

ДОНЕЦЬКЕ ВІДДІЛЕННЯ НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА ім. ШЕВЧЕНКА
DONETSK COMPARTMENT of SHEVCHENKO SCIENTIFIC SOCIETY

ДОНЕЦЬКИЙ
ВІСНИК
НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА
ім. ШЕВЧЕНКА

ХІМІЯ

Т. 21

Донецьк - 2008
Східний видавничий дім

Засновано в 2001 р.
Д-67 Донецький вісник Наукового товариства ім. Шевченка. Т. 21 – Донецьк:
Східний видавничий дім. – 2008. – 120 с.

Вісник містить матеріали березневої 2008 року наукової конференції НТШ-Донбас «Хімічні читання – 2008». Доповіді і повідомлення стосуються проблем хімії. Секція конференції працювала у Донецьку.

Редакційна колегія:

д.х.н., проф. Й. Опейда (головний редактор);
д.т.н., проф. В. Білецький (відповідальний редактор)
к.х.н. М. Касянчук (технічний редактор)

Члени редакційної колегії:

д.х.н., проф. В. Дуленко;
д.х.н., проф. В. Рибаченко; д.х.н., проф. О. Шендрик;
д.х.н., ст.н.сп. С. Мітченко; д.х.н., ст.н.сп. А. Матвієнко
д.х.н., проф. Т. Шендрик; д.х.н., проф. В. Зайцева.

© Донецьке відділення НТШ, 2008



*Це видання виходить завдяки фінансуванню
Наукового Товариства ім. Шевченка в Америці
з Фонду ім. Дмитра Бобеляка*

Наукове видання

ДОНЕЦЬКИЙ ВІСНИК НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА ІМ. ШЕВЧЕНКА (Т. 21)

Набір та комп'ютерна верстка
Коректор і редактор

А. Лисенко, І. Білецька
К. Салівон

Підп. до друку 25.03.2008. Формат 60x84 1/16. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman Суг. Друк різнографний. Ум. друк. арк. 5,4.
Обл.-вид. арк. 4,1. Наклад 300 прим. Зам. 10-09.

Східний видавничий дім
83086, м. Донецьк, вул. Артема, 45
тел/факс (062) 338-06-97, 337-04-80
e-mail: svd@stels.net

ЗМІСТ

Йосип Опейда, Ірина Єфімова, Ольга Смирнова. ВПЛИВ СЕРЕДОВИЩА НА ПРОЦЕС ІНГІБУВАННЯ АСКОРБІНОВОЮ КИСЛОТОЮ РЕАКЦІЙ РАДИКАЛЬНО- ЛАНЦЮГОВОГО ОКИСНЕННЯ ВУГЛЕВОДНІВ	5
Ганна Фарафонова. КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ СТИРОЛУ З МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ	11
Н.С. Ількевич, В.І. Рибаченко, К.Ю. Чотій, Г. Шредер, А.Ф. Дмитрук. ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЇ ДІАНІЛНОГОСИ- ПОЛУ З 2,2-ДИФЕНІЛ-1-ПІКРИЛГІДРАЗЛОМ	15
Н.С. Ількевич, В.І. Рибаченко, К.Ю. Чотій, Г. Шредер, А.Ф. Дмитрук. ВИВЧЕННЯ АНТИРАДИКАЛЬНОЇ АКТИВНОСТІ ГІДРАЗОНУ ГОСИПОЛУ	20
Віктор Кравченко, Анатолій Луцюк, Алла Котенко. КІНЕТИКА І МЕХАНІЗМ ВЗАЄМОДІЇ 2-(β , β -ДИГАЛОГЕНВІНІЛ)-5-НІТРОТІОФЕНІВ З N-ФЕНІЛПІПЕРАЗИНОМ	24
Мар'ян Мулява, Олег Кіт. ПРО МЕХАНІЗМ ВИНИКНЕННЯ СВІЧЕННЯ ПРИ ОКИСНЕННІ АЦЕТАЛЬДЕГІДУ	28
Волоримир Рибаченко, Римма Семенова, Райса Макарова, Оксана Невечеря, Grzegorz Schroeder. ЧИСЛА ГУТМАНА P-ПОДАНДІВ	34
Валентина Зайцева, Тетяна Тюрина, Ганна Фарафонова. МОЛЕКУЛЯРНІ КОМПЛЕКСИ МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ ТА ЇХ ВПЛИВ НА КІНЕТИКУ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ	39

Валентина Зайцева, Тетяна Тюрин, Сергій Кобзєв. РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСІВ У РАДИКАЛЬНІЙ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ СТИРОЛУ З АКРИЛОНІТРИЛОМ ТА МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ.....	47
Раїса Макарова, Римма Семенова, Костянтин Чотій, Володимир Рибаченко. КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ПОХІДНИХ 8-ОКСИХІНОЛІНУ З ФЕНОЛАМИ	56
Ганна Сердюк, Максим Касянчук, Йосип Опейда. КАТАЛІЗ АЛКІЛ- ТА АРИЛАМІНАМИ ОКИСНЕННЯ АНТРОНУ МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ	64
Анатолій Посторонко. РОЗДІЛЕННЯ ДИСТИЛЕРНОЇ СУСПЕНЗІЇ СОДОВОГО ВИРОБНИЦТВА У ПРИСУТНОСТІ ПОХІДНИХ ПОЛІАКРИЛАМІДУ	70
Анатолій Посторонко, Олександр Іванов. ОЧИЩЕННЯ СТІЧНИХ ВОД ПІСЛЯ ПРОМИВКИ ЕЛЕКТРОФІЛЬТРІВ ВАПНЯНИХ ПЕЧЕЙ	74
Т.Г Шендрік, В.В.Симонова, В.О.Тамко, В.О.Кучеренко СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО ВИКОРИСТАННЯ НИЗЬКОСОРТНИХ ТВЕРДИХ ПАЛИВ ТА ВУГЛЕЦЬВМІСНИХ ВІДХОДІВ.....	81
Василь Тамко, Володимир Білецький, Тетяна Шендрік, Ігор Швець, Олександр Красілов. ВПЛИВ МЕХАНІЧНОГО ПОДРІБНЕННЯ БУРОГО ВУГІЛЛЯ ОЛЕКСАНДРІЙСЬКОГО РОДОВИЩА НА ЙОГО ПРОЛІЗ	97
Віктор Заєць. ПРОБЛЕМИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ПОЛІОЛЕФІНІВ.....	104
Михайло Сімонов, Володимир Фірсов, Василь Никифоренко. ЕПОКСИДНІ КОМПОЗИЦІЇ ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ.....	111

УДК 547.22:541.13:541.8:541.127

Йосип ОПЕЙДА,
доктор хімічних наук, професор,

Ірина ЄФІМОВА,
кандидат хімічних наук,

Ольга СМІРНОВА,
*інженер, Інститут фізико-органічної хімії
та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України*

**ВПЛИВ СЕРЕДОВИЩА НА ПРОЦЕС ІНГІБУВАННЯ
АСКОРБІНОВОЮ КИСЛОТОЮ РЕАКЦІЙ
РАДИКАЛЬНО-ЛАНЦЮГОВОГО ОКИСНЕННЯ
ВУГЛЕВОДНІВ**

Дослідження кінетики й механізму рідиннофазних процесів однаково важливо для кожної з областей хімії та хімічної технології. Серед численних завдань, що постають перед дослідженням кінетики рідиннофазних радикально-ланцюгових реакцій, найважливішим є кількісна оцінка впливу середовища на швидкість і механізм процесів. Від успішного її рішення значною мірою залежить прогнозування поведінки процесів у різних розчинниках.

Вивчення впливу середовища на кінетичні характеристики є одним з основних інструментів дослідження рідиннофазних радикально-ланцюгових реакцій. Варіювання властивостей розчинників поряд з варіюванням концентрації реагентів, температури й тиску дає підстави для висновків про механізм реакції.

Для гальмування радикально-ланцюгових процесів окиснення використовують сполуки з антиоксидантними властивостями. Проблема вибору ефективних антиоксидантів є складним завданням, адже ефективність застосування антиоксидантів визначається знанням механізму їх дії в умовах кисневого стресу, а також антиоксидантної та антирадикальної активності, що також залежить від середовища, в якому вони діють.

ся інгібівний ефект в обох процесах, період індукції збільшується із зростанням концентрації аскорбінової кислоти в системі.

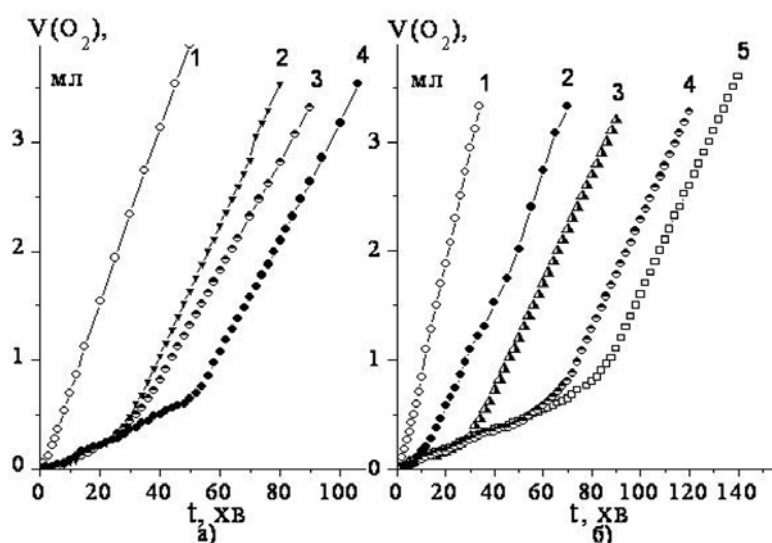


Рис. 2. Кінетичні криві ініційованого окиснення кумолу в присутності аскорбінової кислоти при варіюванні її концентрації:

а) – у середовищі ДМСО, 75 °С, $[AIBN] = 2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л: 1 – без аскорбінової кислоти, 2 – $3,12 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 3 – $4,54 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 4 – $9,65 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

б) – у середовищі ацетонітрилу, 75 °С; $[AIBN] = 2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л: 1 – без аскорбінової кислоти, 2 – $1,40 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 3 – $4,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 4 – $5,71 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 5 – $8,86 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Вплив розчинника на ефективність інгібування аскорбіновою кислотою окисних процесів донині є мало вивченим. Ми дослідили процес радикально-ланцюгового окиснення кумолу в різних апротонних полярних середовищах при варіюванні концентрації інгібітора. Залежність величини періоду індукції від концентрації аскорбінової кислоти в системі в середовищах диметилсульфоксиду й ацетонітрилу має експонентний характер, являє собою криву з насиченням (рис.3).

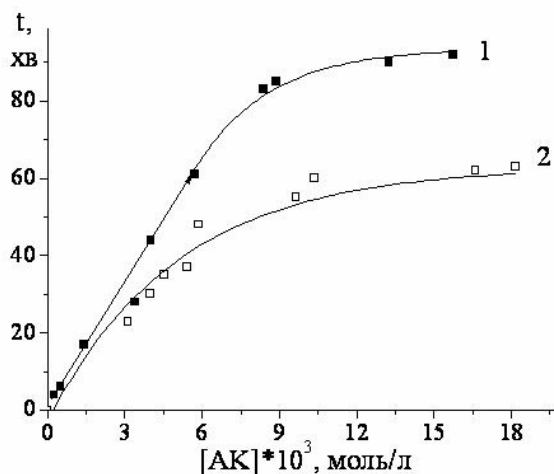


Рис. 3. Залежність величини періоду індукції від концентрації аскорбінової кислоти в системі ініційованого окиснення кумолу в різних апротонних середовищах: 1) – ацетонітрил, 2) – диметилсульфоксид; $[АІВН] = 2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 75°C .

Як видно з **рис.3**, істотного впливу середовища на швидкість процесу окиснення в гомофазних умовах, де як розчинник використовували ацетонітрил і диметилсульфоксид, не спостерігалось. Проте заміна розчинника помітно вплинула на величину періоду індукції. Збільшення концентрації аскорбінової кислоти в середовищі диметилсульфоксиду приводить до росту величини періоду індукції, але не такого стрімкого, як у випадку заміни диметилсульфоксиду на ацетонітрил.

При окисненні субстрату в різних розчинниках було виявлено наступне. При дослідженні процесу радикального окиснення кумолу в гомофазних умовах, де як середовище виступали ацетонітрил і диметилсульфоксид, не спостерігалось істотного впливу розчинника на швидкість процесу окиснення, але на величину періоду індукції ця заміна, безсумнівно, вплинула. А саме, у середовищі ацетонітрилу ефективність інгібування вища, ніж у середовищі диметилсульфоксиду.

Відомо, що в середовищі диметилсульфоксиду відбувається паралельний процес автоокиснення аскорбінової кислоти, тому аскорбінова кислота витрачається не тільки за реакцією (1). Але, оскільки швидкість цього процесу мала [4, 5], він майже не впливає на загальну кінетику процесу інгібування. У середовищі ацетонітрилу автоокиснення аскорбінової кислоти практично не відбувається й окиснення кумолу інгібує процес, що описано рівнянням (1).

Таблиця 1. – Кінетичні параметри ініційованого окиснення кумолу в різних середовищах

Середовище	tg α	$W_{[O]}\cdot 10^6$, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \cdot 10^4$	τ , хв
без аскорбінової кислоти				
диметилсульфоксид	0,08080	2,76	5,70	-
ацетонітрил	0,06483	2,21	4,57	-
ацетонітрил – вода [1:1]	0,05491	1,88	2,74	-
вода	0,04455	1,52	2,22	-
з аскорбіновою кислотою				
диметилсульфоксид	0,06333	2,16	4,46	3 3
ацетонітрил	0,05855	2,00	4,13	5 6
ацетонітрил – вода [1:1]	0,05192	1,78	2,59	8
вода	0,05124	1,75	2,56	1 0
Примітки:				
1. τ — спостережуваний період індукції, хв.				
2. tg α — тангенс кута нахилу кінетичної кривої.				
3. $W_{[O]}\cdot 10^6$ — спостережувана швидкість окиснення, моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹ .				
4. $\frac{k_2}{\sqrt{k_6}} \cdot 10^4$ — відносна реактивність речовини після виходу процесу з періоду індукції.				
5. $[AIBN] = 2,00 \cdot 10^{-2}$ моль/л, $[AK] = 5,50 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 75 °С.				

При дослідженні процесу радикального окиснення кумолу в гетерофазних умовах, де як середовище виступала вода (співвідношення органічна фаза – водна фаза 1:1) і суміш ацетоні-

рил – вода [1:1] (співвідношення органічна фаза – водна фаза 4:1) спостерігалось деяке зменшення швидкості процесу й сильне зменшення тривалості періоду індукції, що може пояснюватися сольватацією не тільки молекул, але й радикалів інгібітору. Вплив середовища на кінетику й ефективність аскорбінової кислоти як інгібітору в процесах радикального окиснення в гетерофазних і гомофазних умовах показано в **табл.1**.

У тих випадках, коли швидкість ініціювання ланцюгів відбувається за рахунок введеного в систему ініціатора не міняється, зміна швидкості реакції може визначатися впливом розчинника на відношення констант росту і обриву ланцюгів, визначених для системи після виходу з періоду індукції. Як видно з **табл.1**, відношення цих констант істотно відрізняється для гетерофазних і гомофазних процесів, що може свідчити про принципово різні механізми перебігу цих процесів.

ЛІТЕРАТУРА:

1. **Hendry D.G.** Rate reactions for oxidation of cumene // J. Amer. Chem. Soc. – 1967. - Vol.89, № 11. - P. 5433-5438.
2. **Эмануэль Н.М., Заиков Г.Е., Майзус З.К.** Роль среды в радикально-цепных реакциях окисления органических соединений. – М: Наука, 1973. – 297 с.
3. **Sharma M.M., Sridhar T.** Engineering Aspects of Industrial Liquid-Phase Oxidation of Hydrocarbons // Ind. Eng. Chem. Res. - 2000. – Vol. 39. - P. 3958-3997.
4. **Levandoski N.G., Baker E.M., Canham J.E.** A Monodehydro Form of Ascorbic Acid in the Autoxidation of Ascorbic Acid to Dehydroascorbic Acid // Biochemistry. - 1964. – Vol. 3, № 10. - P. 1465-1469.
5. **Scarpa M., Sevanato R., Viglino P., Rigo A.** Superoxide Ion as Active Intermediate in the Autoxidation of Ascorbate by Molecular Oxygen // J. Biolog. Chem. - 1983. – Vol. 258, № 11. - P. 6695-6697.

Ганна ФАРАФОНОВА,
*інженер Інститут фізико-органічної хімії
і вуглекислотної ім. Л.М. Литвиненка НАН України*

КВАНТОВОХІМІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПЛЕКСІВ СТИРОЛУ З МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ

Відомо, що одержання чередованих кополімерів стиролу з малеїновим ангідридом пояснюється [1, 2] участю молекулярних комплексів у стадії росту ланцюга. Утворення таких комплексів характеризується константою рівноваги, значення якої лежить у межах 0.28 – 0.36 л/моль [3] (методи УФ-спектрофотометрії, ПМР) і пов'язане з наявністю донорно-акцепторної взаємодії між мономерами. Однак конфігурація комплексу та її внесок у значення константи рівноваги досі невідомі. Рішення цих питань дозволить не тільки чіткіше зрозуміти взаємодію молекул у розчині, але й відповісти на деталі механізму процесу ініціювання та обриву ланцюга. Ми вважаємо, що встановлення структури комплексу є досить доцільною допомогою при уточненні механізму кополімеризації.

Метою даної роботи є теоретичне дослідження донорно-акцепторної взаємодії стиролу з малеїновим ангідридом у газовій фазі.

Розрахунок геометричних та електронних параметрів індивідуальних молекул стиролу, малеїнового ангідриду (МА) та їх комплексів виконували з використанням методу АМ1. Повну оптимізацію геометрії проводили за процедурою Eigenvector Following з алгоритмом Бейкера (EF) при нормі градієнта 0,005-0,001. Взаємодію молекул між собою перш за все характеризували зсувом та інтенсивністю розрахункових коливальних частот. Оптимізовану структуру визначали за вимогами [4]. Визначення термодинамічних параметрів проводили при використанні наближення гармонійного осцилятора без масштабування розрахованих коливальних частот.

Оскільки в роботі [5] та деяких інших (на основі даних складу кополімерів) допускається, що стирол і МА можуть утворювати π - π -комплекси, вихідне розташування донора та акцептора при зближенні молекул задавали таким чином, щоб їх подвійні зв'язки були спрямовані один до одного.

Не дивлячись на те, що в початковому стані подвійні зв'язки молекул вказаних мономерів розташовували на відстані 2,5-3,3 Å, що більш реально при їх хімічній взаємодії, в процесі оптимізації ця відстань збільшувалась приблизно до 4,3 Å (рис. 1). Мабуть, віддалення молекул відбувається за рахунок однойменних зарядів на вуглецевих та водневих атомах кратних зв'язків донора і акцептора при паралельному розташуванні подвійних зв'язків. Коли задавали розміщення молекул під різними кутами, у тому числі і перпендикулярно, виграв в енергії був незначним і відстань між зв'язками не перевищувала 5 Å, хоча для цих комплексів в розрахованому ІЧ спектрі спостерігається велика кількість від'ємних частот. Тому представлену на рис.1 конфігурацію π - π -комплексу можна вважати такою, що є практично єдиною при взаємодії молекул стиролу з МА, яку розраховано методом АМ1. Для цієї структури знайдено зниження теплоти утворення на 0,55 ккал/моль в порівнянні з сумарною енергією окремих молекул, а також зміну торсійних кутів у донора та зарядів на атомах обох молекул комплексу.

Разом з тим виявлено, що найбільш істотно змінюються торсійні кути між подвійним зв'язком і бензольним кільцем у стиролі, складаючи 6°-7° (табл.1). Це означає, що подвійні зв'язки донора і акцептора беруть участь у взаємодії, хоча будь-яких помітних відмінностей в кутах молекули акцептора не виявлено. Однак, на атомах обох молекул спостерігаються зміни зарядів, причому найбільш істотні на атомах кратних зв'язків. Як можна було очікувати, чим ближче розташовані атоми вуглецю донора $C_{(2)}$ та акцептора $C_{(18)}$ один до одного (4,21 Å) порівняно з $C_{(1)}$ і $C_{(17)}$ (4,30 Å), тим більше змінюються величини зарядів (рис.1).

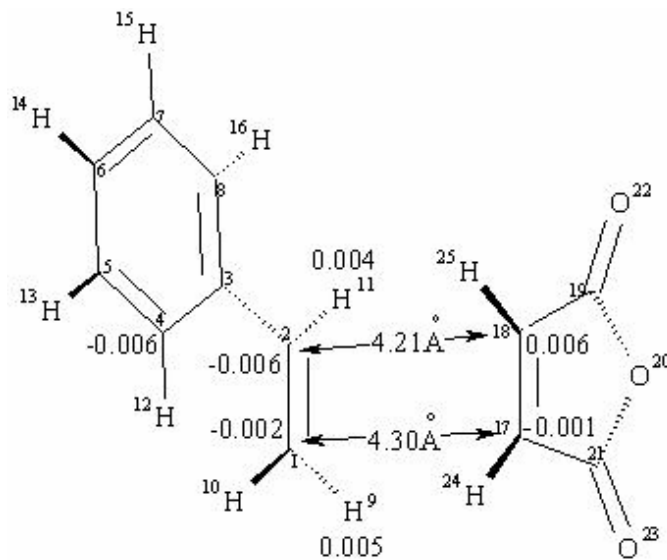


Рис.1. Оптимізована конфігурація комплексу стиролу з малеїновим ангідридом та зміни зарядів на атомах при подвійних зв'язках, а також на атомі С(4) бензольного кільця.

Таблиця 1. Розраховані величини торсійних кутів в молекулі стиролу, яка зв'язана з малеїновим ангідридом у комплекс

Торсійний кут	Значення торсійних кутів (φ, град.) для:		
	стиролу	стирол...МА	-Δφ
C ₍₈₎ -C ₍₃₎ -C ₍₂₎ -C ₍₁₎	-160,2	-166,5	6,3
C ₍₄₎ -C ₍₃₎ -C ₍₂₎ -C ₍₁₎	20,2	13,6	6,6
C ₍₃₎ -C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎	0	0	0
C ₍₄₎ -C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎	-0,2	-0,1	0,1
C ₍₅₎ -C ₍₆₎ -C ₍₇₎ -C ₍₈₎	0	0	0
C ₍₆₎ -C ₍₇₎ -C ₍₈₎ -C ₍₃₎	0,3	0,2	0,1
C ₍₇₎ -C ₍₈₎ -C ₍₃₎ -C ₍₄₎	-0,5	-0,4	0,1
C ₍₈₎ -C ₍₃₎ -C ₍₄₎ -C ₍₅₎	0,3	0,3	0
C ₍₃₎ -C ₍₂₎ -C ₍₁₎ -C ₍₉₎	179,9	179,7	0,2
C ₍₃₎ -C ₍₂₎ -C ₍₁₎ -H ₍₁₀₎	0,2	0,3	-0,1
C ₍₈₎ -C ₍₃₎ -C ₍₂₎ -H ₍₁₁₎	19,1	12,7	6,5
C ₍₄₎ -C ₍₃₎ -C ₍₂₎ -H ₍₁₁₎	-160,4	-167,2	6,8

Дані про зміни зарядів на атомах вуглецю подвійних зв'язків вказують на імовірність високої реакційної здатності цих речовин при полімеризації.

В табл. 2 наведені величини частот та інтенсивності смуг ІЧ спектра, для яких спостерігаються найбільш суттєві зміни при утворенні комплексів. Діапазон 3010-2980 cm^{-1} характерний для валентних коливань протонів вінілової групи стиролу. Видно, що інтенсивності смуг, які належать до цього діапазону, майже не змінюються, але відбувається зсув смуг в слабке поле на 3-5 cm^{-1} . В діапазоні 980-910 cm^{-1} , що характерний для деформаційних коливань С-Н групи подвійного зв'язку, відбуваються зміни в коливаннях подвійних зв'язків обох молекул. Як для стиролу, так і для МА змінюються інтенсивності коливань, хоча частоти смуг залишаються сталими. В стиролі інтенсивність смуги, що відповідає за вінілову групу, збільшується в 5,5 разів, а в МА відношення інтенсивності в комплексі до інтенсивності в індивідуальній молекулі складає 0,89. Такі результати вказують на взаємний вплив молекул стиролу та МА по подвійним зв'язкам, що може свідчити про наявність π - π -комплексу. Крім того, змінюються коливання в ароматичному кільці, що можливо пов'язано з ефектом спряження.

