантов, заключающийся в проведении операции химического полирования в растворе, содержащем 80 г/л H_3PO_4 , 12 масс. % хромового ангидрида при температуре 0 °С, в течении 4-6 минут. Компоненты раствора оказывают одновременно растворяющее и пассивирующее действие на поверхность алюминиевого порошка. Такая подготовка порошка гарантирует подавление процесса контактного выделения никеля из электролита никелирования на поверхности алюминия ($E_{Al^{3+}/Al}^0 = -1.663V$).

Процесс электролитического нанесения металла на подготовленный порошок может протекать в различных режимах: стационарном и нестационарном. Стационарный режим электроосаждения реализуется при условии устойчивого распределения плотности тока по объему трехмерного насыпного, порошкового катода. Такой вариант реализуется для металлических порошков имеющих высокую удельную эф-

фективную электропроводность (\bar{K}_n), близкую к удельной электропроводности соответствующих металлов. При этом эффективная электропроводность применяемых электролитов ($\bar{K}_{эл}$), например, электролита никелирования, меднения и т.п., ниже на несколько порядков, чем металлического порошка.

Моделирование распределения тока в насыпном порошковом катоде рассмотрено в работах [7,8]. Процесс электролиза при условии $\bar{K}_n > \bar{K}_{эл}$ устойчиво протекает на фронтальной, обращенной к аноду, поверхности насыпного катода. При $\bar{K}_n = \bar{K}_{эл}$ плотность тока равномерна по всей поверхности в объеме порошкового катода. Такое условие реализуется редко.

Для предварительно подготовленного алюминиевого порошка, в начале процесса электролиза, выполняется условие $\bar{K}_n < \bar{K}_{эл}$. В ходе электролиза величина \bar{K}_n изменяется, достигая своего максимального значения при полном покрытии частиц алюминия никелем, как показано в работе [9]. Таким образом видно, что при никелировании алюминиевого порошка реализуется нестационарный режим электролиза.

Другой причиной нестационарности электролиза, после установления стационарного распределения тока, является фактор роста объема, поверхности и удельной плотности частиц покрываемого порошка. Особенно сильно этот фактор проявляется при нанесении большой массы металла на исходный порошок, например при получении АНКП содержащего 80 масс. % никеля. При этом, на 1г алюминиевого порошка выделяется 4г никеля. Объем получаемого электролизом АНКП увеличивается в 2,2 раза по сравнению с объемом исходного алюминиевого порошка, а площадь поверхности зерен АНКП возрастает в 1,7 раза. Плотность металла в частицах порошка увеличивается от 2,7 г/см³ (Al) до 6,1 г/см³ (АНКП). Пористость указанных насыпных порошков близка к 0,5. Поэтому их насыпная плотность, как правило, составляет половину плотности частиц.

Объем исходного рениевого порошка при электролитическом нанесении 5 масс % меди, увеличивается в 1,22, а поверхность в 1.08 раза. При осаждении 5 масс. % никеля на вольфрамовый порошок, объем увеличивается в 1.1 раза. Размер зерен изменяется незначительно (около 3%), а поверхность увеличивается в 1.06 раза.

Средняя плотность зерен композиции вольфрам-5 масс % никеля и рений-5 масс % меди, составляет 18,19 и 19,68 г/см³, соответственно. Такие изменения характеристик покрываемых исходных частиц являются типичными для процессов электролитического получения компо-

зитных порошков и практически не проявляется при гальванопокрытиях мелких деталей насыпью. Эту важную особенность необходимо учитывать при организации механического перемешивания и поддержании токового режима электролиза.

Получение бинарных, металлических композитных порошков методом электролитического наращивания второго металла на исходный порошок включает обязательные операции: выделения заданной фракции исходного порошка, подготовку его поверхности, исключающую контактное выделение металла из электролита гальванопокрытия. Для выбора режима электролиза необходимо определение величины соотношения эффективных электропроводностей исходного порошка и композитного порошка конечного состава к эффективной электропроводностью применяемого электролита. Показана необходимость учета изменения объема и площади поверхности, а так же плотности композитного порошка, в ходе его электролитического формирования для обеспечения необходимых режимов работы электролизера.

Работа поддержана грантом Правительства Тульской области ДС 172 от 27.10.2021 г.