Таблиця 2. Результати, отримані з розрахованого ІЧ спектра з урахуванням масштабних коефіцієнтів.

$\nu_{\text{інд}}, \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{компл}}, \text{cm}^{-1}$	$-\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$	$A_{\text{інд}}, \text{км/моль}$	$A_{\text{компл}}, \text{км/моль}$	$\frac{A_{\text{компл}}}{A_{\text{інд}}}$	Тип коливання
St: 3030	3028	2	2,62	4,78	1,82	ν C-H(Ar)
3010	3007	3	5,36	5,99	1,04	$\nu_{\text{ас}}$ C-H(=CH ₂)
2980	2975	5	3,58	3,85	1,08	ν C-H(-CH=C)
1630	1630	0	0,002	0,011	5,5	ν C=C
1340	1342	-2	0,04	0,35	8,75	ν C=C+ δ C-H(Ar)
1200	1200	0	0,06	1,00	16,67	$\delta_{\text{ас}}$ C-H(Ar)
910	910	0	0,22	0,77	3,50	$\delta_{\text{ас}}$ C-H(=CH ₂)
МА:1595	1594	1	1,65	1,44	0,89	ν C=C
977	977	0	0	0,25	25	$\delta_{\text{ас}}$ C-H

Таким чином, проведені дослідження показали, що теоретично можливе утворення π - π -комплексу за рахунок подвійних зв'язків стиролу і малеїнового ангідриду. Запропонована найбільш вигідна конфігурація цього комплексу, але зовсім не відкидається можливість поряд з π - π - утворення H -комплексів при підході МА стороною карбонільних атомів кисню до молекули стиролу.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Tsuchida E., Tomoto T. // Makromolek. Chem., 1971, 141, 265-298.
2. Tsuchida E., Tomoto T., Sano H. // Macromolek. Chem., 1972, 151, 245-264.
3. Cowie J.M.G. Radical initiated alternating copolymerization. Alternating Copolymers. – New York, London: Plenum Press, 1985, – P. 19-74.
4. McIver J.W., Jr, Stanton R.E. // J. Amer. Chem. Soc., 1972, 94(24), 8618-8620.
5. Зайцев С.Ю., Зайцева В.В. Многофункциональные мономеры. Синтез и полимеризация. – Донецк: Норд Компьютер, 2003, – 296 с.

УДК 547.57

Н.С. ЛЬКЕВИЧ,

В.І. РИБАЧЕНКО,

К.Ю. ЧОТІЙ,

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М.Литвиненка НАН України*

Г. ШРЕДЕР,

Університет ім. А.Міцкевича, Познань, Польща

А.Ф. ДМИТРУК,

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М.Литвиненка НАН України*

ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЇ ДІАНІЛІНОГОСИПОЛУ З 2,2-ДИФЕНІЛ-1-ПІКРИЛГІДРАЗІЛОМ

Проблема пошуку нових активних антиоксидантів є дуже актуальною. Значну увагу вчених привертають поліфеноли при-

родного походження, які мають більш виражену антирадикальну активність, ніж їх синтетичні аналоги [1].

Госипол 1,1',6,6',7,7'-гексагідрокси-5,5'-дізопропіл-3,3'-диметил-2,2'-бінафтален-8,8'-дикарбоксальдегід – поліфенол бавовни – має широкий спектр біологічної активності [2]. Відомо, що ця сполука та деякі її похідні мають антиоксидантні властивості [3]. Об'єктом наших досліджень є діаніліногосипол (рис. 1). Це похідне госиполу є біологічно менш токсичним, що відкриває шлях до його використання в якості антиоксиданта *in vivo*.

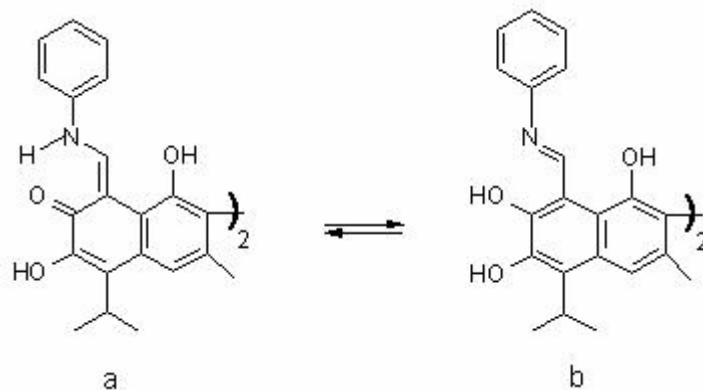


Рис.1. Структура і тавтомерні форми діаніліногосиполу:
а - енаміно-енамінна та b – іміно-імінна.

Діаніліногосипол (ДАГ) синтезовано за методикою [4], перекристалізовано із суміші петролейного ефіру та хлороформу (1:1), а чистоту отриманої речовини доведено за допомогою спектрів ЯМР(^1H) [5]. ДФПГ (*Aldrich*) використовувався без додаткового очищення. Реакція проводилася в інтервалі концентрацій ДАГ 10^{-6} - 10^{-5} таДФПГ 10^{-4} - 10^{-5} моль/л. До кювети 0,5 см вносили 1,6 мл розчинуДФПГ та додавали 0,03-0,3 мл розчину ДАГ. УФ-спектри реєстрували в етанолі на спектрофотометрі "Helios γ ".

Аналіз спектрів ЯМР(^1H) показав [5], що ДАГ в розчинах існує в енаміно-енамінній тавтомерній формі. Під час реакції зДФПГ відбувається відрив атомів водню від ДАГ доДФПГ з утворенням дифенілпікрилгідрозину та фенокисильного радикалу. Реакція супроводжується поступовою зміною забарвлення

розчину з фіолетового на жовте. За перебігом реакції слідкували вимірюючи оптичну густину реакційної суміші при $\lambda = 518$ нм. Для визначення концентрації ДФПГ використовували молярний коефіцієнт екстинкції $\varepsilon = 1,25 \cdot 10^4$ л/моль·см. Залишковий вміст ДФПГ в реакційній суміші оцінювали по формулі (1):

$$\%ДФПГ = (D_t/D_0) \cdot 100 \quad (1)$$

де D_0 – оптична густина розчину при $t=0$, D_t – оптична густина в деякий момент часу.

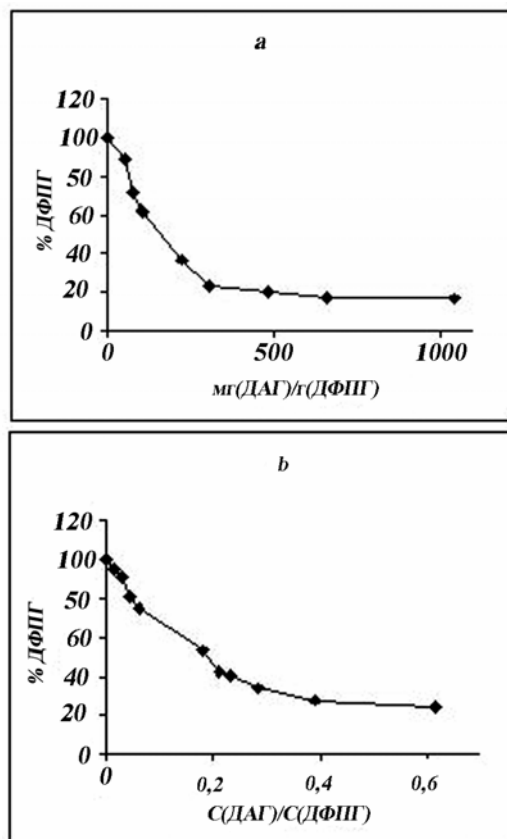


Рис.2. Залежність залишкового вмісту ДФПГ від кількості мг ДАГ на 1 грам ДФПГ (а), від співвідношення концентрацій ДАГ та ДФПГ (б)

На рис. 2 (а) наведено графік залежності %ДФПГ від кількості мг ДАГ на 1 г ДФПГ. Аналіз рис. 2(а) дозволяє визначити величину «ефективного вмісту» ДАГ $EC_{50} = 159$ мг/г, яка необхідна для зменшення кількості вільних радикалів у два рази. Чим меншою є величина EC_{50} , тим вища антиоксидантна активність речовини. Згідно з даними літератури EC_{50} аскорбінової кислоти дорівнює 50 мг/г [6], α -токоферолу – 203,4 мг/г, а синтетичного антиоксиданту бутильованого гідроксіанізолу (БГА) – 237,3 мг/г [7].

Поряд з EC_{50} для кількісної оцінки

антиоксидантних властивостей речовин використовують величину «ефективного співвідношення концентрацій» [8] ECR_{50} , яка дорівнює співвідношенню концентрацій антиоксиданту та ДФПГ, необхідному для зменшення кількості вільних радикалів у два рази за 300 секунд. Аналіз даних рис. 2 (b) дозволяє визначити для ДАГ $ECR_{50}=0,19$. Величина ECR_{50} кверцетину дорівнює 0.43 [8], а для синтетичного антиоксиданту іонолу вона становить 12.56.

Параметри EC_{50} та ECR_{50} використовують для оцінки активності сполуки в реакції з ДФПГ, однак вони не надають інформації щодо механізму реакції. Крім того, сполуки з абсолютно різною активністю можуть мати близькі значення ECR_{50} та EC_{50} і відрізнятися тільки часом, необхідним для завершення реакції (встановлення рівноваги).

Кінетична модель, що використовується для аналізу реакції переносу атому водню між ДФПГ та антиоксидантом протягом швидкого етапу реакції (15-300сек) вимагає введення стехіометричного коефіцієнта n , який дорівнює кількості вільних радикалів, що захоплюються однією молекулою антиоксиданту і визначається згідно з формулою (2):

$$n = (D_0 - D_t) / \varepsilon C \quad (2)$$

де D_0 – оптична густина розчину при $t=0$; D_t – оптична густина в деякий момент часу; ε – молярний коефіцієнт екстинкції ДФПГ; C – концентрація антиоксиданту в реакційній суміші.

Антиоксидант зі стехіометричним коефіцієнтом n можна розглядати як n незалежних субодиниць (АН), кожна з яких бере участь у переносі одного атома Н до ДФПГ з однаковою константою швидкості другого порядку k [9]. Початкова концентрація антиоксиданту визначається як nC .

Для кожної пари концентрацій ДФПГ та ДАГ можна визначити n_{300} (стехіометричний коефіцієнт швидкого етапу реакції) та n_{tot} (стехіометричний коефіцієнт всієї реакції). У діапазоні співвідношень концентрацій ДАГ/ДФПГ 0,031-0,614 n_{300} змінюється від 4,12 до 1,24, а n_{tot} – від 5,12 до 1,36. Константа швидкості другого порядку k пов'язана з n_{300} рівнянням (2):

$$k = k_1 / n_{300} \quad (2)$$

де k_1 – константа швидкості реакції відриву першого (найбільш лабільного) атома водню від антиоксиданту.

В таблиці 1 наведені значення n_{300} , n_{tot} та константи швидкості реакції ДАГ з ДФПГ, а також аналогічні дані для декількох інших антиоксидантів, взятих з [9]. ДАГ має більші значення n_{300} та n_{tot} .

Таблиця 1. Кінетичні дані реакцій антиоксидантів з ДФПГ

Антиоксидант	k , моль/л·сек	n_{300}	k_1 , моль/л·сек	n_{tot}
Кавова кислота	414	1,71	708	2,29
Ферулінова кислота	150	0,99	151	1,36
Хлорогенова кислота	96	2,06	198	2,06
Олейропеїн	478	1,97	942	2,09
Діаніліногосипол	108	2,54	274	3,52

Таким чином, на прикладі ДФПГ доведена здатність ДАГ взаємодіяти з вільними радикалами. Антирадикальна активність цього похідного госиполу вперше охарактеризована за допомогою параметрів EC_{50} , ECR_{50} та стехіометричного коефіцієнта n .

ЛІТЕРАТУРА:

1. Mingfu W., Jiangang Li, Meera R., Yu S., Edmond J., Tzou-Chi H., Chi-Tang H. // *J. Agric. Food Chem.*, 1998, 46(12), 4869–4873.
2. Dodou K. // *Expert Opin. Investig. Drugs*, 2005, 14(11), 1419-1434.
3. Dodou K., Anderson R.J., Lought W.J., Small A.P., Shelley M.D., Groundwater P.W. // *Bioorg. Med. Chem.*, 2005, 13, 4228-4237.
4. Adams R., Price C.C., Dial W.R. // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1938, 60, 2158-2160.
5. Ількевич Н.С., Касянчук М.Г., Brzezinski V., Опейда Й.О., Рибаченко В.І., Борисенко Н.І. // *Тези VIII міжнародного семінару з мігнітного резонансу, Ростов-на-Дону. 2006*, 150.
6. Qian H., Nihorimbere V. // *J. Zhejiang Univ. SCI*, 2004, 5(6), 676-683.
7. Han S.S., Lo C.L., Kim J.H., Baek S.H. // *Bull. Korean Chem. Soc.*, 2004, 25(3), 389-391.
8. Lebeau J., Furman C., Bernier D.-L., Duriez P., Teissier E., Cotelle N. // *Free Radical Biology & Medicine*, 2000, 29(9), 900-912.
9. Roche M., Dufour C., Mora N., Dangles O. // *Org. Biomol. Chem.*, 2005, 3, 423-430.

Н.С. ІЛЬКЕВИЧ,

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М.Литвиненка НАН України*

В.І. РИБАЧЕНКО,

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М.Литвиненка НАН України*

К.Ю. ЧОТІЙ,

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М.Литвиненка НАН України*

Г. ШРЕДЕР,

Університет ім. А.Міцкевича, Познань, Польща

А.Ф. ДМИТРУК,

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М.Литвиненка НАН України*

ВИВЧЕННЯ АНТИРАДИКАЛЬНОЇ АКТИВНОСТІ ГІДРАЗОНУ ГОСИПОЛУ

Госипол 1,1',6,6',7,7'-гексагідрокси-5,5'-дізопропіл-3,3'-диметил-2,2'-бінафтален-8,8'-дикарбоксальдегід – жовтий пігмент бавовни – останнім часом привертає значну увагу дослідників. Цей рослинний поліфенол, як і багато його похідних, є біологічноактивною сполукою і має антиоксидантні властивості [1,2]. Найбільш перспективними з погляду використання в якості лікарських засобів є похідні госиполу (основи Шифа та гідразон). Ці сполуки є менш токсичними для живих організмів, ніж сам госипол, і водночас більшість з них зберігають біологічну активність.

Нами було синтезовано нове похідне госиполу – гідразон з 1-гідразинокарбонілметилпіридиній хлоридом (рис. 1). Для синтезу використали методику, наведену в [3]. Структура отриманої речовини доведена за допомогою ІЧ та ЯМР(¹H) спектрів (табл. 1). При цьому з'ясовано, що ця сполука в розчині ДМСО існує в

N-іміно-N-імінній тавтомерній формі (синглет протону C₁₁H при 10,18 м.д. та сигнал протону O₇H при 14,12 м.д). Зауважено, що більшість основ Шифа госиполу існує в розчинах в енаміно-енамінній тавтомерній формі. Важливо, що на відміну від госиполу та описаних в літературі його похідних, отримана сполука розчиняється у воді.

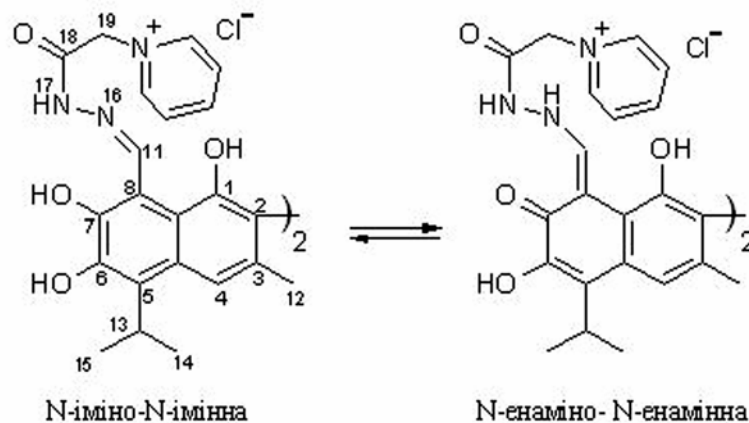


Рис. 1. Нумерація атомів і тавтомерні форми гіdraзону госиполу

Табл. 1. Сигнали протонів ЯМР(¹H) спектра гіdraзону в ДМСО

H(CH ₃) ₂ d	CH ₃ s	H(CH ₃) ₂ m	C ₁₇ H ₂ s	NH s	O ₁ H s	C ₄ H s	Py β tr	Py γ d	Py α tr	C ₁₁ H s	O ₆ H s	O ₇ H s
1,50	2,0	3,95	5,70	6,18	7,58	7,62	8,24	8,70	9,12	10,18	13,09	14,12

Під час реакції гіdraзону зі стабільним вільним радикалом 2,2-дифеніл-1-пікрілгіdraзилем (ДФПГ) відбувається перенос атомів водню від гіdraзону до ДФПГ з утворенням фенокисьного радикалу та 2,2-дифеніл-1-пікрілгіdraзина, що супроводжується поступовою зміною забарвлення розчину з фіолетового на блідо-жовте. За зміною концентрації ДФПГ слідкували, вимірюючи оптичну густину реакційної суміші при λ=518 нм. Для визначення концентрації ДФПГ використовували молярний коефіцієнт екстинкції ε = 1,25·10⁴ л/моль·см.

Експеримент проводили в умовах надлишку ДФПГ у діапазоні концентрацій гідразону $2,80 \cdot 10^{-6} - 5,32 \cdot 10^{-5}$ моль/л та ДФПГ $1,47 \cdot 10^{-4} - 1,58 \cdot 10^{-4}$ моль/л. УФ-спектри реєстрували в етанолі в кюветі 0,5см на спектрофотометрі "Helios γ ". До кювети вносили 0,01-0,2 мл розчину гідразону госиполу та 1,6-1,7 мл розчину ДФПГ. Залишковий вміст ДФПГ в реакційній суміші оцінювали по формулі (1):

$$\% \text{ДФПГ} = (D_t/D_0) \cdot 100 \quad (1)$$

де D_0 – оптична густина розчину при $t=0$, D_t – оптична густина в деякий момент часу.

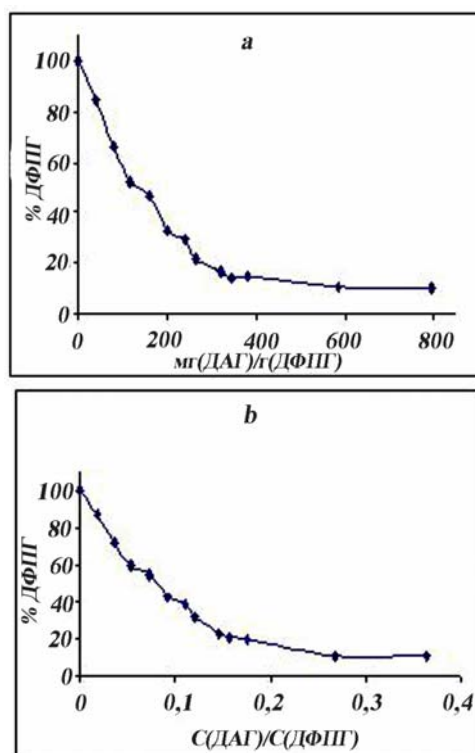


Рис. 2. Залежність залишкового вмісту ДФПГ від кількості мг гідразону на 1 грам ДФПГ (а), від співвідношення концентрацій гідразону та ДФПГ (б)

Для оцінки антирадикальної та антиоксидантної властивостей речовин часто застосовують величину EC_{50} [4], яка дорівнює кількості мг антиоксиданту на 1 г ДФПГ, необхідних для зменшення концентрації вільних радикалів у два рази. Чим меншою є величина EC_{50} , тим більша антирадикальна активність речовини. Згідно з даними рис. 2(а) для гідразону госиполу $EC_{50}=135$ мг/г.

Величина «ефективного співвідношення концентрацій» ECR_{50} , дорівнює співвідношенню концентрацій антиоксиданту та ДФПГ, необхідному для зменшення кількості вільних радикалів

у два рази за 300 секунд. Аналіз даних рис. 2(b) дозволяє визначити для гідразону $ECR_{50}=0,08$. Величина ECR_{50} кверцетину дорівнює 0.43 [5], а для синтетичного антиоксиданта іонола вона становить 12.56.

Кількісний аналіз реакції переносу атому водню від фенолу до ДФПГ дає можливість охарактеризувати фенол за низкою параметрів (у тому числі за допомогою констант швидкості та стехіометричних коефіцієнтів), які тісно пов'язані з антиоксидантними властивостями сполуки. Загальна кінетична модель [6], що використовується для аналізу цих реакцій протягом швидкого етапу (до 300 с) не надає інформації щодо механізму реакції окиснення антиоксиданту. Стехіометричний коефіцієнт n дорівнює кількості вільних радикалів, що взаємодіє з однією молекулою антиоксиданту і визначається згідно з формулою (2):

$$n = (D_0 - D_t)/\epsilon C \quad (2)$$

де D_0 – оптична густина розчину при $t = 0$; D_t – оптична густина в деякий момент часу; ϵ – молярний коефіцієнт екстинкції ДФПГ; C – концентрація антиоксиданту в реакційній суміші.

Антиоксидант, який має стехіометричний коефіцієнт n , можна розглядати як n незалежних субодиниць (АН), кожна з яких бере участь у переносі одного атома Н до ДФПГ з однаковою константою швидкості другого порядку k . У цьому випадку початкова концентрація антиоксиданту визначається як nC .

Для кожної пари концентрацій ДФПГ та гідразону можна визначити n_{300} (stechіометричний коефіцієнт для швидкого етапу реакції) та n_{tot} (stechіометричний коефіцієнт для всієї реакції). У діапазоні співвідношень концентрацій ДАГ/ДФПГ 0.018-0.364 n_{300} змінюється від 7.22 до 2.46, а n_{tot} – від 8.53 до 2.47.

Для визначення величини k експеримент проводили в умовах надлишку ДФПГ і співвідношенні концентрацій гідразон/ДФПГ = 0.13 ($C_{ДФПГ} = 1.87 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $C_{гідразон} = 2.43 \cdot 10^{-5}$ моль/л). Отримані значення $k = (176 \pm 8)$ моль/л·с та $n_{300} = 5,68$ дозволяють визначити константу швидкості відриву першого атому водню від антиоксиданту $k_1 = k \cdot n_{300}$ ($k_1=1000$ моль/л·с). Гідразон госиполу досить швидко реагує з ДФПГ і є дуже ефективним антиоксидантом.

Таким чином, під час роботи нами було отримано нове похідне госиполу, антирадикальна активність якого вивчена на

прикладі реакції з 2,2-дифеніл-1-пікрілгідразилом і охарактеризована за допомогою параметрів EC_{50} , ECR_{50} та стехіометричного коефіцієнта n .

ЛІТЕРАТУРА:

1. Dodou K. // *Expert Opin. Investig. Drugs*, 2005, 14(11), 1419-1434.
2. Dodou K., Anderson R.L., Lough W.J., Small D.A.P., Shelley M.D., Groundwater P.W. // *Bioorg. Med. Chem.*, 2005, 13, 4228-4237.
3. Bejcar G., Przybylski P., Brzezinski B. // *J. Mol. Struct.*, 2005, 734, 45-49.
4. Molyneux P. // *J. Sci. Technol.*, 2004, 26(2), 211-219.
5. Lebeau J., Furman C., Bernier D.-L., Duriez P., Teissier E., Cotelle N. // *Free Radical Biology & Medicine*, 2000, 29(9), 900-912.
6. Roche M., Dufour C., Mora N., Dangles O. // *Org. Biomol. Chem.*, 2005, 3, 423-430.

УДК 547.722:541.127

Віктор КРАВЧЕНКО,

доктор хімічних наук,

Анатолій ЛУЦЮК,

інженер,

Алла КОТЕНКО,

молодший науковий співробітник,

Інститут фізико-органічної хімії та вуглехімії

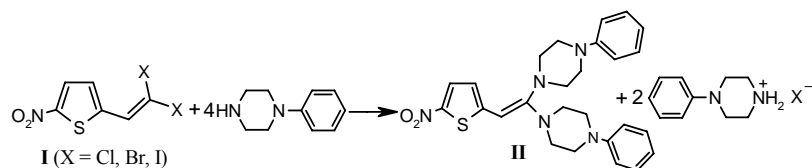
ім. Л.М.Литвиненка Національної академії наук України

КІНЕТИКА І МЕХАНІЗМ ВЗАЄМОДІЇ 2-(β,β -ДИГАЛОГЕНВІНІЛ)-5-НІТРОТІОФЕНІВ З N-ФЕНІЛІПІПЕРАЗИНОМ

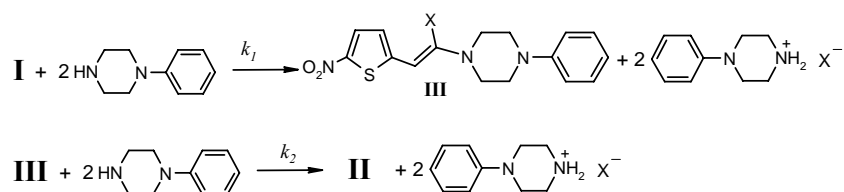
Дослідження реакцій нуклеофільного вінільного заміщення в ряду β,β -дигалогенвінільних похідних тіофену є необхідним як для встановлення механізму їх проходження, так і для підбору оптимальних умов синтезу аміновінільних сполук, які мають практичне застосування [1, 2].

В даній роботі досліджено кінетику реакцій 2-(β,β-дигалогенвініл)-5-нітротіофенів з вторинними амінами – N-фенілпіперазином – в ацетонітрилі при 45 – 65 °С.

Контрольними дослідами було показано [3], що сполуки **I** кількісно і незворотно реагують з N-фенілпіперазином з утворенням продуктів заміщення обох атомів галогену аміногрупою.



При цьому сумарний процес заміщення обох атомів галогену в субстраті є системою послідовних реакцій другого порядку:



Константи швидкості цих реакцій вираховані за витратою вихідного вінілгалогеніду (k_1), а також за витратою проміжної монозаміщеної сполуки і накопиченню кінцевого продукту (k_2), що були визначені спектрофотометрично [3].

Отримані константи швидкості другого порядку (першого по кожному із реагентів) і розраховані активаційні параметри для досліджених реакцій наведені в **таблиці 1**.

Від'ємні значення ентропії активації обох стадій процесу амінолізу сполук **I** (див. **табл.1**) дозволяють припустити, що утворення аміно- та діамінопохідних **III** і **II** проходить переважно за механізмом приєднання-відщеплення, а механізм відщеплення-приєднання для них не характерний. У той же час, в реакціях 2-(β,β-дйодвініл)-5-нітротіофену з метилатом натрію в метанолі, де реалізується останній механізм, ентропії активації позитивні [4].

Таблиця 1. Константи швидкості й активаційні параметри взаємодії 2-(β,β-дигалогенвініл)-5-нітротіофенів (I) з N-фенілпіперазином в ацетонітрилі.

T, °C	$k_1 \cdot 10^4$, л/(моль·с)			k_{Br}/k_{Cl}	k_I/k_{Br}
	X = Cl	X = Br	X = I		
45	1,01 ± 0,08	0,73 ± 0,03	4,65 ± 0,25	0,72	6,37
55	1,67 ± 0,16	1,22 ± 0,11	8,66 ± 0,34	0,73	7,10
65	3,05 ± 0,30	2,17 ± 0,13	13,2 ± 1,1	0,71	6,08
ΔH^\ddagger , кДж/моль	44 ± 3	43 ± 3	41 ± 3		
ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)	-175 ± 11	-180 ± 9	-170 ± 13		

T, °C	$k_2 \cdot 10^4$, л/(моль·с)			k_{Br}/k_{Cl}	k_I/k_{Br}
	X = Cl	X = Br	X = I		
45	1,15 ± 0,10	0,938 ± 0,018	4,13 ± 0,13	0,82	4,40
55	2,15 ± 0,17	1,51 ± 0,57	7,67 ± 0,29	0,70	5,08
65	3,95 ± 0,17	2,62 ± 0,56	14,4 ± 0,3	0,66	5,50
ΔH^\ddagger , кДж/моль	49 ± 1	40 ± 3	50 ± 1		
ΔS^\ddagger , Дж/(моль·К)	-155 ± 6	-186 ± 10	-142 ± 5		

Отримані дані з характеру впливу природи відхідної групи в досліджених процесах [“ефект елемента”, див. значення k_{Br}/k_{Cl} , k_I/k_{Br} (табл.1)] дозволяють зробити висновок, що ці процеси протікають по двостадійному механізму нуклеофільного заміщення. У відповідності до цього механізму їх швидкість лімітується першою стадією приєднання аміну до вінільного β-вуглецевого атому, а розрив зв'язку вуглець-галоген проходить в наступній стадії, яка не лімітує швидкість.

На користь такого стадійного механізму кожної із послідовних реакцій взаємодії 2-(β,β-дигалогенвініл)-5-нітротіофенів з N-фенілпіперазином вказують такі дані. Так, відношення k_{Br}/k_{Cl}

і k_I/k_{Br} дорівнюють 0,7 та 6,1 – 7,1 відповідно для першої стадії реакції і 0,7 – 0,8 та 4,4 – 5,5 – для другої показують, що розрив зв'язку вуглець-галоген (моно- та дизаміщення) відбувається в швидкій стадії. Величини k_{Br}/k_{Cl} для досліджуваних реакцій добре співпадають з аналогічними характеристиками для реакції *цис*-2-(β -галогенвініл)-5-нітрофуранів з піперидином в ацетонітрилі (1,35 [5]) і *транс*-феніл- β -галогенвінілкетонів з амінами в спиртах (0,88 – 1,23 [6], які проходять за механізмом приєднання-відщеплення. Вони суттєво відрізняються від таких для реакцій β,β -дигалогенвінілфенілсульфонів з метилатом натрію ($k'_{Br}/k'_{Cl} = 626$, $k^2_{Br}/k^2_{Cl} = 174$ [7]), які проходять по механізму відщеплення-приєднання з розривом зв'язку вуглець-галоген в стадії, що лімітує швидкість.

Таки чином, активаційні параметри і дані з впливу відхідної групи на швидкість реакцій свідчать про те, що взаємодія 2-(β,β -дигалогенвініл)-5-нітротіофенів з N-фенілпіперазином протікає за двостадійним механізмом S_NVin -заміщення з лімітуючою швидкістю стадією приєднання нуклеофілу до β -вуглецевого атому вінільної системи.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Vegh D., Kovač J., Dandarova M., Ivančo L. // Collect.Czech.Chem.Communs, 1980, 45(1), 155-162.
2. Müller T.J.J., Robert J.P., Schmälzlin E. et al. // Org.Lett., 2000, 2(16), 2419-2421.
3. Кравченко В.В., Котенко А.А. Попов А.Ф. и др. // Журн. орган. химии, 1988, 24(11), 2374-2378.
4. Попов А.Ф., Кравченко В.В., Котенко А.А., Луцюк А.Ф. // Укр.хим.журн., 1997, 63(3), 42-45
5. Popov A.F., Kravchenko V.V., Kostenko L.I. and all // Proc. IV-th Symp. of Furan Chem. Topics in Furan Chemistry. – Bratislava (Czechoslovakia), 1983, 188-191.
6. Попов А.Ф., Литвиненко Л.М., Костенко Л.И. // Журн. орган. химии, 1973, 9(5), 982-986.
7. Шаинян Б.А., Мирскова А.Н. // Журн. орган. химии, 1983, 19(3), 506-509.

УДК 544.431.7:539.196:544.146.5:547.251.2

Мар'ян МУЛЯВА,

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник,

Олег КІТ,

старший викладач кафедри фундаментальної підготовки

Інститут підприємництва при

національному університеті «Львівська політехніка»

ПРО МЕХАНІЗМ ВИНИКНЕННЯ СВІЧЕННЯ ПРИ ОКИСНЕННІ АЦЕТАЛЬДЕГІДУ

Окиснення і самозаймання різноманітних органічних сполук супроводжується свіченням (холодне, голубе, синє полум'я) [1,2].

Раніше нами досить детально проаналізовані причини і механізм виникнення цих видів полум'я при окисненні парафінових вуглеводнів [3-5].

Оскільки ацетальдегід є одним з основних проміжних продуктів, які утворюються під час індукційного періоду при окисненні сполук, що містять два і більше атомів вуглецю [1,2], становить прямий інтерес встановлення механізму виникнення свічення при окисненні самого ацетальдегіду.

Результати багатьох досліджень окиснення і самозаймання ацетальдегіду критично розглянуті в ряді робіт і оглядів [1, 6-9].

Визначені продукти реакції. Виявлені області і умови існування холодного і голубого полум'я. На даний час твердо встановлено [1,2,7], що спектри холодного і голубого полум'я співпадають зі спектром формальдегідного свічення, як це було спочатку теоретично, а потім і експериментально підтверджено академіком Кондратьєвим В.М. [1,2].

Однак обґрунтованого механізму виникнення полум'я при окисненні ацетальдегіду до сьогодні не запропоновано.

Загальноприйнятою вважається думка про виникнення збудженого формальдегіду в результаті взаємодії двох радикалів, оскільки лише така реакція буде достатньо екзотермічною

(мінімальна енергія збудження молекули формальдегіду становить 337,7 кДж) [10].

З аналізу великої кількості експериментальних даних можна вважати твердо встановленим (теоретично і експериментально), що ведучими проміжними активними частинками при окисненні і самозайманні вуглеводнів і сполук інших класів речовин в інтервалі температур до 400-450°C виступають алкільні RO_2^\cdot і ацильні RCO_3^\cdot перекисні радикали [1,2,8]. У випадку окиснення ацетальдегіду це будуть радикали $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ і $\text{CH}_3\text{CO}_3^\cdot$. Радикали $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ виникають внаслідок розпаду радикалів $\text{CH}_3\text{CO}^\cdot$ і $\text{CH}_3\text{CO}_2^\cdot$ на CH_3^\cdot і CO та CO_2 і приєднання O_2 до CH_3^\cdot , а $\text{CH}_3\text{CO}_3^\cdot$ при взаємодії $\text{CH}_3\text{CO}^\cdot$ з киснем.

Розглянемо наступні бімолекулярні реакції пероксидних радикалів:



$\Delta H_1 = -33,5 \pm 12,5$ та -21 ± 20 кДж/моль для реакції між радикалами $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ і $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ та $\text{CH}_3\text{CO}_3^\cdot$ відповідно [11,12].

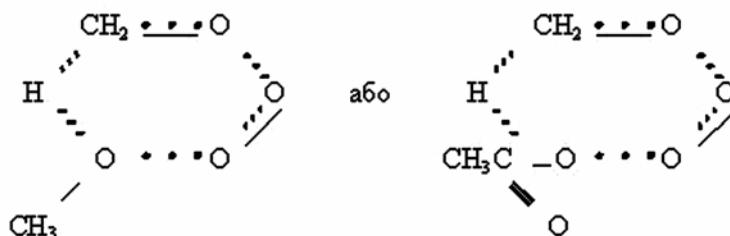


(зірочка * при CH_2O означає електронне збудження)

$\Delta H_2 = -370 \pm 8,5$ та -370 ± 21 кДж/моль для реакцій між радикалами $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ і $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$ та $\text{CH}_3\text{CO}_3^\cdot$ відповідно. Швидкості реакцій (1) і (2) приблизно рівні. Так, у випадку, коли обома радикалами в них є $\text{CH}_3\text{O}_2^\cdot$, співвідношення їх швидкостей становить 1,32 [13].

Відзначимо, що перша з наведених реакцій є реакцією квадратичного автокаталізу за термінологією Зельдовича і Франк-Каменецького або позитивної взаємодії ланцюгів за термінологією Семенова. Приймаючи до уваги наявність холодного і голубого полум'я, що збуджуються шляхом штучного підпалювання в не підігрітій суміші ацетальдегіду з киснем і повітрям [1], треба констатувати, що відповідно [14] в цьому випадку їх механізм обов'язково повинен включати в себе квадратичний автокаталіз.

Щодо детального механізму протікання реакцій (1) і (2) можна сказати наступне. На нашу думку, спочатку утворюється нестабільний проміжний продукт перекисного типу, який в подальшому перегрупується в кінцеві продукти. В реакції (1) це буде перехідний активований комплекс типу $\text{CH}_3-\text{O}\cdots\text{O}\cdots\text{O}-\text{CH}_3$ або $\text{CH}_3-\text{O}\cdots\text{O}\cdots\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$. Три точки між атомами означають тут т.зв. активований зв'язок[15]. В реакції (2) це буде шестичленний циклічний активований комплекс:



і реакція далі проходить по т.зв. “узгодженому” механізму.

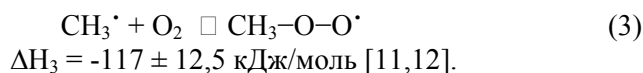
Реакція (1) протікає, очевидно, без енергії активації з константою швидкості $k = 5 \cdot 10^{12} \text{ см}^3/\text{моль} \cdot \text{с}$ [12,16]. Радикали, що утворились в цій реакції, реагують з вихідним ацетальдегідом, продовжуючи ланцюг. Лімітуючою стадією реакції (2) також буде стадія рекомбінації, позаяк за розрахунками Бенсона[12], енергія активації реакції внутрішньомолекулярного відриву водню, що протікає через шестичленний цикл, буде такою ж, як і у випадку бімолекулярного відриву, тобто 21–34 кДж/моль, з передекспоненціальним множником $\sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$.

Теплота реакції (2), як показано вище, достатньо висока, тому продукти її мають значний надлишок енергії порівняно з середньою тепловою енергією при даних умовах, і деяка частина продуктів такої реакції може утворюватись в збудженому (в т. ч. і в електронно-збудженому) стані. В даному випадку формальдегід – один із продуктів реакції (2) – утворюється в електронно-збудженому стані, і його флуоресценція сприймається як голубе свічення (“холодне полум’я”).

Холодне полум’я виникає, як правило, в невеликому обмеженому об’ємі центральної частини реакційної посудини, якщо

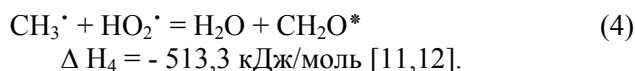
реакцію проводять в статичних умовах. Оскільки квантовий вихід в холодному полум'ї невисокий [1], то значна частина енергії реакції (2) повинна розсіюватись в результаті співударів, що приведе до підвищення температури в невеликій частині реакційного об'єму навколо місця, де спершу виникло полум'я. З літератури відомо, що це підвищення складає, як правило, 100 – 200°. При підвищеній температурі в цій частині реакційного об'єму починають протікати реакції, в яких збуджений формальдегід не утворюється, і холодне полум'я гасне. Тепер свічення виникає в близьких більш холодних шарах газу по обидві сторони від місця, де воно спершу виникло. Фронт полум'я рівномірно розповсюджується до торців реактора. Нове холодне полум'я в центрі реактора може виникнути в реакційній суміші лише після розсіювання тепла на стінки реактора і вирівнювання температури до попереднього значення.

Які ж реакції починають конкурувати з реакціями (1) і (2) при підвищенні температури? На нашу думку, основною буде реакція:



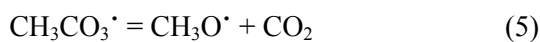
Точних кінетичних даних для цієї реакції ми не знайшли. Використання даних, приведених в [12, 16], показує, що в багатих ацетальдегідом сумішах при 400°C швидкості прямої і зворотної реакцій зрівнюються, при 450°C швидкість зворотної реакції в 4 рази більша, і відповідно падає концентрація радикалів $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$. На підтвердження цього тезису пошлемось на дані [12], де вказується на зрівняння концентрацій радикалів $\text{RO}_2\cdot$ і $\text{R}\cdot$ при вказаній вище температурі, а також на експериментальні дані [8] різкого падіння концентрації радикалів $\text{RO}_2\cdot$ в умовах окиснення пропану при цих температурах.

Холодне полум'я тепер виникнути не може. В цих умовах основними активними частинками, що ведуть ланцюг, стають радикали $\text{CH}_3\cdot$. При взаємодії з гідропероксильними радикалами $\text{HO}_2\cdot$, концентрація яких згідно з [8] значна, виникає голубе полум'я за реакцією:

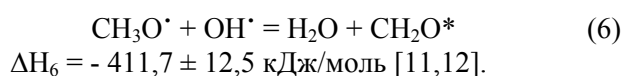


Тільки так можна пояснити послідовне виникнення холодного і голубого полум'я в суміші ацетальдегіду (диметилового ефіру і інших вуглеводнів) з повітрям і киснем в дослідах Товненда зі співробітниками [1] при підпалюванні цих сумішей розігрітою платиновою дротинкою або електричною іскрою.

Поряд з реакцією (3) при підвищенні температури в холодному полум'ї починають іти мономолекулярні реакції розпаду та ізомеризації перекисних радикалів, що мають більш високі енергії активації, швидкості яких різко зростають з підвищенням температури, і які також не приводять до утворення збудженого формальдегіду, як, наприклад, реакція:



Свічення слабкої інтенсивності, яке іноді спостерігається при окисненні ацетальдегіду при температурах до 200°C, може бути викликано, на нашу думку, реакцією радикалів $\text{CH}_3\text{O} \cdot$ і $\text{OH} \cdot$, які виникають при розпаді метилгідроперекису:



При таких температурах швидкість реакції (6) буде приблизно на порядок меншою порівняно з реакціями цих радикалів з вихідним ацетальдегідом. При вищих температурах швидкість цих радикалів з вихідним ацетальдегідом різко зростає, і реакція (6) вже не гратиме суттєвої ролі.

Таким чином, конкуренцією реакцій (1), (2) та (3), (5) і реакцією (4) перекисних радикалів вдається якісно пояснити основні особливості виникнення холодного і голубого полум'я в ацетальдегідно-кисневих (повітряних) сумішах.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Штерн В.Я. Механизм окисления углеводородов в газовой фазе.- М.: АН СССР, 1960. – 496 с.
2. Кондратьев В.Н., Никитин Е.Е. Кинетика и механизм газофазных реакций. - М.: Наука, 1974. – 558 с.
3. Мулява М.П., Щемелев Г.В., Шевчук В.У. О реакции, приводящей к образованию голубого пламени при окислении и самовоспламенении богатых метано-кислородных смесей. ДАН СССР, 1974, 216, №4, С. 851-853.

4. Мулява М.П., Щемельов Г.В., Кучер Р.В. Механізм утворення холодного полум'я при окисленні і самозайманні парафінових вуглеводнів. ДАН УРСР, сер.Б, геол., хім. та біол. науки, 1985, №4, С.53- 56.
5. Реакції що приводять до утворення голубого і синього полум'я при окисленні і самозайманні парафінових вуглеводнів / Мулява М.П., Щемельов Г.В., Гутор І.М., Кучер Р.В., ДАН УРСР, сер.Б, геол., хім та біол.науки, 1986,№4, С.50-53.
6. Griffiths Y.F., Skirrow G., Tipper C.F.H. A reappraisal of low temperature aldehyde oxidation using numerical analysis. Combustion and Flame, 1968, 12, №4, p.360-366.
7. Хемилюминесцентные методы исследования медленных химических процессов / Шляпинтох В.Я., Карпухин О.Н., Постников Л.М. и др. - М.:Наука, 1966. - 300 с.
8. Налбандян А.Б., Манташян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. – Ереван: АН Арм.ССР, 1975.-258 с.
9. Oscillatory ignitions and cool flames accompanying in the nonisothermal oxidation of acetaldehyde in a well stirred flow reactor/. Gray P., Griffiths J.F., Hasko S.M., Lignola P.G. Proc. Roy. Soc., London, 1981, A374, №1758, p. 313-339.
10. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Гурвич Л.В., Хачкурузов Г.А., Медведев В.А. и др. - М.: АН СССР, 1962, т.1. - 916 с.
11. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. Под ред В.Н.Кондратьева. - М.: Наука 1974. - 351 с.
12. Бенсон С. Термохимическая кинетика. - М.: Мир, 1975. - 308 с.
13. Kan C.S., Calvert J.G. Shaw J.H., Reactive Channels of the CH_3O_2 - CH_3O_2 reaction, J.Phys Chem., 1980, 84, №25, p. 3411-3417.
14. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. - М.: АН СССР, 1967. - 491 с.
15. Моин Ф.Б. Расчет энергии активации химических реакций на основе принципа аддитивности // Успехи химии. - 1967, 36, вып. 7, С. 1223-1243.
16. Кондратьев В.М. Константы скорости газофазных реакций. - М.: Наука, 1960. - 351 с.
17. Greisbreecht R.A., Daubert T.E. Chemical and physical processes of hydrocarbon combustion: Chemical processes. - Ind. Eng. Chem. Processes Des.- Dev., 1975, 14, №2, p. 159-166.

УДК 543.87:546.426.24

Володимир РИБАЧЕНКО,

доктор хімічних наук, голов. наук. співробітник,

Римма СЕМЕНОВА,

кандидат хімічних наук, ст. наук. співробітник,

Раїса МАКАРОВА,

кандидат хімічних наук, ст. наук. співробітник,

Оксана НЕВЕЧЕРЯ,

аспірант,

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії

ім. Л.М. Литвиненка НАН України

Grzegorz SCHROEDER,

факультет хімії університету

ім. Адама Міцкевича, Польща

ЧИСЛА ГУТМАНА Р-ПОДАНДІВ

Одним з найбільш значних досягнень сучасної хімії є відкриття надзвичайно цікавих і багато в чому унікальних комплексуючих та сольватуючих властивостей макроциклічних поліетерів (краунетерів), криптантів, коронандів та їх нециклічних аналогів (подандів). Такі властивості цих сполук, як здатність утворювати стійкі комплекси з солями металів та деякими органічними та неорганічними сполуками, здійснювати перенесення іонних реагентів із водневої або твердої фази в органічну, сольобілізувати важкорозчинні солі в слабкополярних органічних розчинниках та змінювати стан іонних пар в розчинах, відкривають великі перспективи їх практичного застосування в хімії, біології, інженерії, медицині.

Цікавими під цим кутом зору є поданди, про які можна говорити як про “відкрито-ланцюгові аналоги” макроциклічних сполук, наприклад, краунетерів або криптантів. Відомо [1], що ці сполуки, більшість з яких знаходиться в рідкій фазі, утворюють стійкі комплекси з катіонами лужних та лужноземельних металів, нейтральними молекулами або аніонами. Ди- і триподанди, зв’язуючи іони, специфічно впливають на розчинність солі і реактивність розчинених сполук. Показано, що деякі з по-

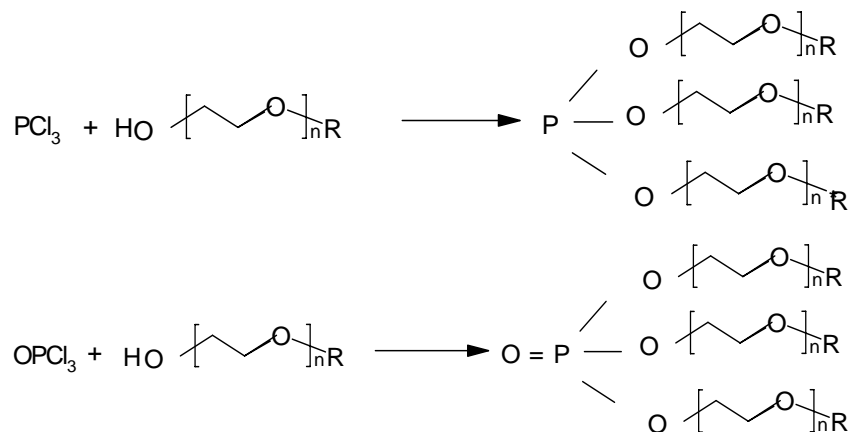
данових етерів можуть специфічно взаємодіяти з катіонами металу, а також органічними катіонами, утворюючи іонні або молекулярні канали (у випадку таких нейтральних молекул, як SbCl_5).