Список литературы

1. Порошковая металлургия и напыленные покрытия/ Под ред. Б.С.Митина.- М.: Металлургия, 1987.-792с.
2. Диаграммы состояния металлических систем: Справочник в 3-томах. Т.1/Под общей редакцией Н.П. Лякишева.-М.:Машиностроение,1996.-992с.
3. Albert I.Begunov, Mikhail P.Kuz'min, Thermodynamic stability Intermetallic Compounds in Technical Alluminun//Journal of Syberia Federal University Engineering and Technologies.-2014.-Т.2,7.-С.132-137
4. Ловшенко Ф.Г., Ловшенко Г.Ф.,А.С.Федосенко. Структура фазовый состав и свойства газотермических покрытий из механически легированных терморреагирующих композиционных порошков системы "Ni-Al"/Литье и металлургия.-2005.-2(79).-С.139-148.
5. Жиркова Ю.Н., Волкович А.В., Журавлев В.И./// Металлургия легких и тугоплавких металлов / Материалы Междунар. науч.-техн. конф. (28-29 нояб. 2008)-Екатеринбург: УГТУ-УПИ,2008/-С.256-261
6. Жиркова Ю.Н., Волкович А.В., Рязанцев Р.В., Курвякова Л.М. Электролитическое плакирование медью ренъевых и вольфрамовых порошков// Современныеэлектрохимические технологии в машиностроении/ Матер.V Международ. н.-практич. семинара.-Иваново: ИГХТУ:-2005.-С.341-344

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

7. Жиркова Ю.Н., Журавлев В.И., Волкович А.В. Моделирование распределения тока в насыпном порошковом катоде.// Математ.методы в технике и технологиях: Сб.трудов. ММГТ-20. Тр.международной научной конференции. Ярославль: Гос.технич.ун-т.-2007.-Т.5.-С.287-288
8. Жиркова Ю.Н., Журавлев В.И., Волкович А.В. Распределение плотности тока и поляризации на алюминий-никелевом порошковом катоде, при электросаждении никеля // Изв. вузов: Химия и хим.технология.-2009.-Т.52.-№6.-С.63-66.
9. Жиркова Ю.Н., Журавлев В.И., Волкович А.В. Факторы влияющие на нестационарность режима электролитического никелирования алюминиевого порошка/ Физическая химия и электрохимия: Межвузовский сб. науч. тр./Под ред.А.В. Волковича;РХТУ им. Д.И. Менделеева, Новомосковский институт.Новомосковск.-С.21-27

УДК 66.094.17

ИЗНОСОУСТОЙЧИВЫЙ КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА

Мещерыков Г.В.

Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

E-mail: k_fund@nirhtu.ru

Разработан износостойчивый катализатор синтеза метанола. Приведены методики получения носителя и износостойчивого катализатора.

Ключевые слова: метанол, катализатор, носитель, гранула, сушка, прокалка.

WEAR-RESISTANT METHANOL SYNTHESIS CATALIST

Meshteryakov G.V.

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University
of Chemical Technology

Have been developed a wear-resistant catalyst for the synthesis of methanol. is given the method of obtaining a carrier and a wear-resistant catalyst .

Key words: methanol, catalyst, carrier, granules, drying, calcination.

Для реакторов синтеза метанола с подвижным слоем катализатора требуются износостойчивые катализаторы.

Повышенные требования к механической прочности и износостойчивости катализатора могут быть удовлетворены созданием катализаторов на носителях. Нанесенные катализаторы обладают рядом бесспорных преимуществ: они более прочны и термостойки, чем другие типы катализаторов, содержат меньшее количество дорогого металла, получение их характеризуется хорошей воспроизводимостью свойств контактов, отсутствием усадки при восстановлении. Сферoidalные нанесенные катализаторы могут эффективно использоваться как в крупных агрегатах фильтрующего слоя, так и в псевдооживленном слое.

На кафедре «Процессы и аппараты химических технологий» Новомосковского института РХТУ им. Д.И. Менделеева был разработан катализатор для синтеза метанола, полученный нанесением на износостойчивый носитель [1].

Для получения алюмообратного носителя в созревший псевдозоль $Al_2(OH)_5Cl$ вводили борную кислоту в требуемых соотношениях и

тщательно перемешивали. Полученную суспензию оставляли на 1–2 суток до полной пептизации осадка с образованием формовочной массы.

Для формования гранул использовали капельно-масляный метод [2,3].

Полученную формовочную массу заливали в конусообразный сосуд и через пипетку с диаметром отверстий 1,5 мм со скоростью 2 – 3 капли в секунду подавали в формователь – цилиндрический сосуд, заполненный двухслойной жидкостью.

Сфероидацию капель осуществляли в слое керосина толщиной 3 – 4 см, а объемное структурирование золь в втором слое 25 % - ного раствора карбамида. Толщина слоя позволяла выдерживать в нем гранулы для нейтрализации в течение 3 – 4 мин.