І в той час, як хімія краунетерів, а також їх азот- і сірко-вмісних аналогів успішно розвивається вже декілька десятків років [2, 3], фосфорні макроцикли і поданди привабили увагу дослідників лише останні декілька років і залишаються мало вивченими сполуками.

Відомо [4], що ентальпії утворення комплексів складу 1:1 п'ятихлористого стибію з електродонорами, числа Гутмана, широко використовуються для оцінки сольватуючої та електродонорної властивостей різноманітних розчинників. В зв'язку з цим вивчення взаємодії Р-подандів з SbCl_5 , як електронакцептором, координаційні властивості якого добре вивчені, є дуже цікавим. В літературі такі дані для Р-подандів відсутні. Раніше [5] нами були отримані числа Гутмана для ряду Si-подандів.

Метою роботи є синтез ряду фосфорвмісних подандів та вивчення їх взаємодії з кислотами Льюїса (SbCl_5) методом калориметричного титрування з ціллю отримання чисел Гутмана. Для порівняння були вивчені також неподандні фосфати та фосфіти, такі як $\text{O}=\text{P}-(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ та $\text{P}-(\text{OC}_{16}\text{H}_{33})_3$.

Нами синтезовано ряд триалкілфосфоранів (III) та триалкілфосфоранів (V) за наступними схемами:



де R = -CH₃, -C₁₆H₃₃; n – число оксиетиленових груп, за методикою [6]. Чистота отриманих сполук підтверджена результатами елементного аналізу (див. таблиця 1).

Таблиця 1. Результати елементного аналізу сполук

Р – поданди	Результати елементного аналізу			
	розрахунок		експеримент	
	% C	% H	% C	% H
O = P – (OCH ₂ CH ₂ – OCH ₃) ₃	39,71	7,78	39,70	7,76
O = P – [(OCH ₂ CH ₂) ₇ – OCH ₃]	50,74	8,80	50,72	8,82
O = P – [(OCH ₂ CH ₂) ₁₂ – OCH ₃] ₃	52,19	8,39	52,17	8,37
O = P – [(OCH ₂ CH ₂) ₁₂ – OC ₁₆ H ₃₃] ₃	61,15	10,39	61,13	10,40
P – (OCH ₂ CH ₂ – OCH ₃) ₃	42,19	8,26	42,18	8,25
P – [(OCH ₂ CH ₂) ₂ – OC ₁₆ H ₃₃] ₃	70,68	12,16	70,69	12,17
P – [(OCH ₂ CH ₂) ₁₀ – OC ₁₆ H ₃₃] ₃	62,46	10,62	62,45	10,63
P – [(OCH ₂ CH ₂) ₁₂ – OCH ₃] ₃	55,68	9,02	55,69	9,04
P – [(OCH ₂ CH ₂) ₁₆ – OCH ₃] ₃	53,12	9,05	53,11	9,03
P – [(OCH ₂ CH ₂) ₂₀ – OC ₁₆ H ₃₃] ₃	59,37	10,02	59,35	10,04
P – (OCH ₂ -CH = CH ₂) ₃	53,46	7,48	53,44	7,47

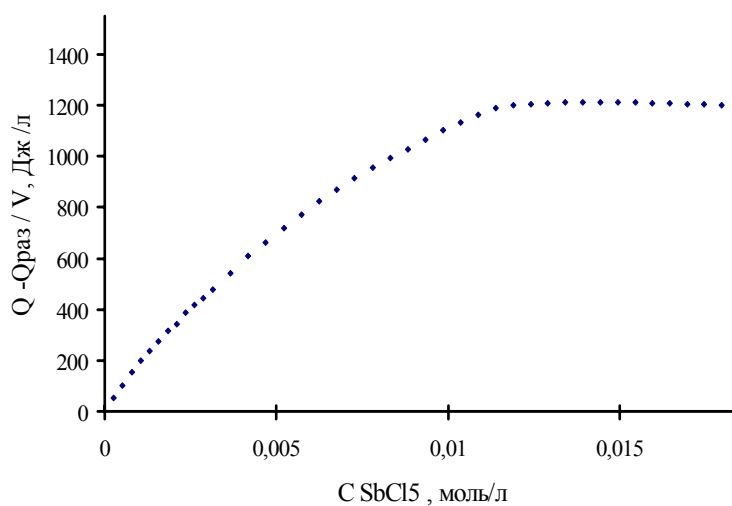


Рис. 2. Крива калориметричного титрування системи:
O=P- [(OCH₂CH₂)₇-OCH₃]₃ + SbCl₅ в CCl₄;

Таблиця 2. Теплоти взаємодії етерів фосфорнокислої та фосфористої кислот з п'ятихлористим стибієм в CCl_4

№ сполуки	Поданди	$-\Delta H$ ккал/моль (числа Гутмана)
1	$O = P - (C_{16}H_{33})$	25,8
2	$O = P - (OC_2H_5)_3$	25,1
3	$O = P - (OC_4H_9)_3$	24,8; 23,7* ¹ [9]
4	$O = P - [OCH_2CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2CH_3]_3$	24,6
5	$O = P - (OCH_2CH_2 - OCH_3)_3$	29,9
6	$O = P - [(OCH_2CH_2)_7 - OCH_3]_3$	39,9
7	$O = P - [(OCH_2CH_2)_{12} - OCH_3]_3$	40,6
8	$O = P - [(OCH_2CH_2)_{12} - OC_{16}H_{33}]_3$	39,4
9	$P - (OC_{16}H_{33})_3$	24,4
10	$P - (OCH_2CH_2 - OCH_3)_3$	28,9
11	$P - [(OCH_2CH_2)_2 - OC_{16}H_{33}]_3$	29,5
12	$P - [(OCH_2CH_2)_{10} - OC_{16}H_{33}]_3$	32,5
13	$P - [(OCH_2CH_2)_{12} - OCH_3]_3$	33,2
14	$P - [(OCH_2CH_2)_{16} - OCH_3]_3$	34,4
15	$P - [(OCH_2CH_2)_{20} - OC_{16}H_{33}]_3$	37,3
16	$P - (OCH_2 - CH = CH_2)_3$	29,6

*¹) розчинник CH_2Cl_2

Вимірювання проводили на установці, описаній в [7], з чутливістю по теплу $\sim 0,2$ Дж. Калориметр титрування має дозувальний пристрій, за допомогою якого можна додавати дозу розчину $0,02 - 0,10 \text{ см}^3$, а також чарунку з електромагнітною мішалкою. Така конструкція калориметра дозволяє вивчати сполуки, які легко окиснюються та гідролізуються, в умовах, що виключають їх контакт з навколишнім середовищем.

Ентальпії комплексів 1:1 визначали із застосуванням раніше запропонованих методів математичної обробки кривих калоримет-

ричного титрування $Q = f(C_{\text{SbCl}_5})$ та $Q = f(C_{\text{SbCl}_5}/C_{\text{д}})$ [8] (приклад кривої калориметричного титрування наведено на рис.2).

Отримані теплоти утворення комплексів складу 1:1 наведено в таблиці 2.

Введення в молекули триетилфосфату та триетилфосфіту оксіетиленової групи приводить до значного зростання ентальпій утворення комплексів (порівняйте 1-4 з 5 та 9 з 10). Подальше зростання довжини поліоксіалкільного ланцюга в молекулах подандів веде до поступового збільшення чисел Гутмана. Зміна кінцевої CH_3 на $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ впливає на теплоту комплексоутворення несуттєво (порів. 7 та 8). Як видно з таблиці 2, величини теплоти утворення фосфатних комплексів вищі, ніж у випадку аналогічних фосфітних комплексів. Порівняння отриманих даних з результатами дослідження ефірів кремнієвої кислоти показує, що останні утворюють більш слабкі комплекси

Таким чином, нами визначено теплові ефекти утворення комплексів складу 1:1, донорні числа Гутмана, які можна використовувати як міру донорної здатності вивчених Р- та О=Р - подандів.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Gokel G.W., Murillo O. Podands // *Comprehensive Supramolecular Chemistry* – Oxford: Pergomon Press, 1996. - Vol. 1.-P.1-33.
2. Шредер Г., Рибаченко В., Опейда Й. Прикладна супрамолекулярна хімія. - Донецьк: ТОВ Юго-Восток, ЛТД, 2005. - 268 с.
3. Коновалов А.И. // *Известия АН, сер. хим.* - 2004. - № 7. - С.1-30
4. Гутман В. Координационная химия соединений в неводных растворах. - М.: Мир, 1971. - 220 с.
5. Семенова Р., Макарова Р., Невечеря О. Вивчення комплексів супрамолекул (SI-подандів) з кислотами Льюїса // *Донецький вісник Наукового товариства ім. Шевченка. Т.10* - Донецьк: Донецьке відділення НТШ – 2006. – С. 55-60.
6. Leska B., Przybylski P., Wyrwal J., Brzezinski B., Schroeder G., Rybachenko V., Maia A. // *J.Mol.Struct.*-2005. - V. 733.- P.231 - 237.
7. Гольдштейн И.П., Гурьянова Е.Н., Карпович И.П. // *Журн. физ. химии.* - 1965. - Т.39, № 4. - С. 932 - 936.
8. Гольдштейн И.П., Щербакова Э.С., Гурьянова Е.Н., Музыченко Л.М. // *Теорет. и эксперим. химия.* - 1970. - Т.6, № 5. - С.634 - 639.
9. Marcus Y. // *J. Sol. Chem.* – 1984. - V. 13, № 9. - P. 599 – 624.

УДК 541.621.3

Валентина ЗАЙЦЕВА,
доктор хімічних наук, професор,

Тетяна ТЮРИНА,
кандидат хімічних наук,

Ганна ФАРАФОНОВА,
інженер,

*Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України*

МОЛЕКУЛЯРНІ КОМПЛЕКСИ МАЛЕЇНОВОГО АНГІДРИДУ ТА ЇХ ВПЛИВ НА КІНЕТИКУ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ

Виходячи з класифікації в роботі [1], стирол, діалілфталат (ДАФ), діетиленгліколь-*bis*-алілкарбонат (ДБ), 8-метил-2-метилен-1,4,6,9-тетраоксаспіро[4,4]нонан (спіро-М) можна віднести до π -донорів, а малеїновий ангідрид (МА) є π -акцептором. При взаємодії МА з вініловими ефірами [2-5] і деякими аліловими мономерами [6] в розчині виявлено утворення молекулярних комплексів. Якщо π -акцептори і π -донори містять гетероатоми, карбонільну групу, як названі вище алілові мономерні і спіро-М, то можуть утворюватися π -комплексні з водневим зв'язком. В основному механізм донорно-акцепторної π - і Н-взаємодії вивчений для йоду та карбонільних сполук з металами III групи [7], а також невеликих молекул, наприклад, етилену, ацетилену, бензолу з $\text{HC}\equiv\text{N}$, HNaI , тощо [8]. Останнім часом показано, що значний внесок у вивчення молекулярних комплексів дають розрахункові методи. У результаті порівняння результатів квантово-хімічних розрахунків молекулярних орбіталей донорів з кінетикою кополімеризації було припущено [4-6], що ріст ланцюга відбувається за участю молекулярних комплексів, приводячи до одержання кополімерів з чергуванням мономерних ланок.

Безумовно, ДАФ, ДБ і спіро-М повинні давати більш слабкі молекулярні комплекси з МА, ніж стирол, але їхнє вивчення важливе з позиції утворення супрамолекулярних комплексів з π - π -взаємодією та міжмолекулярним водневим зв'язком. Даних про структуру молекулярних комплексів зазначених мономерів у дво- і трикомпонентних системах та величин констант їхнього утворення в літературі не виявлено.

Мета роботи – вивчення донорно-акцепторної взаємодії в системах деяких кисневмісних π -донорів з МА за допомогою ЯМР-спектроскопії та квантово-хімічних розрахунків.

Вперше проведено детальне дослідження процесу комплексоутворення методами УФ-спектрофотометрії та ПМР-спектроскопії таких сумішей мономерів, як ДАФ, ДБ, спіро-М (донори) з МА (акцептор). Знайдено, що оптична густина розчинів цих сумішей в області від 340 до 375 нм максимальна при еквімолярному співвідношенні концентрацій донора і акцептора, наприклад [9], подібно до відомих даних для взаємодії нафталіну, циклогексену, 2,5-дигідрофурану і стиролу з МА [10].

При ПМР-дослідженнях цих мономерів у розчині CDCl_3 для систем стирол-МА та ДАФ-МА виявлено зміщення сигналів протонів акцептора в сильне поле, а для ДБ-МА або спіро-М-МА – в слабе. Аналогічні результати були отримані іншими авторами для ароматичних сполук, вініларілових ефірів (сильнопольний зсув) і тетрагідрофурану, ацетону, вінілалкілових ефірів (слабкопольний зсув) [2, 10]. Можна зробити висновок, що такий факт є характерним для систем мономерів, які утворюють змішані π - π - та Н-комплекси.

Константи рівноваги (K_p) було розраховано за вимірюваним значенням хімічного зсуву протонів акцепторів ($\Delta_{\text{спост.}}^{\text{МА}}$, $\Delta_{\text{спост.}}^{\text{АН}}$) для двох (D-A₁, D-A₂), і трьох (D-A₁-A₂) компонентів у системі (табл. 1). Виявилося, що значення K_p в обох випадках задовільно збігаються (рис. 1, а, б).

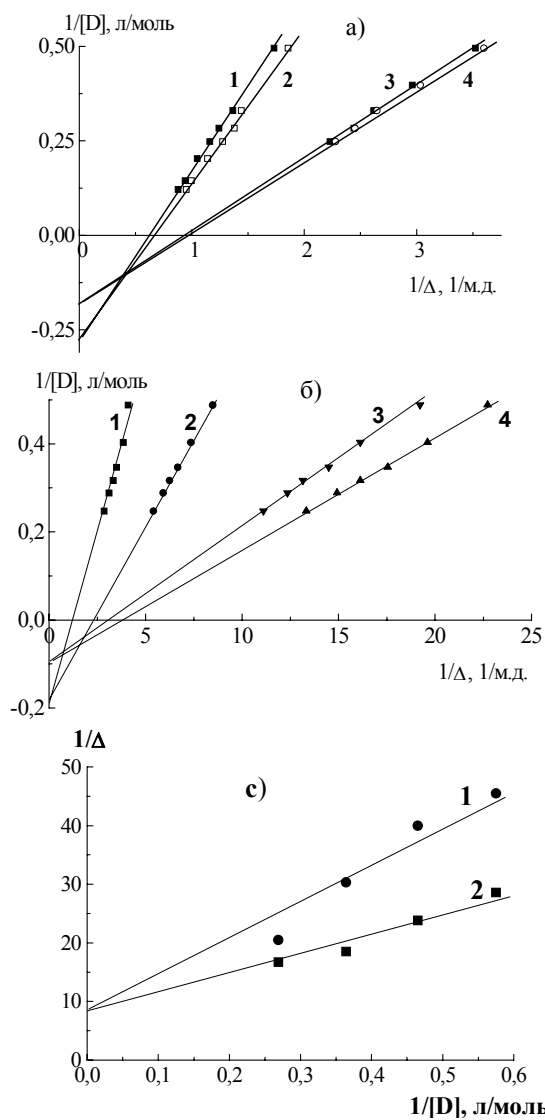


Рис. 1. Залежність зміщення хімічного зсуву протонів МА та АН (а, б - 1, 2 та 3, 4 відповідно); спіро-М (с; при подвійному зв'язку - 1, Н(12) - 2) від концентрації донора.
Системи D-A: а,б - 1, 3; с; D-A₁-A₂: а,б - 2, 4.
Донор: стирол (а); ДБ (б); спіро-М (с). CDCl₃, 293 К, 200 МГц, TMS

Таблиця 1. Експериментальні результати утворення молекулярних комплексів малеїнового ангідриду і акрилонітрилу з деякими донорами¹⁾

Мономер та комплекс	$D_{\text{спост.}}^{\text{МА}}$, м. д.	$\Delta^{\text{МА}}$, м. д.	$D_{\text{к}}^{\text{МА}}$, м. д.	$K_{\text{р}}$, л/моль	$D_{\text{спост.}}^{\text{АН}}$, м. д. (1)	$D_{\text{спост.}}^{\text{АН}}$, м. д. (2)	$\Delta^{\text{АН}}$, м. д.	$D_{\text{к}}^{\text{АН}}$, м. д.	$K_{\text{р}}$, л/моль
МА	7,041								
МА+Стирол	6,309	0,732	1,65	0,27					
МА+АН+Стирол	6,346	0,718	1,53	0,27	5,924	5,339	0,363	0,91	0,21
МА+ДАФ	6,885	0,156	0,30	0,34					
МА+АН+ДАФ	6,902	0,139				5,665	0,071	0,48	0,20
МА+ДБ	7,317	0,321	0,82	0,19					
МА+АН+ДБ	7,165	0,169	0,44	0,18	6,286		0,045	0,37	0,16
МА+Спіро-М	7,065	0,024	0,46	0,15					
				0,16					

¹⁾ [Стирол] = 3,03; [ДБ] = 3,44; [ДАФ] = 3,25; [Спіро-М] = 3,72 моль/л; [МА] = [АН] = 0,05 моль/л; (1) визначено по групах =СН₂; і (2) – по СН акрилонітрилу; метод ПМР, 200 МГц, 298 К; стандарт – ТМС, розчинник – CDCl₃.

Однак величина $\Delta^{\text{АН}}$, так само, як і $\Delta_{\text{к}}$ для комплексів з МА більша у двокомпонентних системах порівняно з трикомпонентними. Припущення щодо утворення у трикомпонентних системах комплексу D...МА складу 1:2 не підтверджується, бо залежність $\Delta^{\text{АН}}$ від [D] у координатах рівняння Фостера-Файфа для всіх розглянутих систем спрямована тільки для складу комплексу 1:1. Спостережуване розходження в хімічних зсувах акцептора для подвійної та потрійної суміші мономерів може бути пояснене зміною парамагнітного внеску в зсув протонів акцептора при утворенні збудженого стану комплексу D...МА в присутності комплексу D...АН, або утворення трикомпонентних МА...D...АН.

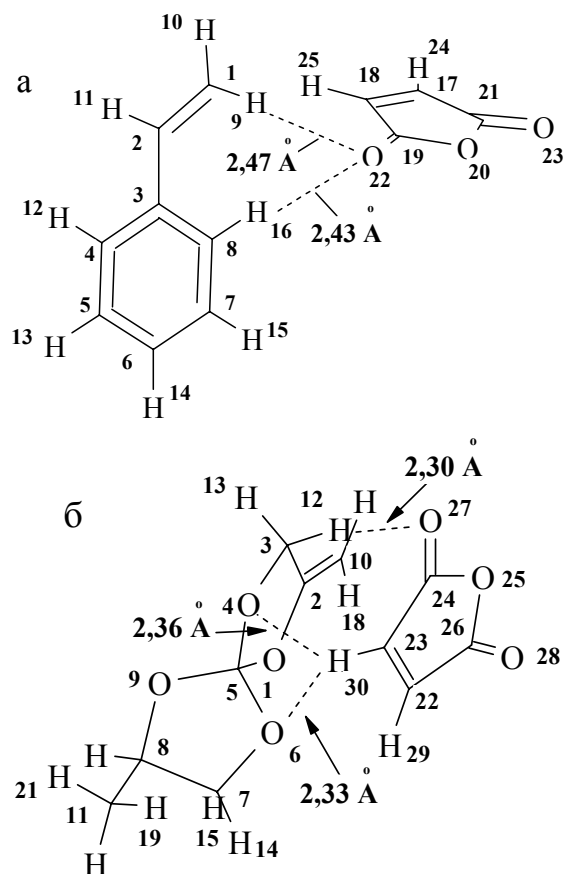


Рис. 2. Оптимізовані структури комплексів стиролу (а) і спіро-М (б) з малеїновим ангідридом.

Ми помітили, що для систем мономерів, у які входять донори з ароматичним кільцем і для яких є підстави вважати внесок π - π -взаємодії більшим, ніж $O\dots H$ зв'язків, взаємний вплив $D\dots AN$ та $D\dots MA$ на хімічний зсув комплексно-зв'язаних MA та AN при взаємодії трьох мономерів проявляється слабо (**табл. 1**, **рис. 1 а**). Це видно з порівняння результатів досліджень ароматичних донорів і систем мономерів

рів, які включають ДБ або спіро-М і більш схильні до утворення внутрішньо- та міжмолекулярних водневих зв'язків. Щоб оцінити таку можливість, проведено розрахунок геометричних та електронних параметрів структури комплексно-зв'язаних молекул методами AM1 та *ab initio*. Вихідне розташування донора і акцептора при зближенні молекул завжди задавали таким чином, щоб їхні подвійні зв'язки були би спрямовані один до одного. У процесі оптимізації для комплексів стиролу і МА, спіро-М і МА (рис. 2 а, б) найбільш вигідними виявилися конформації з $-\Delta H$ ($\Delta H = H^{\text{комп}} - \Sigma H^{\text{мон}}$), рівним 1,5 та 7,7 ккал/моль (табл. 2). Крім того, слід зазначити, що площини молекул стиролу та МА в комплексі утворюють кут 107° , відстань між крайніми атомами подвійних зв'язків С(1) і С(17) становить 3,45 Å, і це, з урахуванням похибки визначення відстані, можна прийняти за здатність таких комплексів до гомополімеризації. У структурі цього комплексу (рис. 2, табл. 2) за даними розрахунку відстань від атомів Н(10) і Н(16) стиролу до атома кисню О(22) молекули МА дорівнює 2,47 і 2,43 Å, тобто вона менша за суму радіусів зазначених атомів.

Таблиця 2. Характеристика молекулярних комплексів¹⁾

Комплекси	- Δ H, ккал/ моль	-Δϕ, D	Відстань між О...Н, Å	Зміна заряду на атомах -C=C-, а.о.			
				донора		акцептора	
Стирол...МА	1,46	0,21	2,57; 2,64	-0,030	+0,012	+0,0001	-0,0005
ДАФ...МА	4,03	2,69	2,02; 2,34	+0,002 +0,003	-0,005 -0,004	-0,008	+0,009
ДБ...МА	3,89	-3,61	2,23; 2,38; 2,40	-0,007 +0,011	-0,004 -0,029	-0,010	+0,007
Спіро- М...МА ²⁾	7,7	+0,65	2,30; 2,33; 2,36	-0,001	+0,010	+0,013	-0,017

¹⁾ Розрахунок методом AM1; ²⁾ дані розрахунку *ab initio*.

Супрамолекула комплексу спіро-М з МА (рис. 2б), також складається з двох об'єднаних загальною електронною системою π-π- і водневих зв'язків між протоном Н(12) циклу

спіро-М з подвійним зв'язком і карбонілом O(27) молекули МА, а також протоном МА і атомами кисню O(4) та O(6) в метилен- та метилзаміщеному циклі спіро-М. Відстані між цими протонами та атомами кисню молекул спіро-М та МА неведено на **рис. 2б** та в **табл. 2**. Запропонована структура комплексу не суперечить даним експерименту ПМР, про що свідчить добре узгодження між зміщенням сигналу протонів спіро-М та електронної густини на атомах водню в комплексі (**табл.3**).

Таблиця 3. Зміна хімічного зсуву Δ протонів спіро-М (293 К) і ефективного заряду на них

[Спіро-М], моль/л	Величина $\Delta = \delta_D - \delta_0$ (м. д.) для протонів						
	H(12)	=CH ₂	H(15)	H(16)	-CH ₃	H(14)	H(13)
2,15	0,042	0,025	0,022	0,020	0,018	0,015	0,006
2,75	0,054	0,033	0,035	0,033	0,029	0,026	0,010
3,72	0,089	0,056	0,054	0,051	0,041	0,041	0,017
Зміна заряду ΔQ (а.о.) на протонах (PCM модель, CHCl ₃) для ізомерів							
<i>анти-</i>	0,0111	0,0019	0,0012	0,0013	0,0003	0,0002	-0,0020
<i>син-</i>	0,0120	0,0007	0,0037	0,0006	-0,0009	-0,0013	-0,0044

Як бачимо з даних розрахунку (**табл. 2**), на атомі C(1) подвійного зв'язку молекули стиролу в комплексі спостерігається зростання величини негативного заряду на 0,030 а.о., а на атомі C(2) його зменшення на 0,012 а.о. На атомах C(17) і C(18) подвійного зв'язку молекули МА ефективні заряди змінюються незначно. Оскільки поляризація атомів при подвійному зв'язку донора в комплексі більш істотна, ніж акцептора, то при кополімеризації дво- і трикомпонентних систем мономерів може протікати гомополімеризація комплексів і перехресна реакція росту ланцюга. Деяким підтвердженням цьому можуть служити експериментальні дані кінетики кополімеризації та практично повне чергування ланок у ланцюзі кополімеру стиролу з малеїновим ангідридом (при конверсіях до 10 мас. %).

Комплекси ДАФ, ДБ і спіро-М з МА належать до комплексів середньої сили (ΔH до 4 ккал/моль), для яких значення дипольних моментів відрізняються від мономерів на 2-4 D. Експериментально виявлений розрив циклу МА в процесі кополімеризації та приєднання до зростаючого ланцюга ланки МА зі збереженням подвійного зв'язку є наслідком утворення в зазначених комплексах водневих зв'язків. На це вказує смуга подвійного $CN=CN$ зв'язку ланки малеїнового ангідриду при 1640 см^{-1} і сигнали протонів (δ 6,39; 6,41 м.д.), що належать до цієї групи (2-8 мол. % від загальної кількості ланок МА).

ЛІТЕРАТУРА:

1. Cowie J.M.G. Radical initiated alternating copolymerization. *Alternating Copolymers*. - New York, London: Plenum Press, 1985. - P. 19-74.
2. Смирнов А.И., Дерябина Г.И., Калабин Г.А., Истомин Б.И., Чипанина Н.Н., Петрова Т.Л., Баиров В.В. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1975, 1, С. 172-174.
3. Смирнов А.И., Дерябина Г.И., Ратовский Г.В., Калабин Г.А., Кушнарев Д.Ф., Петрова Т.Л., Фролов Ю.Л. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1977, 1, С. 74-79.
4. Петрова Т.Д., Смирнов А.И., Ратовский Г.В., Чувашев Д.Д., Модонов В.Б. // *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1985, 7, С. 1499-1504.
5. Петрова Т.Д., Смирнов А.И., Ратовский Г.В., Зубов В.П. // *Высокомолекул. соединения*. 1993, 35(2), С. 131-135.
6. Зайцев С.Ю., Зайцева В.В. *Многофункциональные мономеры. Синтез и полимеризация*. - Донецк: Норд Пресс, 2003. - 295 с.
7. Гурьянова Е.Н., Гольдштейн И.П., Ромм И.П. *Донорно-акцепторная связь*. - М.: Химия, 1973. - 400 с.
8. Hobza P., Zahradnik R. // *Chem. Rev.*, 1988, 88 (6), P. 871-897.
9. Зайцева В.В., Тюрина Т.Г., Зайцев С.Ю. // *Высокомолекул. соединения*, 2004, 46(2), С. 234-238.
10. Tsuchida E., Tomono T., Sano H. // *Makromol. Chem.*, 1972, 151, P. 245-264.

УДК 541.64 : 541.621.3

Валентина ЗАЙЦЕВА,
доктор хімічних наук, професор,

Тетяна ТЮРИНА,
кандидат хімічних наук,

Сергій КОБЗЄВ
кандидат хімічних наук,
Інститут фізико-органічної хімії
і вуглекімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України

РОЛЬ МОЛЕКУЛЯРНИХ КОМПЛЕКСІВ У РАДИКАЛЬНІЙ КОПОЛІМЕРИЗАЦІЇ СТИРОЛУ З АКРИЛОНІТРИЛОМ ТА МАЛЕЇНОВИМ АНГІДРИДОМ

Раніше передбачалося утворення молекулярних комплексів між стиролом і малеїновим ангідридом (МА) [1-3], а також стиролом і акрилонітрилом (АН) [4] та виявлено їхній вплив на кополімеризацію у відповідних двокомпонентних системах мономерів.

Мета даної роботи – знайти кількісні закономірності впливу донорно-акцепторних комплексів у трикомпонентній системі стирол-акрилонітрин-малеїновий ангідрид на кінетику стадії росту ланцюга.

Методом ЯМР показано, що в трикомпонентній системі донор – два акцептори константи утворення комплексу донорного мономера з акцепторним практично збігаються зі знайденими для суміші донор – акцептор (табл. 1). Величину констант визначали відповідно до рівняння Гільдебранта [1]:

$$1/[D] = 1/\Delta \times (K_p \Delta_K) - K_p,$$

де $\Delta = (\delta_{\text{набл}} - \delta_0)$ – спостережувана зміна хімічного зсуву сигналу протонів акцептора в присутності донора та у розчиннику; Δ_K – зміна величини хімічного зсуву протонів акцептора в комплексі; $[D]$ – концентрація донора.

Таблиця 1. Константи рівноваги утворення комплексів стиролу (D) у суміші з одним і двома акцепторами (A) (303 К, CDCl₃, TMS, 200 МГц)

A	D-A		D-A ₁ -A ₂	
	Δ_K^A , м.д.	K_p , л/моль	Δ_K^A , м.д.	K_p , л/моль
МА	1,65	0,28±0,008	1,53	0,27±0,010
АН	0,67	0,19±0,009	0,64	0,18±0,019

Прийнято вважати, що стирол і малеїновий ангідрид, як і інші донорно-акцепторні мономери, утворюють π -комплекси [1-4], але їхню структуру досі не встановлено. Нами в рамках напівемпіричного квантово-хімічного методу АМ1 проведена оптимізація супрамолекул комплексно-зв'язаних стиролу і МА, стиролу і АН при різному розташуванні молекул. Структури, представлені на **рис. 1**, виявилися єдиними конфігураціями π - π -комплексу стиролу з даними акцепторами. Крім того, було розраховано також структури комплексів, утворених за рахунок Н-і змішаних π -Н-взаємодій цих мономерів.

Для структур π - π -комплексів (**рис. 1**) знайдено зниження теплоти утворення в порівнянні із сумарною енергією окремих молекул, а також зарядів на атомах обох молекул комплексу. Отримані негативні значення ΔN^0 свідчать, що всі розглянуті конфігурації комплексів стиролу відповідають локальним енергетичним мінімумам і реально можуть існувати в розчині. Дані про зміни зарядів на атомах вуглецю подвійних зв'язків вказують на ймовірність високої реактивності цих комплексно-

зв'язаних сполук при полімеризації. Таким чином, комплекси стиrolу з МА та АН, що утворюються за рахунок π -взаємодії, варто враховувати при розгляді механізму кополімеризації донорно-акцепторних мономерів.

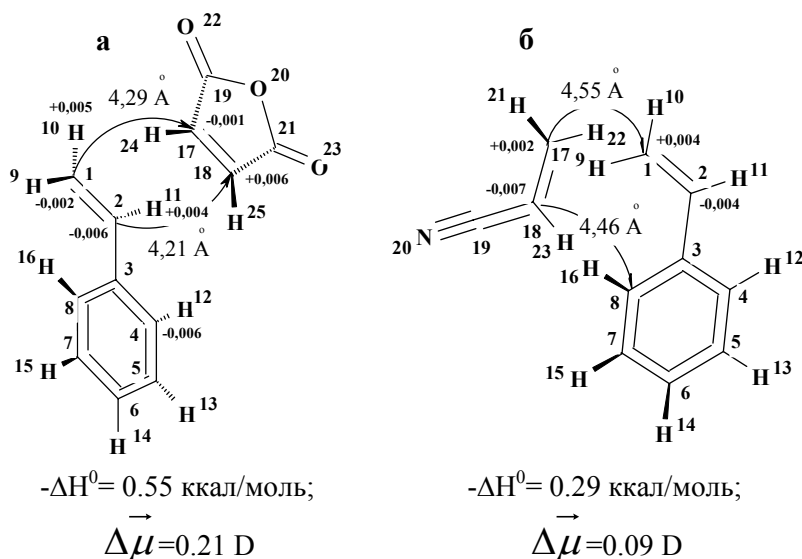


Рис.1. Структура π - π -комплексів стиrolу з МА (а) та АН (б)

Виміряні методом ПМР спектроскопії величини K_p із урахуванням концентрації мономерів у реакційній суміші дозволили розрахувати концентрації комплексів (табл. 2). Як і слід було очікувати, при введенні МА в реакційну систему концентрація комплексу Ст...АН зменшується, а Ст...МА зростає, що приводить до збільшення загальної швидкості кополімеризації (табл. 2). У складі кополімерів, отриманих у розглянутій трикомпонентній системі стиrol-АН-МА, спостерігається чергування ланок акцепторів (МА та АН) щодо донора – стиrolу, сумарне їхнє співвідношення близьке до 1:1 (табл. 3). Ці факти свідчать про участь молекулярних комплексів мономерів у стадії росту ланцюга.

Таблиця 2. Залежність концентрації мономерів та їхніх комплексів (моль/л), а також швидкості кополімеризації V від вмісту МА в суміші стиролу з МА та АН (333 К, $[АІБН] = 0,01$ моль/л, $[Ст]_0 : [АН]_0 = 1:1$, $S = 5$ мас.%).

$[МА]_0$, мол. %	$[Ст]_0$	$[АН]_0$	$[МА]_0$	$[Ст...АН]_0$	$[Ст...МА]_0$	$V \cdot 10^4$, моль/л с
0	5,298	5,928	0	1,185	0	0,64
2,5	5,173	5,173	0,265	1,114	0,136	0,892
5,0	5,068	5,068	0,533	1,053	0,267	1,098
7,5	4,961	4,961	0,805	0,993	0,394	1,415
10,0	4,853	4,853	1,078	0,934	0,514	1,788
12,5	4,744	4,744	1,355	0,876	0,630	2,472
15,0	4,634	4,634	1,635	0,821	0,738	3,375

Таблиця 3. Залежність складу кополімерів*) стиролу (M_1) з АН (M_2) і МА (M_3), отриманих у присутності різних ініціаторів, від вмісту МА у вихідній суміші мономерів (333 К, $[I] = 0,01$ моль/л, $[Ст]_0 : [АН]_0 = 1:1$, $S = 5$ мас.%).

$[МА]_0$, мол. %	$[Ст]_s :$ $[АН]_s^{**})$	Склад кополімерів (мол. %), отриманих у присутності					
		АІБН			ПБ		
		$[m_1]$	$[m_2]$	$[m_3]$	$[m_1]$	$[m_2]$	$[m_3]$
0	1:1,02	58,0	42,0	0	57,6	42,4	0
2,5	1:1,02	53,0	32,0	15,0	49,3	27,5	23,2
5,0	1:1,02	50,7	24,1	25,2	42,9	19,4	37,7
7,5	1:1,03	47,5	17,5	35,0	42,0	17,0	41,0
10,0	1:1,03	45,2	15,2	39,6	40,1	15,2	44,7
12,5	1:1,03	44,6	12,7	42,7	40,9	13,0	46,1
15,0	1:1,03	44,5	11,7	43,8	41,0	11,5	47,5
20,0	1:1,04	45,0	10,0	45,0	43,9	7,5	48,6

*) методи визначення: ІЧ, ПМР, елементний аналіз;
**) співвідношення мономерів у суміші при $S = 5$ мас.%

За результатами даних про склад кополімерів з урахуванням концентрації комплексів у полімеризаційній суміші вперше отримано величини констант кополімеризації комплексів стирол...АН (r_1) і стирол...МА (r_2): $r_1 = 0,050 \pm 0,001$; $r_2 = 1,94 \pm 0,368$ ($R=0,911$) та $r_1 = 0,11 \pm 0,052$; $r_2 = 2,64 \pm 0,424$ ($R=0,963$) за двома варіантами методу Файнемана-Росса [6]; $r_1 = 0,19 \pm 0,048$; $r_2 = 3,19 \pm 0,268$ ($R=0,989$), метод Келена-Тюдоша [7]; $r_1 = 0,065 \pm 0,001$; $r_2 = 2,24 \pm 0,137$ ($R = 0,993$), метод ЕБР [8].

Виявлено також, що співвідношення ланок мономерів – акцепторів залежить і від ініціатора полімеризації: при використанні пероксиду бензоїлу (ПБ) у кополімер входить більша кількість ланок МА, ніж при кополімеризації з АІБН (табл. 3). Одержані результати можна пояснити розходженнями в утворенні комплексів молекул ініціаторів і МА (АН).

Раніше нами виявлено утворення комплексу ПБ...АН з $K_p = 0,19$ л/моль (ЯМР, 298 К) [5]. Можливість утворення комплексів мономерів та ініціаторів підтвердив квантовохімічний розрахунок (методи АМ1 і РМ3). Згідно з даними розрахунку, утворення комплексу ПБ...МА ($\Delta H^0 = -4.1$ ккал/ моль) майже в 2 рази вигідніше, ніж АІБН...МА ($\Delta H^0 = -2.4$ ккал/ моль), що добре узгоджується з більшим вмістом МА в кополімерах, отриманих у присутності ПБ. Крім того, при розрахунку структури комплексу ПБ...АН отримано $\Delta H^0 = -1.9$ ккал/ моль. З урахуванням цього значення та порівняння величин теплоти утворення комплексів ПБ з МА і АН, а також ΔH^0 і K_p для комплексів стиролу з МА і АН (табл. 1) можна припустити, що в комплексі ПБ...МА значення K_p буде в межах 0,2-0,3 л/моль.

У структурі комплексу ПБ...МА (рис. 2) спостерігається зміна розподілу зарядів для обох молекул, особливо істотно змінюються заряди фрагментів, що взаємодіють. Так, зростає позитивний заряд на групі $HC=CH$ молекули МА, тоді як карбонільні атоми О стають більш негативними, а пероксидні – більш позитивними (рис. 2). Зміни зарядів практично однакові на обох частинах молекул ПБ і МА, що можливо пов'язане з високим ступенем спряження в кожній з молекул і симетричністю структури комплексу.

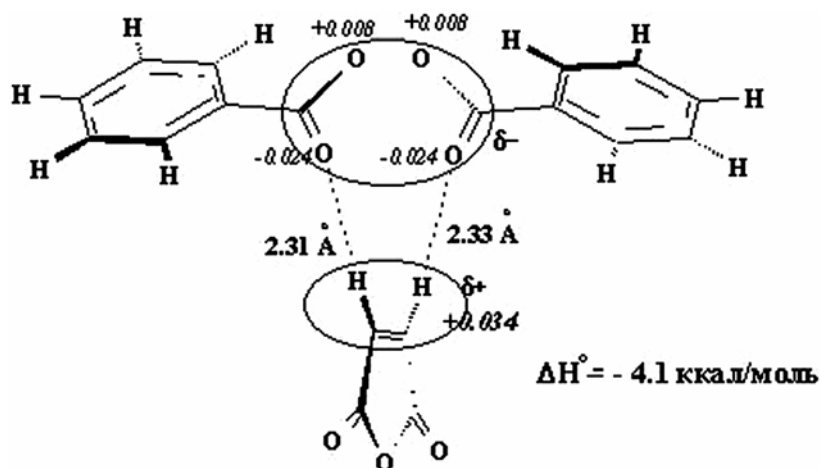


Рис. 2. Оптимізована структура комплексу ПБ з МА (метод АМ1). Показано відстані О...Н та найбільш значні зміни зарядів.

Для структури ПБ...АН (**рис. 3**) подібної симетричності зміни атомних зарядів не відзначається, однак теж спостерігається збільшення позитивного заряду групи $\text{CH}_2=\text{CH}$ АН і негативного – на пероксидній групі ПБ. Найбільш суттєво змінюються заряди на карбонільному атомі пероксиду та протонах АН, що з урахуванням відстані між ними (**рис.3**) можна розглядати як взаємодію по типу Н-зв'язку.

Суттєві зміни відзначаються також для зарядів атомів у комплексі АІБН...МА (**рис.4**), причому на відміну від комплексу ПБ...МА вони різні для двох частин молекули АІБН. У комплексній структурі та з них, до якої спрямована група подвійного зв'язку МА, збільшує заряд $\sim -0,02$, а друга - $\sim +0,02$ а.о. У першій групі змінюються заряди атомів азоту і вуглецю скелета, причому найбільш значно – на атомі азоту нітрильної групи, що перебуває на відстані $2,82 \text{ \AA}$ від протону МА, а в другій змінюються заряди всіх атомів, крім нітрильної групи, причому більше від інших – заряд на протоні метильної групи, що перебуває на відстані $2,42 \text{ \AA}$ від карбонільного атома кисню МА, негатив-

ний заряд якого збільшується. Заряд на групі $\text{HC}=\text{CH}$ МА стає більш позитивним.

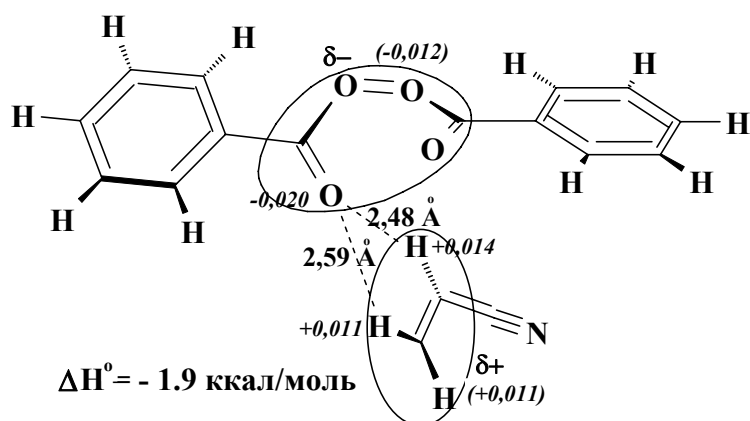


Рис. 3. Оптимізована структура комплексу ПБ з АН (метод AM1) Показано відстані $\text{O}\dots\text{H}$ та найбільш значні зміни зарядів

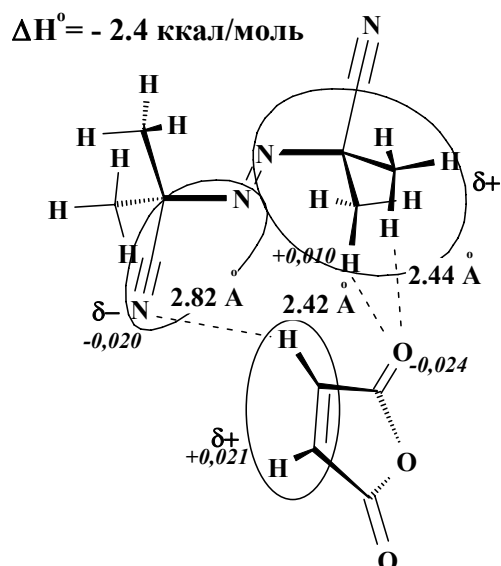


Рис. 4. Оптимізована структура комплексу АІБН з МА

Показано відстані O...H (N...H) та найбільш значні зміни зарядів.

Для обох комплексів ініціатор...МА відзначені зміни зарядів можуть сприяти розриву зв'язків і утворенню радикалів ініціаторів, а наявність надлишкового позитивного заряду на групі HC=CH МА в комплексі – приєднанню цієї молекули до утвореного радикала.

Раніше [9] було зроблено припущення про однакову активність комплексів мономерів різної природи і можливості їх приєднання тільки до радикала стиролу. Тоді швидкість кополімеризації описується складним рівнянням, до якого входить 5 констант кополімеризації і 3 константи елементарних стадій росту ланцюга. Зважаючи на складність суто теоретичного опису навіть при неповному або спрощеному урахуванні реакцій приєднання комплексів, ми спробували підійти до цього питання з позиції лінеаризації залежності швидкості від співвідношення мономерів і комплексів. При конверсії 5 мас. % співвідношення концентрацій стиролу і АН незначно відхиляється від вихідного 1:1 (**табл. 3**), і ми вважаємо, що подібною зміною можна знехтувати. Тому для розрахунку загальної швидкості запропоновано рівняння:

$$V = A + K \frac{[C_1]}{[C_2]} [MA]_p \quad ,$$

де К – відношення констант ініціювання та росту ланцюга комплексно-зв'язаних і вільних мономерів, А – величина, що повинна відповідати швидкості бінарної кополімеризації стиролу з АН при співвідношенні 1:1.

Залежність загальної швидкості від концентрації комплексів у координатах цього рівняння (**рис. 5**) прямолінійна ($R = 0,999$) і дозволяє визначити $K = (3,10 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$. Отримана з розрахунку величина $A = (0,87 \pm 0,02) \cdot 10^{-4}$ менша, ніж експериментальне значення швидкості кополімеризації стиролу з АН (див. **табл. 2**), і це може означати, що в присутності МА іде спонтанна кополімеризація.

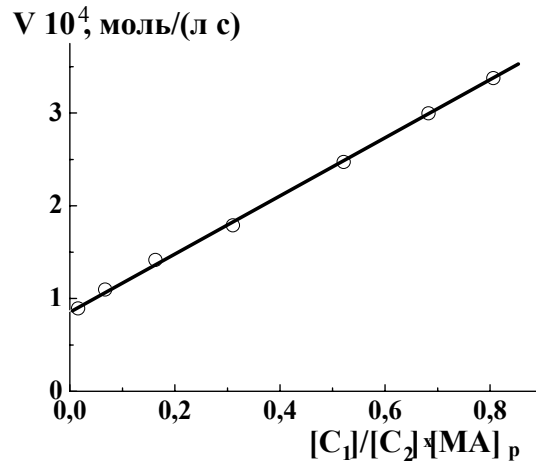


Рис. 5. Залежність величини загальної швидкості V від співвідношення $\frac{[C_1]}{[C_2]}[MA]_p$, ($[C_1] = [Ст...МА]$; $[C_2] = [Ст...АН]$;
 $[MA]_p = [MA]_0 - [C_1]$)

Таким чином, утворення комплексів малеїнового ангідриду з ініціатором і стиролом визначає склад кополімеру та швидкість реакції, величина якої прямолінійно пов'язана зі співвідношенням концентрацій двох донорно-акцепторних комплексів Ст...МА і Ст...АН. Процес кополімеризації в цій системі мономерів можна розглядати як взаємодію двох цих комплексів.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Cowie J.M.G. Radical initiated alternating copolymerization. Alternating Copolymers. – New York, London: Plenum Press, 1985. – P. 19-74.
2. Рзаев З.М. Полимеры и сополимеры малеинового ангидрида. – Баку: Элм, 1984. – 160 с.

3. Tsuchida E., Tomono T., Sano H. // *Macromol. Chem.*, 1972, *151*, P. 245-264.
4. Zaitseva V.V., Zaitsev S.Yu., Zaitsev Yu.S. // *Macromolecules*, 1992, *25*, P. 2551-2556.
5. Зайцев С.Ю., Зайцева В.В. Многофункциональные мономеры. Синтез и полимеризация. – Донецк: Норд Пресс, 2003. – 295 с.
6. Fineman M., Ross S.D. // *J. Polymer Sci.*, 1950, *5* (2), P. 259-262.
7. Kelen T., Tüdös F. // *J. Macromol. Sci.*, 1975, *A 9* (1), P. 1-27.
8. Езриелев А.И., Бронина Э.Л., Роскин Е.С. // *Высокомолекул. соедин.*, 1969, *А11* (8), С. 1670-1680.
9. Зайцева В.В., Зайцев Ю.С., Кобзев С.П., Бондаренко А.В. // Сб. тр. „Структура органических солей, реакционная способность и механизмы реакций”. – К.: Наук. думка, 1988, С.192-199.