На первом этапе гранулы сушили в течение суток на воздухе при комнатной температуре. Затем, на втором этапе – в сушильном вакуумном шкафу. Режим сушки гранул в сушильном вакуумном шкафу при температуре 40 °С был 2 – 3 суток, затем производили подъем температуры со скоростью 10 °С/ч до 150 °С и выдерживали 4 часа.

На третьем этапе проводили прокалку гранул в муфельной печи. Режим прокалики гранул был следующим:

- подъем температуры по 20 °С/ч – от 150 °С до 200 °С;
- подъем температуры по 50 °С/ч – от 200 °С до 500 °С;
- подъем температуры по 100 °С/ч – от 500 °С до 1100 °С;
- выдержка при 1100 °С в течение 4 часов.

Далее полученную массу постепенно охлаждали.

Схема приготовления алюмообратного носителя приведены на рис. 1. При разработке катализатора в качестве аналога принимали катализатор ДН – 8 – 2 [4]. Для достижения повышения механической прочности и износоустойчивости в состав аналога вводились добавки V_2O_5 и Al_2O_3 . Введение оксида алюминия в катализатор стабилизирует его, повышает его прочностные показатели при истирании и раздавливании, обеспечивает высокую внутреннюю поверхность. Введение оксида бора значительно увеличивает механическую прочность полученного катализатора. В результате исследований катализаторов типа ДН был предложен катализатор, нанесенный на алюмообратный носитель, следующего состава: $CuO \cdot (0,3) \cdot ZnO(0,15-0,2) \cdot Cr_2O_3(0,1-0,025) \cdot MgO(0,25-0,3)Al_2O_3(0,08-0,1)V_2O_5$. Катализатор, нанесенный на алюмооксидный носитель, имеет состав: $CuO \cdot (0,3) \cdot ZnO(0,15-0,2) \cdot Cr_2O_3(0,1-0,025) \cdot MgO(0,25-0,3)Al_2O_3$.

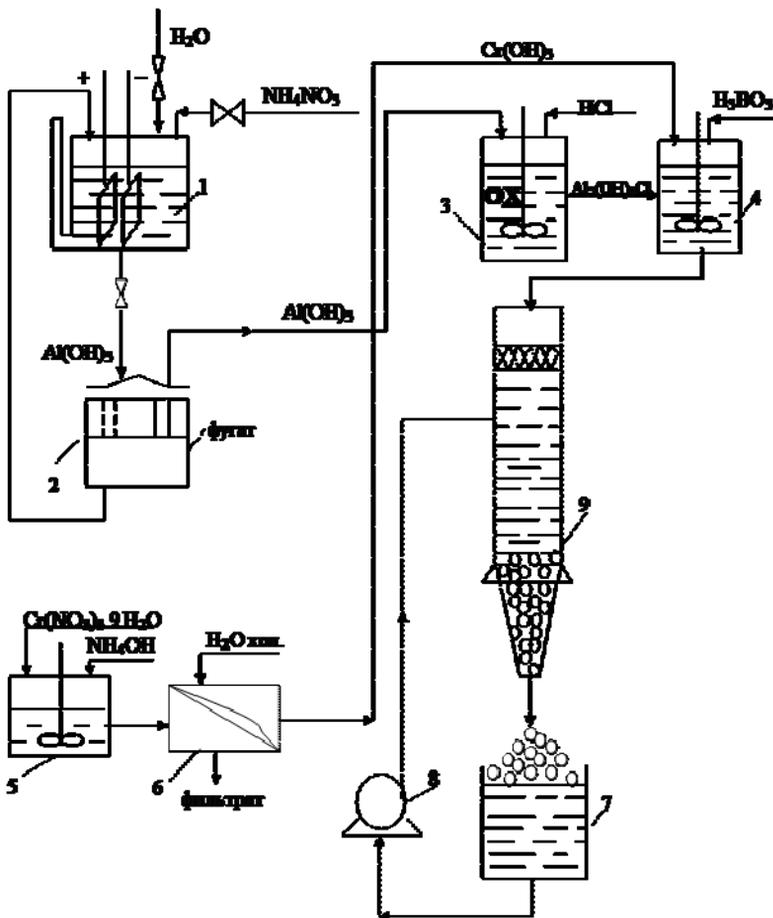


Рис. 1. Схема приготовления алюмоборатного носителя: 1 – стеклянная емкость; 2 – центрифуга; 3, 4 – смеситель; 5 – формовочная колонка; 6 – фильтр; 7 – насос.

Катализатор для синтеза метанола получали нанесением контактной массы на алюмоборатный носители.

Приготовление катализатора состоит из следующих стадий:

- приготовление износоустойчивого носителя;
- приготовление пропиточного раствора;
- нанесение пропиточного раствора на износоустойчивый носитель;
- сушка и прокаливание гранул.