УДК 541.1

Раїса МАКАРОВА,

кандидат хімічних наук,

Римма СЕМЕНОВА,

кандидат хімічних наук,

Костянтин ЧОТІЙ,

кандидат хімічних наук,

Володимир РИБАЧЕНКО,

доктор хімічних наук, професор,

Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії

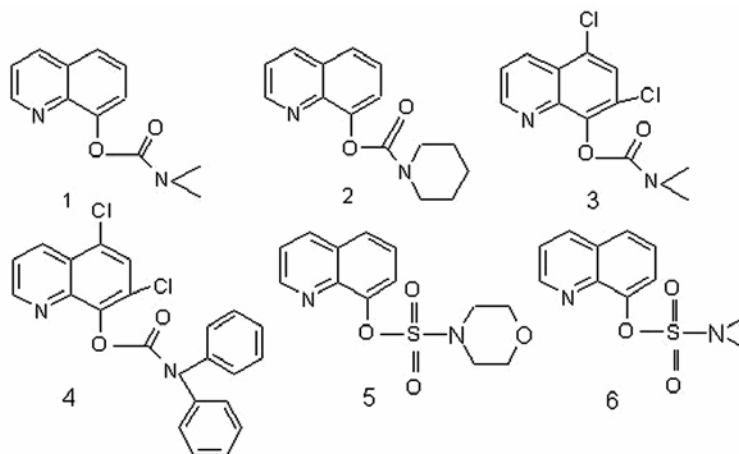
ім. Л.М.Литвиненка НАН України

КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ ПОХІДНИХ 8-ОКСИХІНОЛІНУ З ФЕНОЛАМИ

Уявлення про міжмолекулярний водневий зв'язок (МВЗ) останнім часом знаходять усе більш широке застосування у різних областях фізики, хімії й біології, присвячених проблемам будови, взаємодії й перетворення сполук [1-5]. Тому вивчення МВЗ у ряді інших міжмолекулярних взаємодій без сумніву є по-

трібним та актуальним. У представленому дослідженні виявлені особливості МВЗ у випадку хімічних сполук (як протонодонорів, так і протоноакцепторів), що мають декілька центрів, здатних до утворення водневого зв'язку. Розглянуто вплив структурних особливостей взаємодіючих молекул й умов експерименту на термодинамічні й спектроскопічні характеристики МВЗ.

Як протоноакцептори були використані естери – продукти взаємодії 8-оксихіноліну та його похідних з карбоніл- та сульфонілгалогенідами:



Відомо, що похідним 8-оксихіноліну притаманна висока комплексоутворююча здатність. У вивчених в даній роботі складних ефірах 8-оксихіноліну додаються ще й властивості карбоніл- і сульфонілвмісних ацильних фрагментів. Структурні особливості розглянутих сполук суттєво впливають на термодинаміку МВЗ.

У якості протонодонорів були використані одноосновні феноли, такі як п-нітро- і п-хлорфеноли, п-крезол, а також двоосновний – гідрохінон.

ІЧ-спектроскопія є одним з розповсюджених методів якісного та кількісного дослідження Н-зв'язку. Наявність значного низькочастотного зсуву смуг поглинання валентних коливань є

одним з важливіших спектральних проявів водневого зв'язку, а положення та інтенсивність цієї смуги у спектрі залежать від його міцності [6].

Величини зсуву смуг валентних коливань ОН-групи протонодонора ($\Delta\nu_{\text{OH}}$), характеризуючи міцність Н-зв'язку, водночас є джерелом важливої інформації про хімічну структуру взаємодіючих компонентів та їхню кислотно-основну силу. Однак варто враховувати, що використання значень $\Delta\nu_{\text{OH}}$ у якості протонодонорної або протоноакцепторної здатності кислот і основ є коректним тільки у ряду структурно-споріднених сполук.

Про особливості МВЗ С=О-вмісних сполук звичайно судять за зміною в спектрах протонодонорів в області смуг поглинання ОН-коливань. Однак, якщо Н-зв'язок утворюється по карбонільній групі, є можливість незалежного одержання інформації й за смугами С=О-валентних коливань протоноакцепторних молекул. У комплексах, утворених карбонільвмісними сполуками, в міру зміцнення МВЗ (тобто в міру росту $\Delta\nu_{\text{OH}}$ протонодонора) порядок С=О-зв'язку зменшується, і, як наслідок цього, знижується частота.

Разом з тим відомо [7], що найсильніші акцептори протонів, якими є карбонільні похідні азолів і піридину (N-ацетилімідазол, N-ацетил-N'-метил-2-ацетил-, N-метил-2-формілбензімідазол, N-ацетилпіразол, N-ацетилтриазол, β -форміл- γ -бензолпіридин), з моно-, ди- і тринітрофенолами утворюють комплекси з полярним зв'язком $\text{N}^+ \dots \text{H} \dots \text{O}^-$ винятково по атому азоту. Представлені вище карбонільвмісні сполуки поєднують у своїй структурі можливість утворення Н- зв'язку як по СО - групі, так і по азоту.

Нами було вивчено вплив на процес комплексоутворення будови фенолу й ацильного фрагменту, а також замісників у хіноліновому фрагменті. Насамперед слід зазначити, що в ході попереднього експерименту було встановлено, що про всі результати можна говорити тільки для певного діапазону концентрацій і співвідношення реагентів. Крім того, в роботі була виключена самоасоціація фенолів шляхом використання концент-

рацій $\leq 0,001$ моль/л. Процес комплексоутворення було досліджено у розчинах чотирьохлористого вуглецю.

У таблиці 1 наведено величини зсуву смуг поглинання ОН- і С=О-валентних коливань у вивчених системах, а також значення ентальпій та констант рівноваги, одержаних методом калориметричного титрування. Згідно даних ІЧ спектроскопії встановлено, що ефіри 1 й 3 утворюють з п-нітрофенолом тільки комплекси 1 : 1 однакової міцності, про що свідчить наявність однієї смуги поглинання асоціата в області ОН-валентних коливань і синглетна структура смуги поглинання С=О-групи, ν_{CO} комплексу (рис.1).

Таблиця 1. Спектроскопічні та термодинамічні характеристики МВЗ між ефірами та фенолами

Ефір	п-NO ₂ -C ₆ H ₄ -ОН					п-Cl-C ₆ H ₄ -ОН			п-CH ₃ -C ₆ H ₄ -ОН		
	$\Delta\nu_{OH}^{1)}$, см ⁻¹	$-\Delta H$, кДж/моль	$\Delta\nu_{OH}^{2)}$, см ⁻¹	$\Delta\nu_{CO}$, см ⁻¹	K_p , л/моль	$\Delta\nu_{OH}^1$, см ⁻¹	$\Delta\nu_{OH}^2$, см ⁻¹	$\Delta\nu_{CO}$, см ⁻¹	$\Delta\nu_{OH}^1$, см ⁻¹	$\Delta\nu_{OH}^2$, см ⁻¹	$\Delta\nu_{CO}$, см ⁻¹
1	330	37,8		28	3300	230	190	26	240	180	1
2	330	37,4	280	32	2100	240	200	24			
3	330			28		230	190	22			
4	230		120-130	33		180	120-130	27			
5						190					
6	150	29,6			390	190	130				

¹⁾ $\Delta\nu_{OH}^1$ і, відповідно, ΔH_1 визначені при співвідношенні 1 : 1;
²⁾ $\Delta\nu_{OH}^2$ і, відповідно, ΔH_2 визначені при багатократному надлишку протоноакцептора.

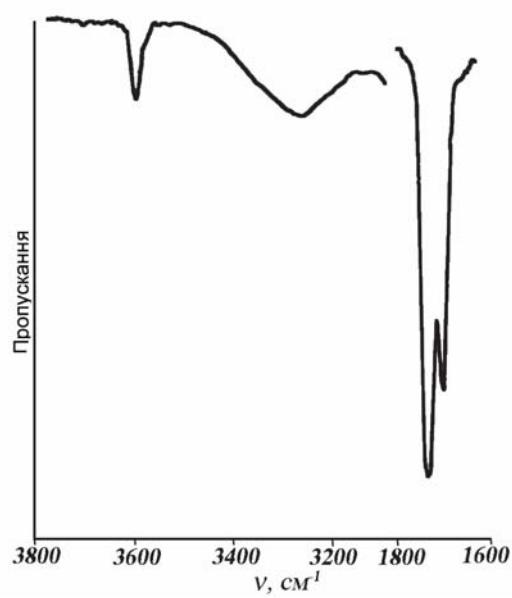


Рис. 1 – ІЧ-спектр системи естер 1 – п-нітрофенол в CCl_4 ($C_{\text{еф}} : C_{\text{ф}} = 1 : 1$)

Ці висновки підтверджуються й даними калориметрії (рис. 2).

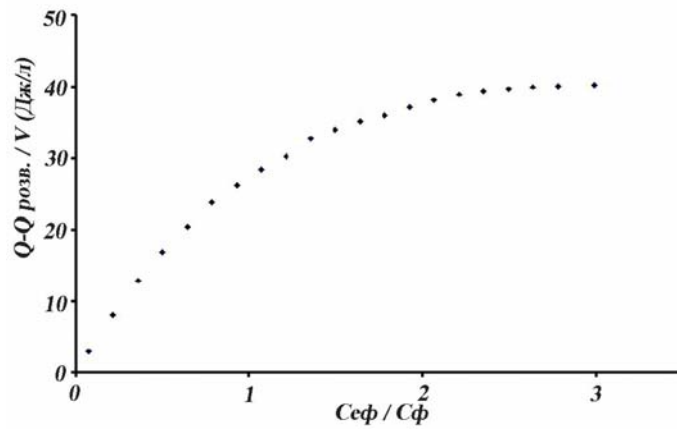


Рис. 2 – Крива калориметричного титрування п-нітрофенолу естером 1 у CCl_4

В умовах багаторазового надлишку протоніоакцептора також утворюються комплекси 1:1. У випадку комплексоутворення з ефіром 2 такий же зсув $\Delta\nu_{\text{OH}}$ реєструвався при співвідношенні реагентів 1 : 1, тоді як в умовах надлишку протоніоакцептора з'являються ознаки другого Н-зв'язку з величиною зсуву $\Delta\nu_{\text{OH}} = 280 \text{ см}^{-1}$.

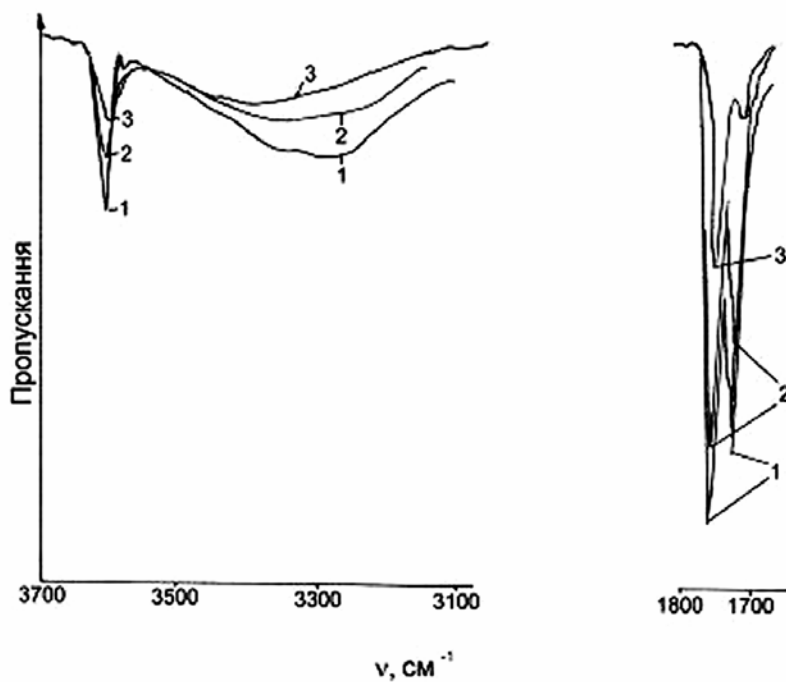
Варіювання замісників у амідного атома азоту суттєво впливає на протоніоакцепторні властивості карбонільної групи. Введення алкільних замісників підвищує електронодонорні властивості, тоді як фенільні радикали знижують. Так, у випадку диметильних замісників у атома азоту ацильного фрагмента величина $\Delta\nu_{\text{OH}}$ при взаємодії з п-нітрофенолом дорівнює 330 см^{-1} , тоді як у випадку дифенільного – 230 см^{-1} . Аналогічна картина спостерігається й у випадку взаємодії цих ефірів з п-хлорфенолом. Величина зсуву у випадку диметильних замісників становить 230 см^{-1} і знижується до 180 см^{-1} для дифенільного похідного. Це закономірно з огляду на різницю в електронодонорних властивостях карбонілу у випадках алкільних і фенільних замісників в аміногрупі [8].

З порівняння величин $\Delta\nu_{\text{OH}}$ п-нітрофенолу при взаємодії з ефірами 1 й 6 видно, що Н-зв'язок у випадку диметилсульфамонільного похідного істотно слабкіше, ніж в разі диметилкарбамонільного аналога. У той же час при однакових концентраціях і співвідношенні 1 : 1 у випадку ефіру з С=О-групою (1) інтенсивність смуги поглинання МВЗ набагато більша, ніж у випадку SO₂-вмісного аналога, що, очевидно, свідчить про більшу константу асоціації ефіру 1. Ці ІЧ-спектроскопічні спостереження підтверджуються результатами калориметричних вимірювань, які показали, що константа рівноваги утворення сульфонільного комплексу на порядок менше, ніж диметилкарбамонільного аналога. Однак інтерпретувати ці спостереження складно через те, що протоніоакцептори належать до різних класів сполук. Менша величина зсуву смуги поглинання ОН-коливання протоніоакцептора, 150 см^{-1} , у випадку сульфонільвмісного похідного при співвідношенні компонентів 1 : 1 і відсутність зсуву смуг SO₂-коливаний наводить на думку про те, що, швидше за все, SO₂-група не приймає участі в утворенні Н-зв'язку.

Величини $\Delta\nu_{\text{OH}}$ МВЗ свідчать про те, що міцність комплексів 1 : 1 з п-хлорфенолом і крезолом менша, ніж з п-нітро-

фенолом. Очевидно міцність зв'язку визначається кислотними властивостями фенолів.

Вивчення впливу концентрації реагентів на комплексоутворення карбонільмісних естерів показало, що збільшення ступеня розведення супроводжується руйнуванням складних структур і збереженням, в основному, простих асоціатів. При розведенні смуга $\Delta\nu_{OH}$ зміщується у високочастотну область, і змінюється співвідношення між інтенсивностями смуг поглинання CO-коливаль вільного і асоційованого естерів у бік зменшення інтенсивності останньої (рис. 3). Можливо змінюється центр координації, і зменшується кількість Н-комплексів по CO-зв'язку.



1 – 3 – збільшення розбавлення

Рис. 3 – ІЧ-спектри системи ефір 2 – п-нітрофенол
в CCl_4 ($C_{ef} : C_{\phi} = 1 : 1$)

Встановлена здатність вивчених ефірів до утворення Н-комплексів за участю різних центрів комплексоутворення дозволила припустити своєрідність їхньої поведінки при взаємодії з двоосновними фенолами. Було досліджено утворення МВЗ з гідрокіноном (1,4-діоксибензолом). В ІЧ-спектрах розчинів при співвідношенні фенол : естер = 1 : 1 в області поглинання валентних ОН-коливачь спостерігається широка смуга асоційованого гідрокінону без вираженого максимуму. При більше ніж 10-кратному надлишку ефіру спостерігається складна смуга із двома максимумами, причому обидві складові однакової інтенсивності. Це дає підставу припустити, що гідрокінон здатний приєднуватися до різних протоноакцепторних центрів. Але експериментальних досліджень недостатньо, щоб робити припущення щодо місця утворення МВЗ в процесі взаємодії вивчених естерів з одно- та двоосновними фенолами. Тому ми в подальшому плануємо вирішити цю задачу за допомогою поєднання отриманих експериментальних результатів з квантово-хімічними розрахунками.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Mayers I. // Acta Crystallographica. Section B. – 2004. – Vol. 60, part 4. – P. 406-415.
2. Perrin C.I. // Polish J. Chem. – 2003. - Vol.77, № 11. – P. 1693-1702.
3. Rode J.E. // J. Mol. Structure. – 2003. – Vol. 637. – P. 81-89.
4. Felber B., Calle C., Seiler P., Diederich F. // Org. & Biomol. Chem. – 2003. – Vol. 1, № 7. – P. 1090 – 1093.
5. Belhayara K. // J. Mol. Structure. – 2003. - Vol. 648, № 1-2. – P. 93-106.
6. Fritsch S. // Spectrosc. Lett. - 1984. – Vol. 17, №1. – P. 41-46.
7. Sheinker V.N, Kirjanova I.A., Garnovsky A.D., Osipov O.A. // J.Mol.Lig. – 1984. –Vol.28, № 2. – P.119-122.
8. Билобров В.М. Водородная связь. Межмолекулярные взаимодействия. – Киев: Наук. думка, 1993. – 520 с.

Ганна СЕРДЮК,
аспірантка,

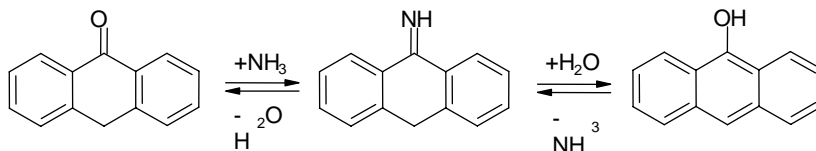
Максим КАСЯНЧУК,
кандидат хімічних наук,

Йосип ОПЕЙДА,
доктор хімічних наук, професор
Інститут фізико-органічної хімії
і вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України

КАТАЛІЗ АЛКІЛ- ТА АРИЛАМІНАМИ ОКИСНЕННЯ АНТРОНУ МОЛЕКУЛЯРНИМ КИСНЕМ

Вивчення каталітичної активності амінів у реакціях окиснення є досі актуальною задачею [1], зокрема альдиміни та кетіміни вважаються за імовірні інтермедіати багатьох реакцій. У роботах [2] на прикладі амінно-каталітичної тавтомеризації ацетону (модель процесів, каталізованих ферментом альдолазою) було перевірено цю гіпотезу. Тавтомеризація відіграє важливу роль в окисненні карбонільних сполук.

Раніше ми показали, що NH_3 і вода, як протондонорні сполуки, є ефективними каталізаторами тавтомеризації антрон-антрол, що є першою стадією складного процесу окиснення його молекулярним киснем у диметилсульфоксиді (ДМСО) [3].



Метою даної роботи було встановити вплив амінів на прикладі діетиламіну, триметиламіну, триетиламіну, діетиламіну,

трет-бутиламіну, аніліну, *N,N*-диметиланіліну, *пара*-метиланіліну та *пара*-броманіліну в реакції окиснення антрону.

За кінетикою реакції сліdkували волюмометрично, вимірюючи кількість поглиненого кисню за його сталого тиску. Температура під час реакції підтримувалася постійною з точністю $\pm 0,25^\circ \text{C}$, швидкість перемішування було підібрано так, щоб її збільшення не збільшувало швидкості реакції (кінетичний режим). Концентрація антрону в усіх дослідах була 0,05 М.

Як розчинники використано ДМСО хч («Лубнифарм») і диметилформамід (ДМФА) хч («Шосткинський завод хімреактивів») без додаткової очистки; ступінь чистоти розчинників контролювано газохроматографічно та за коефіцієнтом заломлення світла. Антрон 97 %, А.С.С. reagent («Aldrich») і кисень медичний використано без додаткової очистки.

Розчини антрону в ДМСО і ДМФА без додавання аміну кисень не поглинають. Також кисень не поглинають розчини амінів у ДМСО і ДМФА без антрону. Розчини аліфатичних амінів готувалися шляхом насичення розчинника пропущеним через трубку з осушувачем (гранули NaOH) газоподібним аміном. Концентрацію отриманого розчину аміну визначено кислотно-основним титруванням HCl (індикатор фенолфталеїн). Концентрація отриманих розчинів з часом не змінювалась.

Досліджено залежність швидкості окиснення антрону в ДМФА і ДМСО в присутності амінів від їхньої концентрації. Типові кінетичні криві представлено на **рис. 1**.

Швидкість каталітичної реакції залежить від концентрації діетиламіну та парціального тиску кисню. Як і у випадку каталізу аміаком (дослідженого раніше), частковий порядок процесу за каталізатором дорівнює двом. Лінійна залежність початкової швидкості поглинання кисню в досліджуваній системі від його парціального тиску може свідчити про те, що одною зі швидкість-визначальних стадій є взаємодія аніонів антрону з киснем.

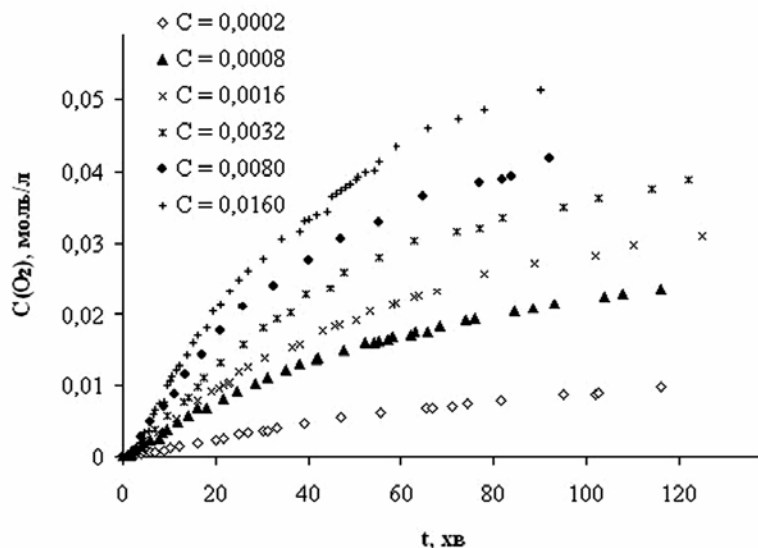


Рис. 1. Кінетичні криві поглинання кисню розчином антрону в ДМСО у присутності триметиламіну (молярні концентрації укаzano на графіку): 307 К, 710 мм.рт.ст.

Діетиламін каталізує процес окиснення антрону в ДМФА (рис. 2 і 3).

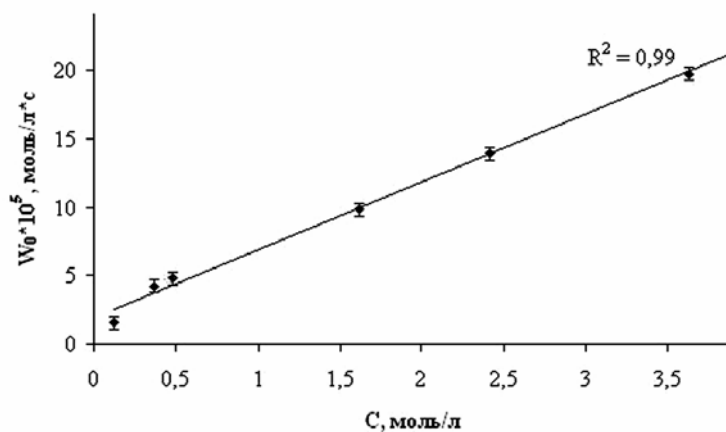


Рис. 2 Залежність початкової швидкості окиснення антрону в ДМФА від концентрації діетиламіну: 298 К.

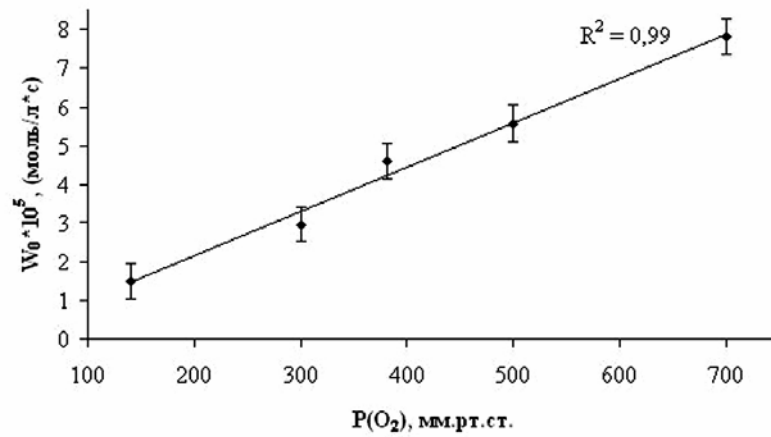


Рис. 3. Залежність початкової швидкості окиснення антрону в системі ДМФА-діетиламін від тиску кисню: 298 К, С (діетиламіну) = $1,61 \cdot 10^{-2}$ М

Залежність початкової швидкості поглинання кисню антроном в ДМСО у присутності триметиламіну і *трет*-бутиламіну від їхньої концентрації представлено на **рис. 4**. Залежності спостережуваних констант швидкості першого порядку від концентрації описуються кривими з насиченням, які з високим коефіцієнтом кореляції спрямлюються в обернених координатах (**рис. 5**).

На прикладі *N,N*-диметиланіліну, *пара*-метиланіліну та *пара*-броманіліну показано, що в широкому діапазоні концентрацій амінів – ($2 \div 0,00001$) М – швидкість окиснення антрону є постійною. Також було встановлено, що швидкість окиснення антрону в ДМФА в присутності *N,N*-диметиланіліну не змінюється при зміні парціального тиску кисню від 450 до 650 мм. рт. ст.

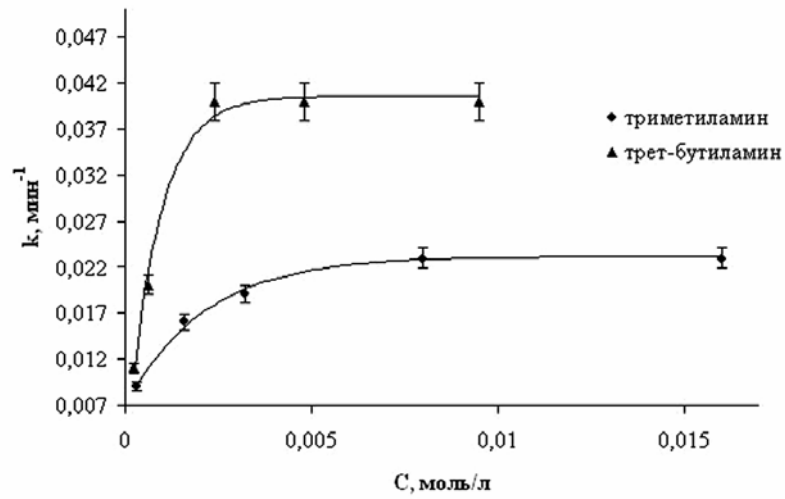


Рис. 4. Залежність спостережуваних констант швидкості від концентрації аліфатичного аміну: 307 К, 710 мм. рт. ст.

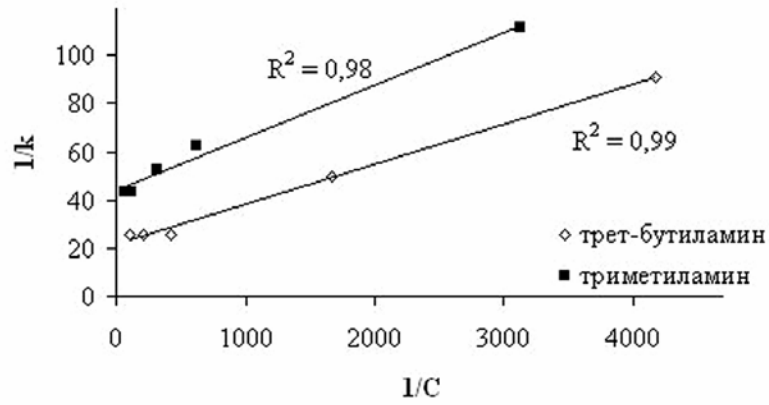


Рис. 5. Анаморфоза залежностей кривих на рис.4 в обернених координатах

Відомо, що аніони, які утворюються при йонізації антрону, мають смугу інтенсивного поглинання з максимумом 550 нм, котра зумовлює яскраво-червоне забарвлення розчину [4]. Дійсно, таке забарвлення спостерігали при каталізі амінами. Однак, при додаванні ароматичних амінів забарвлення було менш вираженим та розвивалося повільніше, тоді як при додаванні аліфатичних амінів – яскравіше та швидше розвивалося. Це корелює зі швидкістю окиснення антрону в присутності різних амінів.

В реакції окиснення антрону в ДМФА фотоколориметрично (максимум пропускання світлофільтра 540 нм) досліджено вплив структури анілінів (*N,N*-диметиланіліну, *para*-метиланіліну, *para*-броманіліну з $C = 9,87 \cdot 10^{-4}$ М) на підсилення аніонного забарвлення при 353 К та перемішуванні. Виявилось, що незалежно від характеру замісників швидкість підсилення забарвлення є незмінною.

Отже, аміни різної природи і будови суть каталітично активні в реакції окиснення антрону в апротонних середовищах. Найбільш імовірним механізмом каталітичної дії амінів є прискорення встановлення тавтомерної рівноваги антрон-антрол. Разом з тим, аміни виступають як загальноосновний каталізатор, сприяючи йонізації антрону. Аліфатичні аміни суть ефективніші каталізатори, ніж ароматичні (останні діють при вищих температурах і більших концентраціях). Первинні аліфатичні аміни є ефективнішими від третинних.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Mangion I.K., Northrup A.B., MacMillan D.W.C. // *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2004, 43, P. 6722-6724; Jones S.M. // *J. of Non-Crystalline Solids*, 2001, 291(3), P. 206-210.
2. Bender M.L., Williams A. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88(11), P. 2502-2508; Williams A., Bender M.L. // *J. Am. Chem. Soc.*, 1966, 88(11), P. 2508-2513.
3. Про вплив протонодонорних сполук на кінетику окиснення антрону / Касянчук М., Вдовичеко О., Зубрицький М., Горбатенко Н. // *Донецький вісник Наукового товариства ім. Шевченка: Техніка, гірни-*

ча справа, хімія, медицина, біологія. Т.9. – Донецьк: Східний видавничий дім, 2005. – С. 118-123.

4. Касянчук М.Г. Закономірності окиснення сполук з активованими СН-зв'язками в полярних середовищах. Дис. ... канд. хім. наук, 02.00.04 – фізична хімія. Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії ім. Л.М. Литвиненка НАН України, Донецьк, 2005. – 131 с.

УДК 661.185:661.333

Анатолій ПОСТОРОНКО,
кандидат технічних наук, доцент
Українська інженерно-педагогічна академія

РОЗДІЛЕННЯ ДИСТИЛЕРНОЇ СУСПЕНЗІЇ СОДОВОГО ВИРОБНИЦТВА У ПРИСУТНОСТІ ПОХІДНИХ ПОЛІАКРИЛАМІДУ

При одержанні хлористого кальцію із відходів виробництва кальцинованої соди лімітованою стадією процесу є розділення дистилерної суспензії. Внаслідок присутності колоїдних домішок у суспензії швидкість її прояснення не задовольняє виробництво за якістю прозорої частини.

В роботі наведені результати дослідження інтенсифікації процесу седиментації виробничої дистилерної суспензії в присутності добавок похідних поліакриламідів, в якості яких були обрані аніонна (кополімер А), катіонна (кополімер К), сульфо- та амінопохідні. Синтез амінопохідних поліакриламідів оснований на проведенні реакції в ланцюгах поліакриламідів за Манніхом [1]. Сульфопохідні одержували при дії на поліакриламід формальдегіду і сульфату натрію. В якості аніонного похідного застосовували кополімер акриламідів з акрилатом натрію молекулярною масою $5,4 \cdot 10^6$ і вмістом іоногенних ланцюгів 29 мол. %, який був одержаний лужним гідролізом за [2]. Катіонною похідною служив кополімер акриламідів з гідрохлоридом диметиламіноетилметакрилату з молекулярною масою $3,5 \cdot 10^6$ і вмістом

іоногенних ланцюгів 21,5 мол. %, який одержували радикальною полімеризацією за методикою [3].

Досліди проводили в лабораторних умовах наступним чином: 250 мл суспензії після дистилера цеху кальцинованої соди Лисичанського содового заводу вносили в реакційну колбу, добавляли добавку похідної і перемішували 10 хвилин при температурах 27 і 90 °С. Після взаємодії суспензію виливали в циліндр ємністю 250 мл, забезпечений міліметровою шкалою, і спостерігали розділення суспензії фіксуванням через визначені проміжки положення границі розділу фаз. За результатами відліку визначали для кожного даного моменту висоту прозорого шару і ступенів відстоювання. На основі седиментаційних кривих розраховували середні швидкості прояснення за весь період розділення. В роботі використовували $1 \cdot 10^{-1} \div 1 \cdot 10^{-6}$ мас. %% похідних поліакриламідів.

Результати дослідів представлені в табл. 1–3. В табл. 2 і 3 концентрація добавок складала при 27,0 °С – $1 \cdot 10^{-2}$, а при 90 °С – $4 \cdot 10^{-3}$ мас. %% . Попередніми дослідями встановлено, що швидкість седиментації суспензії без добавок при 27,0 °С складала 0,20 м/год, а при 90 °С – 0,42 м/год. Велике значення для коагуляції зависей суспензії має концентрація добавок похідних, зі збільшенням яких вище оптимальних відбувається стабілізація суміші. Із табл. 1 видно, що концентрація $1 \cdot 10^{-2} \div 1 \cdot 10^{-4}$ мас. %% є оптимальною для кополімера К та амінопохідної поліакриламідів, які і є найбільш ефективними коагулянтами у виробництві хлористого кальцію. Слід відмітити високу розподільчу здатність досліджених похідних поліакриламідів в перші хвилини відстоювання.

Так, при вмістові у суміші $2 \cdot 10^{-3}$ мас. %% кополімеру А уже за одну хвилину відстоювання висота прозорого шару досягає кінцевої межі, яка прийнята за стандарт. При використанні добавок похідних прозорість дистилерної рідини набагато вища ніж без добавок. Наприклад, при введенні в суспензію $3 \cdot 10^{-3}$ мас. %% кополімеру К вміст зависів у прозорій частині рідини складає 0,006 мг/л, а без добавки – 0,092 мг/л, що має вирішальне значення при виборі коагулянтів для виробничих умов, так як

надлишкова кількість завису у прозорій рідині приводить до за-
смічення контактних поверхонь вакуум-випарювальних апаратів,
що впливає на продуктивність виробництва.

Таблиця 1. Швидкість розподілу дистилерної суспензії при
90 °С в присутності кополімеру К

Час відстоювання суспензії, хвилин	Концентрація кополімеру К, мас. %%			
	$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$
	Висота проясненого шару, см.			
1	13,8	14,3	14,4	15,0
2	14,2	14,6	16,8	20,2
3	14,8	16,8	17,8	20,4
4	18,2	18,9	19,4	20,4
5	18,6	19,7	19,8	20,9
10	19,2	19,7	21,4	21,2
15	19,4	20,2	21,8	21,3
20	21,9	21,3	22,2	21,3

Таблиця 2. Середня швидкість розшарування дистилерної су-
спензії в присутності різних добавок

Назва добавки	Швидкість розшарування суспензії, м/год	
	27 °С	90 °С
Поліакриламід	0,631	0,606
Гідролізований поліакриламід	0,681	0,654
Сульфопохідна	0,762	0,703
Амінопохідна	0,526	0,606
Кополімер А	0,495	0,528
Кополімер К	0,782	0,786

Таблиця 3. Ступінь прояснення дистилерної суспензії

Назва добавки	Ступінь прояснення, %	
	27 °С	90 °С
Поліакриламід	60,8	58,4
Гідролізований поліакриламід	75,4	60,2
Сульфопохідна	88,0	89,0
Амінопохідна	74,6	60,4
Сополімер А	78,2	62,2
Сополімер К	94,0	93,6

ЛІТЕРАТУРА:

1. Вейцер Ю.И., Минц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. - М.: Стройиздат, 1984. - 204 с.
2. Николаев А.Ф., Охрименко Г.И. Водорастворимые полимеры. - Ленинград: Химия, 1979. - 144 с.
3. Мягченков В.А., Куренков В.Ф., Нагель М.А. // Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров. – Горький: Изд-во Горьк. Ун-та, 1983. - С. 86-93.
4. Черненко Ю.П., Зильберман Е.Н., Шварева Г.Н., Красавина Л.Б. // Журн. прикл. химии, 1980, 53, (2). - С. 378-382.
5. Подосинкін П.А., Посторонко А.І, Гризодуб А.П., Кальна З.П., Ляпіна А.Т. Очистка стічних вод після промивки елекетрофільтрів вапняних печей. //Хімічна промисловість, 1963, № 3. - С. 82-84.
6. Куренков В.Ф., Шакирова Р.Д., Мягченков В.А. Влияние поверхностно-активных веществ на флокуляцию суспензий каолина в присутствии анионных и катионных производных полиакриламида. //Журн. прикл. химии, 1991, № 10. - С. 2111-2115.
7. Взаимодействие водорастворимых полиэлектролитов с дисперсными системами. – Ташкент: ФАН, 1970. – 126 с.
8. Исмаилов Х.Р., Зайнутдинов С.А., Ахмедов К.С. Водорастворимые полиэлектролиты в гидрометаллургии. – Ташкент: ФАН, 1972. – 47 с.

9. Ривный В.С., Посторонко А.И., Чаусов Г.С. Разделение дистиллерной суспензии в присутствии добавок поверхностно-активных веществ. //Сб. „Вопросы химии и химической технологии”. – Вып. 45. – Харьков.: Высшая школа, 1976. – С. 91-93.

УДК 661.321.3

Анатолій ПОСТОРОНКО,

кандидат технічних наук, доцент,

Олександр ІВАНОВ,

студент,

Українська інженерно-педагогічна академія

ОЧИЩЕННЯ СТИЧНИХ ВОД ПІСЛЯ ПРОМИВКИ ЕЛЕКТРОФІЛЬТРІВ ВАПНЯНИХ ПЕЧЕЙ

Умовно чисті води після промивки електрофільтрів вапняних печей при випалюванні вапна підлягають скиданню в річки, але вони не завжди відповідають санітарним нормам за вмістом завислих речовин. Кількість їх коливається в межах 60–600 мг/л. Такий високий вміст завислих речовин пояснюється захопленням осаду, що скупчується на днищах електрофільтрів.

Вода в перший момент промивки має темне забарвлення, яке надають їй найдрібніші частинки сульфідів заліза, вугілля та органічні речовини, що утворюються при сублимації легких речовин палива у вапняних печах. Природне прояснення води від завислих речовин відбувається дуже повільно, навіть після відстоювання протягом п'яти – семи діб вода залишається мутною.

Седиментаційним аналізом встановлено, що основна маса завислих речовин у воді після семидобового відстоювання має розміри близько 2 – 3 мкм і не може швидко осісти без застосування коагулянтів. При вимірюванні знаку їх зарядів виявилось,

що вони мають негативні заряди. Це викликано, напевно, адсорбцією завислими частинками молекул CO_2 .

В роботі [1] проводилися досліди очищення стічних вод після промивки електрофільтрів з використанням для коагуляції завислих речовин поліакриламід та $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, але якість очистки не задовольняє виробництво.

Автори [2] описали метод одержання основного хлориду амонію, який набагато ефективніший як коагулянт ніж $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

В своїй роботі ми застосовували основний хлорид амонію та катіонні і аніонні похідні поліакриламід. В якості аніонного похідного поліакриламід застосовували кополімер акриламід з акрилатом натрію (у подальшому кополімер А) з молекулярною масою $5,4 \cdot 10^6$ і вмістом іоногенних ланок 29 мол. %, який одержували по [3]. Катіонним похідним служив кополімер акриламід з гідрохлоридом диметиламіноетилметакрилату (у подальшому кополімер К) з молекулярною масою $3,5 \cdot 10^6$ і вмістом іоногенних ланок 21,5 мол. %, який був одержаний радикальною полімеризацією за методикою [4].

В дослідах використовували основний хлорид амонію $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ замість $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ та синтетичні коагулянти: гідролізований поліакриламід, сульфо- та амінопохідні поліакриламід, кополімер А та кополімер К.

Встановлено, що при використанні одного основного хлориду амонію в кількості від 30 до 130 мг/л та після тригодинного відстоювання вміст завислих речовин становить від 38 до 12 мг/л. До відстоювання в цій воді зафіксовано 128 мг/л завислих речовин.

За якість води, яку скидають у річки, брали таку воду, в якій вміст завислих речовин складає не більше 0,25 мг/л у вузлі змішування стоків з річковою водою.

При використанні $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ очищення підвищується в 2 рази, але відстоювання не відповідає потребам виробництва ва-

пна. Значно краще скоагульовані зависі відстоюються кополімером К, сульфо- та амінопохідними поліакриламідів.

При коагуляції завислих частинок 0,02 %-ним розчином кополімеру К вода вже в перші хвилини дуже швидко відстоюється. З часом швидкість прояснення сповільнюється (рис. 1).

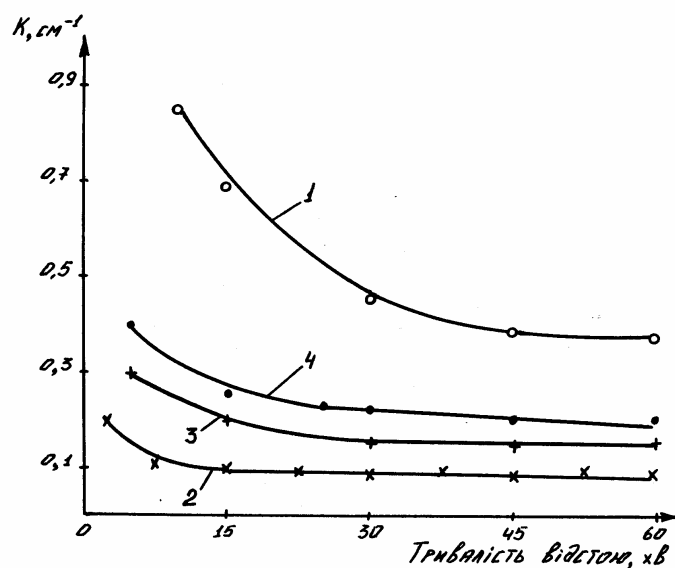


Рис. 1. Відстій завислих речовин у воді, скоагульованих 0,02 %-вим розчином полімерів (0,4 мг/л):
1 – без коагулянту; 2 – кополімер К; 3 – сульфопохідна ПАА; 4 – аміно-похідна ПАА

У водах, що містять високодисперсні частинки, для ефективного застосування дослідних кополімерів і похідних поліакриламідів необхідна попередня коагуляція неорганічними коагулянтами – основним хлоридом алюмінію. У зв'язку з тим, що гідроліз мінеральних коагулянтів, який сприяє укрупненню частинок зависей, відбувається швидко, але не раптово, дослідні полімери треба вводити в воду трохи пізніше, ніж основний хлорид алюмінію.

Нами визначено оптимальні дози і умови застосування коагулянтів разом з основним хлоридом алюмінію для очищення води від завислих речовин до санітарних норм після промивки електрофільтрів вапняновипалювальних печей. Вивчення очистки води проводились в лабораторних умовах за такою методикою. Воду з вмістом завислих речовин 60 – 600 мг/л наливали в скляні циліндри ємкістю 1000 мл, висота яких становила 450 мм, діаметр – 65 мм. Потім послідовно вводились коагулянти: спочатку $Al_2(OH)_5Cl$, а потім полімерний коагулянт. Вода з коагулянтами перемішувалась шляхом перекидання циліндрів протягом 3 хвилин з $Al_2(OH)_5Cl$ та 3 хвилин з полімерним коагулянтом.

Прояснена вода після відстоювання порівнювалась з річковою водою шляхом вимірювання коефіцієнта ослаблення світла на фотоколориметрі ФЕК–М–56. Коефіцієнт ослаблення світла річкової води в літній період становить $0,05 - 0,09 \text{ см}^{-1}$, у весняний – $0,3 \text{ см}^{-1}$.

Для дослідів використовували 0,01; 0,02; 0,05 та 0,1 % розчини полімерних коагулянтів та 10-32 мг/л основного хлориду алюмінію. Попередніми дослідженнями встановлена необхідна доза полімерів та $Al_2(OH)_5Cl$, яка складає 5-12 % та 0,05-2,0 % відповідно по відношенню до загальної кількості завислих речовин.

З підвищенням вмісту завислих речовин знижується питома доза синтетичних коагулянтів. При спільній коагуляції полімерних коагулянтів і мінеральних коагулянтів кількість $Al_2(OH)_5Cl$ впливає на ефект коагуляції. З рис. 2 видно, що при одному і тому ж вмісті синтетичних коагулянтів із збільшенням кількості основного хлориду алюмінію різко поліпшується прояснення води, а при одному й тому ж вмісті $Al_2(OH)_5Cl$ збільшення кількості полімерних коагулянтів не поліпшує очистку води (рис. 3).

Встановлено, що оптимальною дозою коагулянтів для коагуляції середнього вмісту завислих речовин 300 г/л є 12 мг

$\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ і 0,02 % кополімеру К на 1 л води, очищуваної до $K = 0,25 \text{ см}^{-1}$ за 30 хвилин.

При цьому лінійна швидкість відстоювання суспензії становить 0,48 м/год.

Для очистки стоків до вмісту завислих речовин по контрольній воді до $K = 0,02 \div 0,06 \text{ см}^{-1}$ витрата $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ збільшується, але і відстій скоагульованих завислих речовин відбувається з лінійною швидкістю 0,26 м/год.

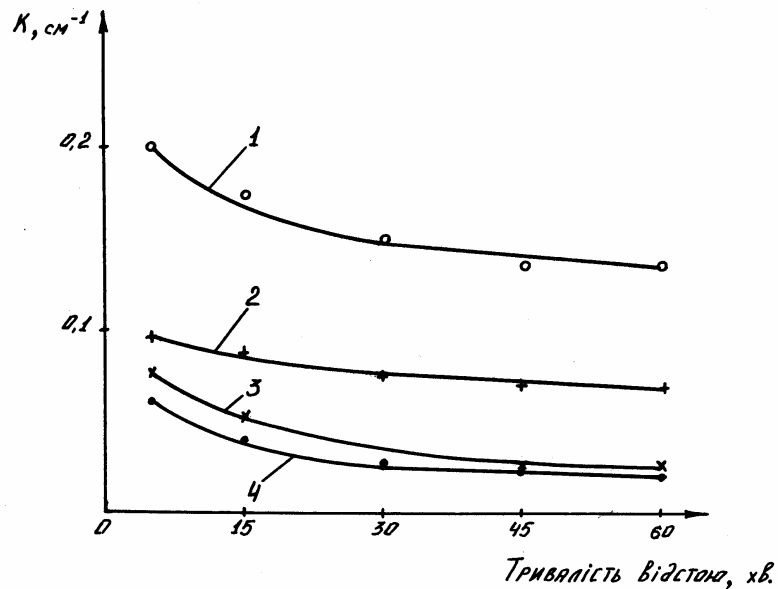


Рис. 2. Залежність ослаблення світла від кількості $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ і часу відстою при витраті кополімеру К 0,4 мг/л:
1 – без коагулянту; 2 – 10 мг/л $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$;
3 – 20 мг/л; 4 – 30 мг/л

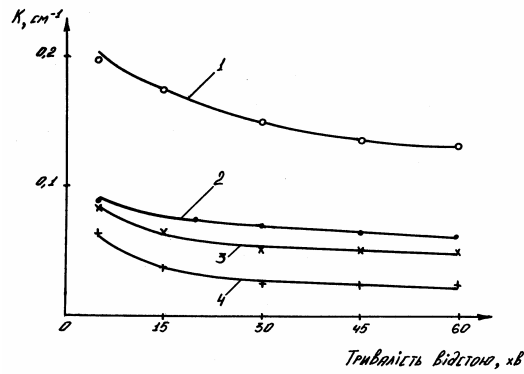


Рис. 3. Залежність ослаблення світла від кількості 0,02%-ного кополімеру К і часу відстою при витраті $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$ 30 г/л:
1 – без коагулянту; 2 – 0,1 мг/л; 3 – 0,2 мг/л; 4 – 0,3 мг

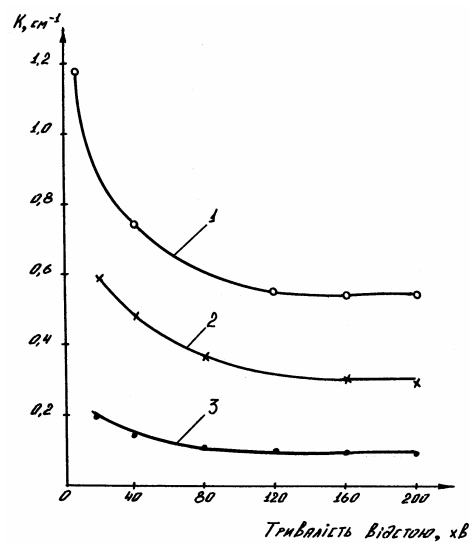


Рис. 4. Відстій завислих речовин у воді:
1 – без коагулянту; 2 – скоагульованих $\text{Al}_2(\text{OH})_5\text{Cl}$;
3 - скоагульованих $\text{Al}_2(\text{OH})_5$ (0,3 мг/л) і кополімером К.