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

Носитель пропитывали раствором азотнокислых солей: 60 %-ным раствором, плотностью $1,56 \text{ г/см}^3$ из солей нитрата меди $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ и нитрата цинка $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$ с добавлением щавелевой кислоты $[\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$. Соотношение компонентов в пропиточном растворе принимали в соответствии с поставленной задачей.

Список литературы

1. Мещеряков Г.В., Жданова М.И., Кишкинская М.А., Курылев А. Ю. Износоустойчивый медьсодержащий катализатор для низкотемпературного синтеза метанола при низком давлении. Официальный бюллетень «Изобретения. Полезные модели». 2006. № 20.
2. Сантова М.П., Гайлюнас Г.А. Способ приготовления сферического го катализатора на основе окиси алюминия: А.С. 266739 (СССР); опубл. в Б. И., 1970. №12.
3. Власов Е.Д., Кручинина Н.С., Фенелонов В.Б. Влияние условий жидкостного формования на пористую структуру и прочность окиси алюминия. // ЖПХ. 1977. №2. С. 252 – 256.
4. Курылев А.Ю., Щукин А.В., Черкасов Г.П., Мещеряков Г.В. Катализатор синтеза метанола: пат. 2175886 Российская Федерация. № 2000103275; заявл. 14.02.00; опубл. 20.11.01.

УДК 661.53

**РЕАКТОР СИНТЕЗА МЕТАНОЛА
С ВЫХОДОМ ПРОДУКТА БОЛЕЕ 10% об.**

Мещеряков Г.В.

¹Новомосковский институт РХТУ им. Д.И. Менделеева

E-mail: k_fund@nirhtu.ru

Приведена схема реактора синтеза метанола, которая позволяет получить более 10% об. продукта, описан порядок работы такого реактора.

Ключевые слова: метанол, реактор, синтез-газ, теплообменник, смешительная камера,

**METHANOL SYNTHESIS REACTOR WITH MORE
THAN 10 VOL.% YIELD A PRODUCT.**

Mesheryakov G.V.

Novomoskovsk Institute of Mendeleev University
of Chemical Technology

Given the scheme of the methanol synthesis reactor, which allows to obtain a product yield of more than 10% by volume. Described and the operating procedure of such a reactor

Key words: methanol, reactor. synthesis gas, heat exchanger, mixing chamber.

Реактор состоит из нескольких слоев катализатора, конструкция каждого из которых соответствует шахтному реактору со встроенным теплообменником, то есть на каждом слое поддерживается квазиизотермический режим, а количество образовавшегося метанола не превышает 5 % об. Исходный синтез-газ разделяется перед входом в колонну на несколько потоков, равных количеству слоев катализатора в реакторе. В поток, который подается на вход первого слоя катализатора, добавляется метанол в объеме, обеспечивающем на выходе из слоя образование равновесной смеси, содержащее около 5 % об. метанола. Газ после первого слоя катализатора, с концентрацией метанола, близкой к равновесной, смешивается со вторым потоком свежего синтез газа. Расход и температура второго потока поддерживаются такими, чтобы на входе в слой катализатора температура синтез-газа была равной температуре начала протекания реакции, то есть 210 – 220 °С, а концентрация метанола обеспечивала образование 5 % об. продукта при достижении равновесия на выходе из слоя катализатора. Для всех

последующих слоев при выборе расхода и температуре свежего синтез-газа, поступающего на вход, соблюдаются те же условия, что и для второго слоя. Количество катализатора в каждом последующем слое больше, так как количество синтез-газ, проходящего через него, увеличивается по сравнению с предыдущим слоем. Количество катализатора в слое определяется постоянством оптимальной объемной скорости газа 10^4с^{-1} .

Реактор синтеза метанола (рис.1) в котором расход свежего синтез-газа, поступающего в смесительную камеру, меньше расхода синтез-газа, поступающего в эту камеру из предыдущего слоя, то есть концентрация метанола в синтез газе из предыдущего слоя более чем в 2 раза превышает 5 % об.

Конструкция встроенного теплообменника соответствует конструкции теплообменника фирмы Casale [1], то есть пластинчатый теплообменник. В качестве хладагента используется холодный синтез-газ. Расход холодного синтез газа, проходящего через встроенный теплообменник равен расходу синтез-газа, проходящего через слой катализатора, в который встроен данный теплообменник. Рассматривается четырехслойный реактор.

Свежий синтез-газ нагревается до температуры 170 – 180 °С отходящим от колонны прореагировавшим синтез-газом в рекуперативном теплообменнике 12 и поступает в трубное пространство встроенного теплообменника 2 четвертого слоя катализатора, где подогревается до температуры 240°С, обеспечивая квазиизотермический режим в четвертом слое катализатора.

Далее синтез газ после теплообменника 2 четвертого слоя разделяется на два потока. Первый проходит через котел-утилизатор 6, где охлаждается до температуры, необходимой для поддержания температуры на входе четвертого слоя, и после смешения с синтез-газом, поступающим из третьего слоя катализатора, поступает на вход четвертого слоя катализатора. Второй проходит котел-утилизатор 7, где охлаждается до 170 – 180°С, и поступает во встроенный теплообменник 3, третьего слоя катализатора, где нагревается до 240 – 245°С, обеспечивая квазиизотермический режим в третьем слое катализатора. После теплообменника 3 синтез-газ разделяется на два потока. Первый проходит котел-утилизатор 8 и с температурой, необходимой для поддержания температуры на входе третьего слоя катализатора, поступает после смешения с синтез-газом после второго слоя катализатора на вход третьего слоя. Второй поток проходит через котел-утилизатор 9 и с температурой 170 – 180°С поступает во встроенный теплообменник 4 второго слоя катализатора.

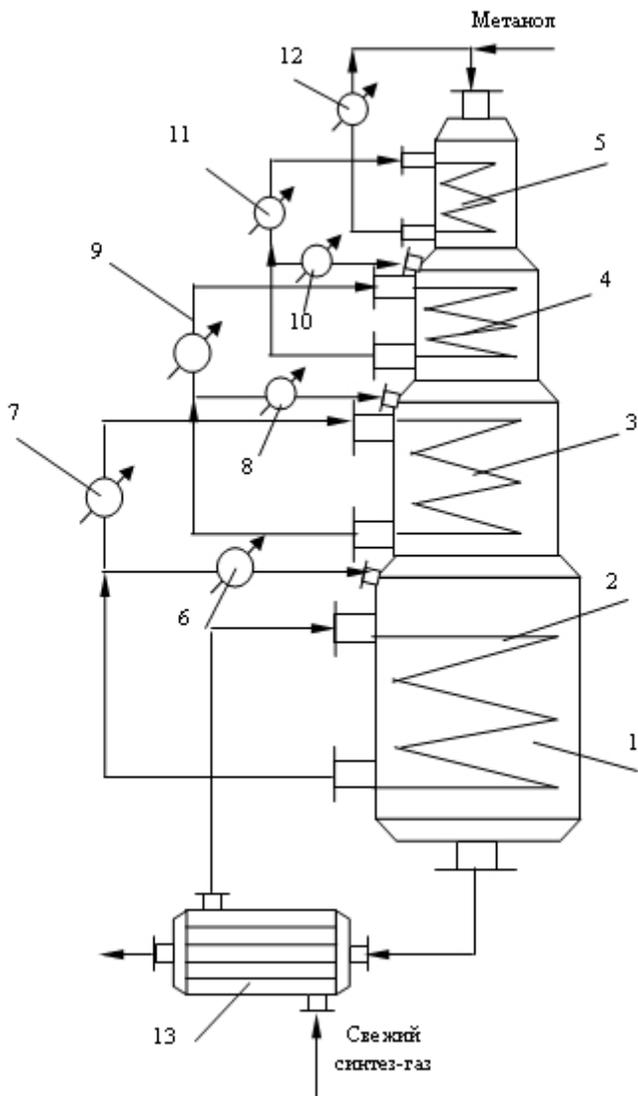


Рис. 1. Реактор синтеза метанола (равновесные концентрации более 10 % об.): 1 – реактор; 2,3,4,5 – встроенные теплообменники; 6,7,8,9,10, 11,12 – котлы-утилизаторы; 13 – рекуперативный теплообменник

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

После теплообменника 4 синтез-газ разделяется на два потока. Первый проходит через котел-утилизатор 10, смешивается с синтез-газом после первого слоя катализатора и поступает на вход второго слоя катализатора. Второй проходит через котел-утилизатор 11, встроенный теплообменник 5 первого слоя катализатора, котел утилизатор 12, смешивается с метанолом и поступает на вход первого слоя катализатора

Список литературы

1. Filippi E., Rizzi E., Tazozzo M., Zanichelly L. Plate type heat exchanger for an isothermal chemical reactor: пат. 057102 США; заявл. 10.07.06; опубл. 05.08.07.

УДК 543.544:867

АДСОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПРИ ИХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ КОНТРОЛЕ В ВОДНЫХ СРЕДАХ НА ПОРИСТЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТАХ

Филимонов В.Н.¹, Денисова Л.В.²

¹Новомосковский институт РХТУ им. Д.И.Менделеева,

²Белгородский государственный технологический университет
им. В.Г. Шухова

E-mail: k_fund@nirhtu.ru

Разработана методика выполнения измерения содержания ароматических углеводородов (толуол и о-ксилол) в сточных водах производства СМС. Методика основана на стриппинге анализируемой воды инертным газом с последующим улавливанием ароматических углеводородов на твердом пористом полимерном сорбенте.

Ключевые слова: углеводороды ароматические, пористые полимерные сорбенты, адсорбция, стриппинг, газо-жидкостная хроматография

ADSORPTION CONCENTRATION OF AROMATIC HYDROCARBONS DURING THEIR CHROMATOGRAPHIC CONTROL IN AQUEOUS MEDIA ON POROUS POLYMERIC SORBENTS

Filimonov V.N.¹, Denisova L.V.²

¹Novomoskovsk Institute of Mendeleev University
of Chemical Technology

²Belgorod State Technological University named after V.G. Shukhov

A technique has been developed for measuring the content of aromatic hydrocarbons (toluene and o-xylene) in wastewater from the production of СМС. The technique is based on stripping the analyzed water with an inert gas followed by capturing aromatic hydrocarbons on a solid porous polymer sorbent.

Key words: aromatic hydrocarbons, porous polymer sorbents, adsorption, stripping, gas-liquid chromatography

На примере сточных вод производства СМС предложена методика определения толуола и о-ксилола с пределом обнаружения, соответственно 0,25 и 0,025 мг/л. Методика основана на стриппинге анализируемой воды инертным газом с последующим улавливанием ароматических углеводородов на твердом сорбенте.

Полнота извлечения летучих компонентов при сочетании стриппинга с адсорбцией и последующей десорбцией зависит от успешного проведения каждого из этих трех процессов [1]. Выбор оптимальных условий анализа осуществлялось на модельных растворах толуола и ксилола с соответствующими концентрациями 0,5 и 0,05 мг/л.

Концентрирование примесей проводилось в стеклянных трубках (рис.1) длиной 19-20 мм, диаметром 0,4 см, заполненных полисорбом-I (масса адсорбента 0,25 г, длина слоя поглотителя 5-6 см).



Рис.1. Трубка-концентратор для толуола и ксилола.
1-стеклянная трубка; 2- стекловата; 3-сорбент.

Эффективность десорбции органических соединений с полисорбом-I определяется температурой и временем элюирования, которые зависят от природы адсорбента и анализируемых компонентов. Для полисорба-I (максимальная рабочая температура 250 °С) оптимальной температурой десорбции, позволяющей достичь практически 100% извлечения примесей составляет 150 °С для толуола и 197 °С для ксилола (рис.2)

Время термодесорбции для толуола и ксилола составляет 2 минуты (рис.3). Несоблюдение выбранных условий термодесорбции при анализе сточных вод с содержанием толуола и ксилола приводит к быстрому отравлению концентрационной колонки, искажению количественных результатов и появлению ложных хроматографических сигналов.

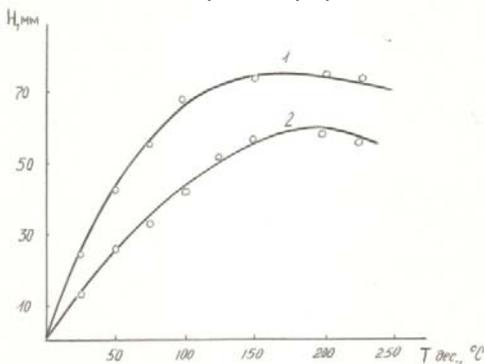


Рис.2. Зависимость величины аналитического сигнала (высота хроматографического пика, Н, мм) от температуры десорбции. 1-толуол; 2- о-ксилол.

При работе с полисорбом-I в сочетании со стриппингом водных растворов перед проведением термодесорбции рекомендуется выполнить отдувку паров воды, наличие которых на сорбенте может вызвать искажение хроматограмм [2]. Идентичность хроматограмм анализируемых компонентов, полученных в ходе исследования, с отдувкой паров воды и без нее позволило исключить эту операцию из методики определения толуола и ксилола в водных средах.

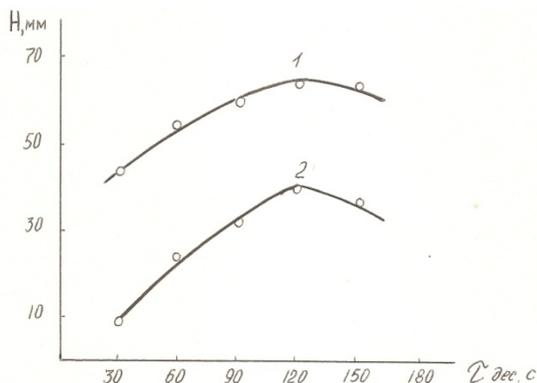


Рис.3. Зависимость высоты хроматографического пика (мм) от продолжительности термодесорбции. 1-толуол; 2-о-ксилол.

Степень извлечения ароматических углеводородов при стриппинге из водных растворов существенно изменяется от объема продуваемого инертного газа.

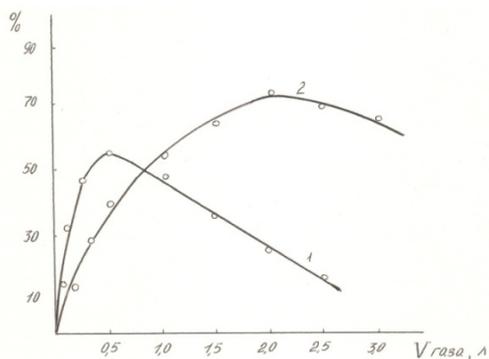


Рис.4. Зависимость степени извлечения углеводородов при стриппинге водных растворов от объема пропущенного инертного газа. 1-толуол; 2-ксилол.

Из рис.4 видно, что при прочих равных условиях толуол извлекается на 55% при пропускании около 500 см^3 газа. В тоже время максимальную степень извлечения ксилола (72%) удалось достигнуть при пропускании через раствор 2000 см^3 газа. Скорость газового потока $100 \text{ см}^3/\text{мин}$. При совместном присутствии в водных средах толуола и ксилола анализ каждого компонента следует вести раздельно, используя для этого две пробы воды и две трубки-концентратора.

Важным фактором, способствующим накоплению летучих веществ в паровой фазе, является повышение температуры раствора и аппарата для стриппинга, как правило, предполагает термостатирование анализируемого образца. Проведенные исследования (рис.5) позволили установить, что оптимальные величины извлечения толуола и ксилола достигаются при 20°C .

Повышение температуры стриппинга приводит к увеличению концентрации паров воды в газовой фазе. Молекулы воды препятствуют адсорбции толуола и ксилола на поверхности полисорба-I, что приводит к проскоку контролируемых компонентов через трубку-концентратор. Понижение температуры - сопровождается уменьшением степени извлечения толуола и ксилола из водных растворов.

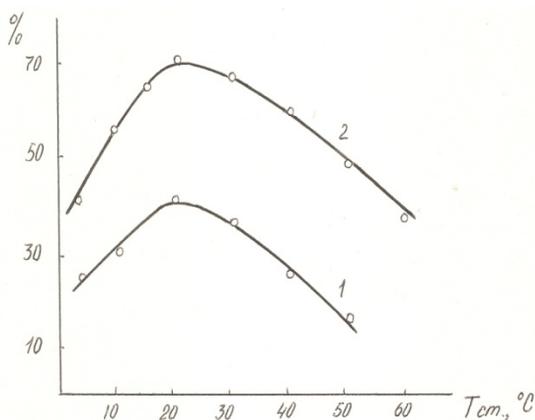


Рис.5. Зависимость степени извлечения толуола и ксилола при стриппинге растворов от температуры раствора.
1-толуол; 2-ксилол.

Для повышения эффективности газовой экстракции толуола и ксилола из водных сред в методике желательно применение высаливателей (NaCl или Na_2SO_4), которые позволяют понизить растворимость

ароматическим углеводородов и повысить чувствительность анализа в 2-5 раз.

Выше приведенные исследования проведены на хроматографе «Цвет-100» с пламенно-ионизационным детектором; скорость газ-носителя (аргона)-30 см³/мин, водорода – 30 см³/мин, воздуха – 300 см³/мин. Аналитическая стеклянная колонка 200×0,4 мм, заполненная Chezasorb AW HMDS 0,25-0,36 мм, пропитанный 15% Arizeon L. Температура термостата колонок 100 °С, испарителя 200 °С. Шкала электрометра для толуола 1·10⁻⁸ А, для ксилола - 5·10⁻⁹ А. Для градуировки хроматографа и приготовления модельных растворов углеводородов применяли стандартные растворы толуола и ксилола в диэтиловом эфире.

Методика проведения измерений. Для анализа отбирают 200 мл воды, растворяют в ней 30 г NaCl, к сосуду (рис.6) присоединяют трубку-концентратор, термостатируют 5 мин при 20 °С.

Затем через раствор пропускают инертный газ (азот) в течение 5 мин для толуола и 20 мин для ксилола, при этом сосуд для стриппинга должен находиться в термостате. Объемная скорость газа 100 см³/мин. Далее трубку концентратор освобождают от шлангов и подсоединяют к хроматографу для проведения термодесорбции (рис.7). Термодесорбция осуществляется при перекрытом кране 11. Кран-дозатор хроматографа (3) устанавливают в положение «Анализ» и

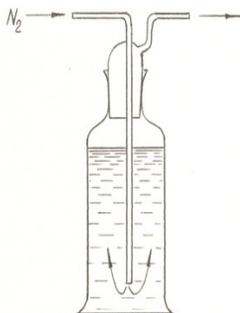


Рис.6. Сосуд для извлечения органических веществ из воды (для стриппинга)

осуществляют прогрев трубки-концентратора в течение 2 мин при t=200 °С. После чего открывают кран 11, а кран-дозатор переводят в положение «Отбор пробы». При этом осуществляется перенос анализируемых компонентов потоком газа-носителя хроматографа в аналитическую колонку. Диапазон шкалы электрометра выбирают в зависимости от содержания компонентов. После измерения высоты хромато-

графического пика по соответствующей градуировочной зависимости определяют содержание токсикантов в воде.

При совместном присутствии в воде толуола и ксилола анализ каждого компонента следует вести отдельно, используя для этого две пробы сточной воды и две трубки-концентратора.

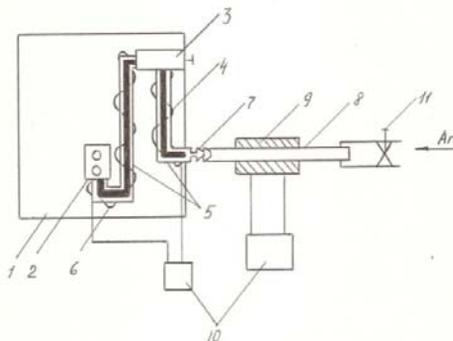


Рис. 7. Схема подключения концентратора к колонке хроматографа.
 1-термостат хроматографа; 2- испаритель хроматографа; 3-кран-дозатор;
 4-газовая линия; 5-стеклянная трубка; 6- нихромовая нить; 7-тефлоновый
 уплотнитель; 8-трубка-концентратор; 9- нагревательный элемент;
 10-ЛАТР; 11- запорный кран.

Методика позволяет определять толуол и о-ксилол в интервале концентраций, соответственно, 0,25-5,00 мг/л и 0,025-0,50 мг/л с относительной погрешностью (таблица) результатов измерений для нижнего и верхнего пределов – 2,5 и 0,4%% (для толуола) и 19,8 и 12,0%% (для о-ксилола).

Таблица. Метрологические характеристики газохроматографического определения толуола и о-ксилола в модельных смесях (при n=6 и $\alpha=,95$).

Введено, С, мг/л	Найдено			
	$C_{cp.}$	S	S_r	$C_{cp.} \pm \delta_{0,95}$
Толуол				
0,04994	0,050	0,0002	0,0040	0,050±0,0002
2,4970	2,400	0,0229	0,0095	2,400±0,0240
4,9940	5,650	0,1347	0,238	5,650±0,1413
о-Ксилол				
0,0501	0,0602	0,0114	0,1894	0,0602±0,01196
0,2503	0,2481	0,0005	0,0020	0,2480±0,00052
0,5100	0,5700	0,0652	0,1144	0,5700±0,06840

Проблемы науки. Химия и химическая технология. 2021 г.

Методика прошла апробацию на промышленных предприятиях.

Список литературы

1. Другов Ю.С., Родин А.А., Кашмет В.В. Пробоподготовка в экологическом анализе. Практическое руководство. Изд.третье доп. и перераб. -М.:БИНОМ.лаоратория знаний, 2009г.-754с.
2. Сониясси Р., Сандра П., Шлет К. Анализ воды. Органические микропримеси. Практическое руководство. Пер. САНТА; ред. Исидоров В.А.- СПб.: ТЕЗА, 2000г.-250с.

Научное издание

**Всероссийская научно-техническая конференция
«ПРОБЛЕМЫ НАУКИ»
Химия и химическая технология**

Компьютерная верстка Е.Н. Голубина
Редактор Е.М. Туманова

Подписано в печать 26.10.21 г. Формат 60×84/16
Бумага «Комус». Отпечатано по ризографе
Усл. печ. 7,5 Уч.-изд.л. 4,8
Тираж 100 экз. Заказ №

ФГБОУ ВО Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева
Новомосковский институт. Издательский центр.
Адрес университета: 125047, Москва, Миусская пл., 9
Адрес института: 301665, Тульская обл., Новомосковск, Дружбы, 8