При очистці води, яка містить більше 400 мг/л завислих речовин, встановлена експериментально оптимальна витрата коагулянтів виявилось достатньою. Пояснити це можна тим, що збільшення концентрації твердої фази у воді відбувається за рахунок крупніших частинок, які швидко осідають і не потребують коагуляційних впливів. Тонка каламуть хоч і збільшується, додаткової витрати коагулянту на неї не потрібно, що підтверджує зменшення питомої витрати коагулянту із збільшенням завислих речовин.

Одержані результати, зокрема представлені на рис. 4, підтверджують доцільність очищення стічної води від завислих речовин за допомогою спільно застосовуваних полімерних і мінеральних коагулянтів.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Савицкая М.Н. Получение полиэлектролитов на основе производных метакриловой и акриловой кислот // Журнал прикл. химии, 1959, 32(8), С. 1797-1802.
2. Beduneau H. // Revue des Produits chimiques, 1958, 61, С. 1253-54.
3. Вейцер Ю.И., Паскуцкая Л.Н. // Академия коммунального хозяйства им. Памфилова. Сб. научн. работ. Водоснабжение. - М.: 1960, 164-168.

Тетяна Шендрік,
доктор хімічних наук, професор,
Валентина Симонова,
кандидат хімічних наук,
Василь Тамко,
кандидат хімічних наук,
Володимир Кучеренко,
доктор хімічних наук
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М.Литвиненка АН України

СУЧАСНІ ПІДХОДИ ДО ВИКОРИСТАННЯ НИЗЬКОСОРТНИХ ТВЕРДИХ ПАЛИВ ТА ВУГЛЕЦЬВМІСНИХ ВІДХОДІВ

У світі нагромаджено значні обсяги відходів, зокрема, вуглецьвмісних (відпрацьовані шини, відходи біомаси, шлами вуглезбагачення, відходи КХЗ і т.п.). У зв'язку з цим все гостріше постає проблема їх утилізації або знешкодження. Навіть «інертні» відходи як відходи вуглезбагачувального комплексу під впливом опадів, дії кисню повітря, а також при каталітичному впливі металів змінної валентності, що в них містяться, виділяють у навколишню гідросферу комплекс органічних сполук: фенол, бензпірен, аміни та низку інших екотоксикантів (спирти, кислоти, аміді, піридини, сірковмісні сполуки та ін.) [1].

З іншого боку, стрімко зростають світові ціни на вуглецьвмісні корисні копалини: нафту, газ, вугілля, у зв'язку з чим повсюдно здійснюються спроби хоча б часткової їх заміни у виробництві теплової та електричної енергії, палива для автомобільного транспорту, адсорбентів та інших продуктів на дешеву вторинну вуглецеву сировину [2, 3].

Одним з напрямків утилізації вуглецьвмісних відходів (ВВВ) та низькосортних твердих палив є їх використання у якості сировини для виробництва адсорбентів. Кожного року

з'являється велика кількість патентів та наукових публікацій, присвячених цій проблемі. Для одержання активованого вугілля запропоновано використовувати відпрацьовані шини, лігнін, лузгу насіння, горіхову шкаралупу, кісточку плодів культур, очерет, соломку, гній, нафтові залишки, кам'яновугільну смолу, залишкове вугілля після вилучення гуматів, відходи коксохімічних заводів та ін. [4-12].

З відходів біомаси можна одержати адсорбенти, які за своїми характеристиками близькі до промислових адсорбентів марки БАВ [13]. Такі види відходів як лігнін та нафтовідходи також можна використовувати для одержання адсорбентів [14]. Однак активоване вугілля (АВ), одержане з лігніну, має низьку міцність та сильно стирається [15], а адсорбенти з нафтовідходів можуть бути одержані з невисоким виходом [16]. Сумісна активація лігніну зі змивними нафтовими відходами (ЗНВ) дозволяє підвищити міцність одержаних адсорбентів. Також відмічено, що компоненти нафтовідходів у сумішах з твердими ВВВ можуть відігравати роль пороутворювачів у процесі одержання високопоруватих матеріалів [17]. Спільна термічна переробка та комбінування різних видів вихідної сировини для виробництва адсорбентів дозволяє не тільки утилізувати відходи, а й покращити технологічні показники процесу (вихід, час, температура), а також якість отриманого продукту за міцністю, питомою поверхнею, розмірами пор, селективністю тощо [16, 18].

Однак у процесі карбонізації та активації вуглецевмісних матеріалів утворюються також рідкі продукти та значні об'єми газоподібних компонентів, котрі, як правило, не є цільовими продуктами та є джерелом нових відходів. У зв'язку з цим постає необхідність вивчення складу цих побічних продуктів з метою залучення їх як у енергетичний цикл процесу одержання адсорбентів, так і для одержання широкого спектру продуктів технічного призначення.

Один з підходів до утилізації твердих та рідких ВВВ — комплексна термохімічна переробка сумішей ВВВ та вихідного вугілля у вуглецеві адсорбенти, рідке паливо та енергетичний газ.

Мета роботи — дослідити можливості одержання з бурого вугілля та його суміші з рідкими ВВВ у присутності реагентів-

модифікаторів активованого вугілля з високим виходом, міцнісними та адсорбційними характеристиками, а також вивчити склад та можливості використання побічних рідких та газоподібних продуктів карбонізації та активації.

У роботі використано буре вугілля (БВ) Олександрійського родовища з характеристикою, (%): W^a 12,4; A^d 11,7; V^{daf} 57,6; елементний склад органічної маси (% daf): С 70,4; Н 6,0; N 2,0; S 3,8; О 17,8. У якості рідких ВВВ використовували змивні нафтові відходи Новозолотарівської промивно-пропарної станції (ЗНВ_{НЗ}), мариупольського та одеського портів (ЗНВ_М) і (ЗНВ_О) відповідно, а також смолу коксування Авдіївського коксохімічного заводу (С_{АКХЗ}), характеристику яких подано у табл.1.

Таблиця 1. Фракційний склад досліджених рідких вуглецевмісних відходів, (%)

ВВВ	Температура википання фракцій, °С				
	<200	200-250 200-230*	250-300 235-300*	300-360	>300 >360*
ЗНВ _М	2	17	20		61
ЗНВ _О			8		92
С _{АКХЗ}	2	10	13	16	59

*Температура википання фракцій із смоли С_{АКХЗ}

Суміші БВ з ЗНВ (БВ–ЗНВ) одержували механічним змішуванням при кімнатній температурі протягом 5 хвилин без наступного формування. Зразки висушували до повітряно-сухого стану.

Карбонізацію БВ та його сумішей з ВВВ проводили у автоклаві об'ємом 1 л зі швидкістю нагріву до заданої температури 10 ± 1 град/хв. Паро-газова суміш відводилася з реактора через систему холодильників; рідкі продукти збиралися у колбу-приймач, газоподібні – у газометр. Склад газової фази визначали на хроматографі ЛХМ-80. Вихід карбонізату розраховували на вихідну повітряно-суху суміш (похибка визначення виходу – 5% відн.).

АВ з суміші БВ–ЗНВНЗ одержували у об'єднаному процесі піролізу та парогазової активації у реакторі об'ємом 50 см³, зі швидкістю нагрівання 50 град/хв. до температури активації. Наважка зразка складала 5 г, подавання пари здійснювали при досягненні у реакторі температури 200 °С. Визначали вихід активованого вугілля у розрахунку на вихідну повітряно-суху суміш (похибка визначення виходу – 5% від.).

Активацию зразків БВ, імпрегнованого лугами, проводили у вертикальному трубчастому реакторі об'ємом 160 см³ у атмосфері аргону зі швидкістю нагріву (4±0,4 град/хв.). Наважка зразка складала 40 г. Одержаний АВ охолоджували у потоці аргону до кімнатної температури, відмивали від луку водою, потім 0,1 М розчином HCl до негативної реакції на іони хлору (за AgNO₃) у фільтраті та висушували при (105±5) °С до постійної ваги. Вихід (Y, %) визначали у розрахунку на суху масу вугілля. Похибка визначення виходу складала 1%.

Величину питомої поверхні (S_{ВЕТ}, м²/г) оцінювали методом низькотемпературної десорбції аргону [14]. Похибка визначення S_{ВЕТ} складала 7 % від.

Величини адсорбційної активності за метиленовим блакитним (МБ) та йодом визначали за ГОСТ 4453-74 і ГОСТ 6217-74 відповідно.

Термогравіметричні дослідження виконано на дериватографі Q – 1500 Д системи Паулік-Паулік-Ердеї з лінійним підйомом температури від 20 °С до 950 °С, швидкість нагрівання – 10 °С /хв.

Інфрачервоні спектри вугілля було отримано на спектрометрі “Bio-Red” в області поглинання 4000-400 см⁻¹ з використанням техніки дифузійного відбиття (DRIFT). Зразки готували у вигляді 5%-них сумішей із бромідом калію з наступним таблетуванням.

Нова технологічна схема, що розробляється, включає підготовчу стадію – хімічне модифікування вугілля або ВВВ неорганічними реагентами різних класів і дві основні стадії – співкаרבонізацію (400-800 °С) і активацію водяною парою (700-950 °С).

Модифікування бурого вугілля і його сумішей з нафтовідходами та різними неорганічними речовинами дозволяє вплива-

ти на термохімічні процеси, що протікають при співкарбонізації сумішей, що врешті збільшує вихід АВ, його міцність, питому поверхню й адсорбційну активність.

Обробка сумішей вугілля з ВВВ кислотами, лугами і реагентами-окисниками названа нами кислотною, лужною й окисною модифікацією, а їхній позитивний вплив на термоліз сумішей ВВВ визначено, відповідно, термінами «кислотне, лужне й окисне промотування співкарбонізації».

Окисне промотування. Серед вивчених реагентів-окисників нітрат амонію виявився найефективнішим у плані підвищення виходу АВ. Було встановлено, що при одностадійній активації водяною парою (800 °С, 15 хв.) суміші БВ–ЗНВ_{НЗ} добавка усього лише 0,1 ммоль/г (або 0,8%) цього реагенту більш ніж у два рази збільшує вихід АВ (з 11,4 до 25,5%) при збереженні величини питомої поверхні. Адсорбційна активність за йодом в АВ досягає величини $A_{\text{и}} = 740 - 810$ мг/м.

За даними ДТА, при неізотермічному (10 град/хв.) нагріванні суміші БВ–ЗНВ_{НЗ} у присутності нітрату амонію виникає додатковий максимум швидкості розкладу при 195 °С, зумовлений винятково розпадом нітрату амонію в інтервалі від 170 до 235 °С. У той же час, вихід співкарбонізату при вищих температурах в області основного термічного розкладання (ОТР-області), що обіймає інтервал температур від 235 до 450 °С в присутності NH₄NO₃ істотно вищий (рис. 1, лінія 1).

Очевидно, продукти реакції, що утворюються при розкладі нітрату амонію в інтервалі 170 – 235 °С, взаємодіють зі структурними фрагментами вугілля і нафтовідходу з утворенням твердих вуглецьвмісних продуктів, у тому числі і радикальної природи [13]. Їхня наступна конденсація приводить до додаткового виходу співкарбонізату, причому цей вихід лінійно збільшується з ростом вмісту NH₄NO₃ (рис. 1, лінія 1). Для тієї ж серії зразків середня швидкість розкладання в ОТР-області знижується (рис. 1, лінія 2). Ефективність промотувальної дії NH₄NO₃, оцінена як додатковий приріст виходу співкарбонізату у розрахунку на одиницю маси реагенту, змінюється екстремально з ростом вмісту окисника (рис. 2). Максимальна ефективність відповідає вмістові [NH₄NO₃] = 0,1 ммоль/г (8 мг/г).

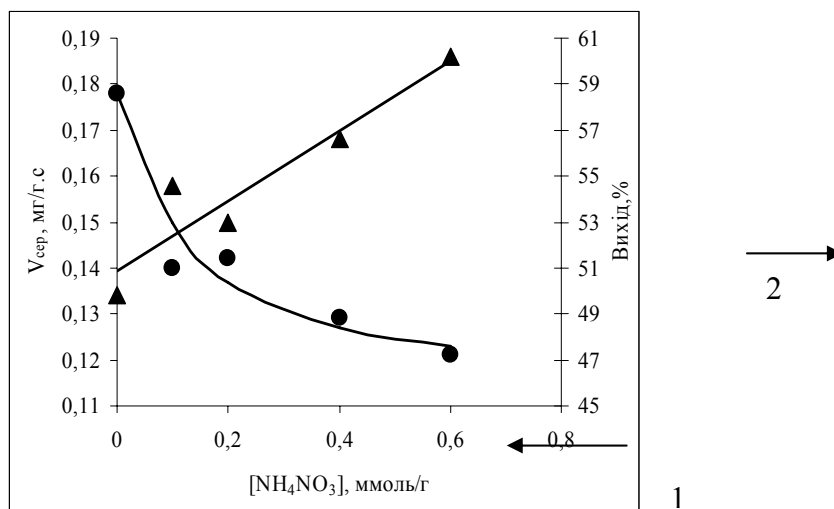


Рис. 1. Залежність швидкості термодеструкції (1) і виходу карбоніату (2) при термолізі суміші БВ - ЗНВ_{НЗ} - NH₄NO₃ від вмісту нітрату амонію

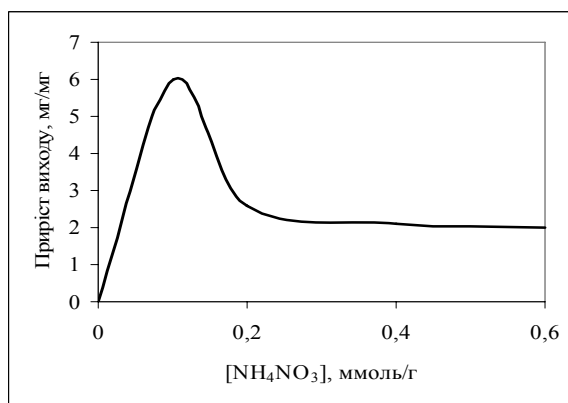


Рис.2. Залежність ефективності впливу нітрату амонію на вихід співкарбоніату в області ОТР із суміші БВ-ЗНВ_{НЗ}-NH₄NO₃ від вмісту нітрату амонію

Таким чином, окисне промотування спільної термохімічної конверсії сумішей УСО в адсорбенти сприяє підвищенню виходу кінцевого продукту за рахунок повнішого залучення компонентів рідких ВВВ у формування каркасу адсорбенту. При цьому досягається вищий ступінь утилізації вуглецьвмісних відходів при високій сорбційній активності АВ.

Лужне промотування. Було вивчено термоліз бурого вугілля, імпрегнованого гідроксидами лужних металів різної концентрації. Найбільш ефективним модифікатором у плані підвищення питомої поверхні АВ і їхніх адсорбційних властивостей виявився гідроксид калію.

Величини площі питомої поверхні зразків АВ, отриманих термолізом системи БВ-КОН при варіюванні температури активації приведено в табл.2.

З ростом температури активації величина питомої поверхні збільшується як для вихідного вугілля, так і для його суміші з лугом. Але величини $S_{\text{ВЕТ}}$ продукту термолізу бурого вугілля при всіх температурах активації істотно нижча, ніж для вугілля, яке термолізовано з лугом. Найбільш помітна ця різниця при 800 °С: для вихідного вугілля значення $S_{\text{ВЕТ}}$ складає 190 м²/г, а в присутності КОН поверхня стає більш ніж 600 м²/г.

Таблиця 2. Залежність площі питомої поверхні зразків АВ від температури активації ($\tau_a=1$ год).

$t_a, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$		
	$R_{\text{КОН}}=0 \text{ г/г}$	$R_{\text{КОН}}=1 \text{ г/г}$	$R_{\text{КОН}}=2 \text{ г/г}$
550	27	70	10
600	19	160	130
650	110	320	270
700	190	390	340
750	230	450	470
800	190	630	650

Встановлено, що активація протягом однієї години приводить до розвитку досить високої поверхні – 570, 720 м²/г відповідно (табл. 2).

Дослідження залежності виходу АВ і його питомої поверхні від часу активації БВ, модифікованого розчином КОН при температурах 700, 800 °С показало, що оптимальними умовами активації є: температура активації – 800 °С, час активації – 1 година, $R_{\text{КОН}} = 2$ г/г (табл. 3). У цих умовах досягається максимальна питома поверхня при досить високому виході адсорбенту (42,6%).

Залежності адсорбційних характеристик за метиленовим блакитним і йодом від температури термолізу наведено на рис.3. Видно, що значення $A_{\text{МГ}}$ від 400 °С до 650 °С в межах похибок майже постійні (40-50 мг/г). Ріст значень $A_{\text{МГ}}$ починається від 700 °С ($A_{\text{МГ}}=60$ мг/г) і досягає найвищого значення при 800 °С ($A_{\text{МГ}}=200$ мг/г). Для адсорбційної ємності за йодом спостерігається аналогічна залежність від температури — в інтервалі 400-650 °С значення A_{I_2} коливаються в межах 360-440 мг/г, потім збільшуються до $A_{\text{I}_2}=580$ мг/м (700 °С), а далі до 1060 мг/г (800 °С).

Отримані величини адсорбційної ємності за метиленовим блакитним перевищують показники для деревного порошкоподібного активованого вугілля (ОВ). Згідно з ГОСТ 4453-74, це вугілля використовують для очищення харчових, фармацевтичних і інших продуктів, а також різноманітних розчинів. Його характеристики: $A_{\text{МГ}}=225$ мг/г для марки ОВ-А й $A_{\text{МГ}} = 210$ мг/г для марки ОВ-Б. Вугілля активоване деревне дроблене, котре також було обрано для порівняння, має адсорбційну ємність за йодом 600-700 мг/г (марки БАВ-А, БАВ-МФ) і використовується в харчовій промисловості і для адсорбції з водних середовищ у фільтрувальних установках.

Таблиця 3. Виходи і величини питомої поверхні АВ, отриманого при температурах активації 700 і 800 °С і $R_{\text{КОН}} = 0-2$ г/г.

τ_a , год	$R_{\text{КОН}}$, г/г	700 °С		800 °С	
		Y, %	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	Y, %	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г
0	0	48,5	190	50,2	190
1		47,9	160	43,6	180
3		46,6	84	44,3	150
5		44,2	80	42,2	230

τ_a , год	$R_{\text{кон}}$, г/г	700 °С		800 °С	
		Y, %	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г	Y, %	$S_{\text{БЕТ}}$, м ² /г
0	1	52	390	48,9	630
1		46,5	350	37,7	570
3		38,1	420	44,2	530
5		38,8	420	42,3	470
0	2	39,9	340	34,5	650
1		42,6	540	32,2	720
3		35,7	650	20,1	770
5		31,9	620	24,3	760

Зіставлення температурних залежностей $S_{\text{БЕТ}}$ від τ_a з даними дериватографії показують, що: 1) за розвиток поверхні відповідають термохімічні процеси, які відбуваються при температурах > 500 °С; 2) термоініційовані реакції при температурах < 500 °С не приводять до формування поруватої системи, хоча змінюють структуру вугілля; 3) структурна ґратка АВ складається з поліаренів, у ній відсутні аліфатичні CH_3 - і CH_2 -фрагменти.

Кислотне промотування. Було виявлено, що сірчано-кислотна обробка бурого вугілля істотно поліпшує конверсію його сумішей з рідкими ЗНВ — змивними нафтовими відходами ЗНВ_M і ЗНВ_O , смолами коксування $\text{C}_{\text{АКХЗ}}$ у карбонізати і далі в адсорбенти. З БВ і ЗНВ отримано кислотно-модифіковані зразки, позначені як БУ_M і ЗНВ_M відповідно. Для модифікації використано водні розчини (≤ 10 %) сірчаної кислоти.

Кислотне промотування сприяє збільшенню виходу карбонізаторів (табл. 4), причому ефект залежить від масового співвідношення твердих і рідких компонентів у суміші. Карбонізати характеризуються низькою питомою поверхнею (табл. 5). Максимальна величина $S_{\text{БЕТ}} = 94$ м²/г спостерігається у карбонізату з БВ; кислотна модифікація знижує величину поверхні до $S_{\text{БЕТ}} = 40$ м²/г, тобто кислотна обробка сприяє одержанню карбонізаторів із щільнішою текстурою і меншою величиною питомої поверхні. Адсорбційна активність карбонізаторів за метиленовим

блакитним і йодом низька (табл. 5), що характерно для твердих продуктів термолізу у відсутності активаторів.

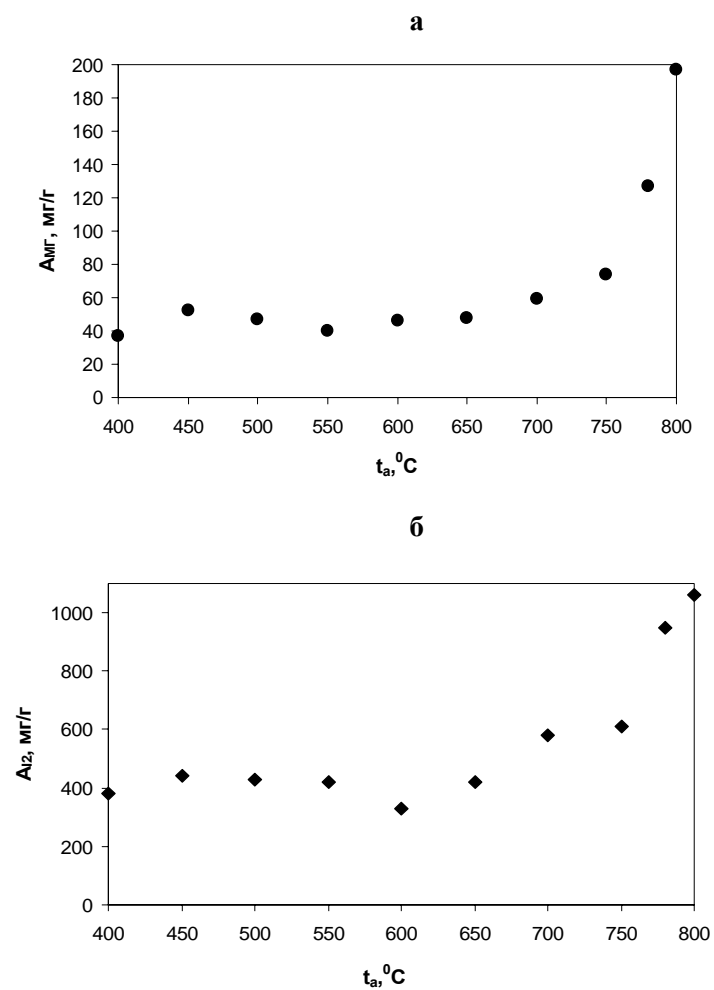


Рис. 3. Залежність адсорбційної ємності за метиленовим блакитним (а) і йодом (б) від температури ізотермічної витримки для зразків АВ, отриманих у присутності КОН (1 год, РКОН=1 г/г).

Таблиця 4. Вихід продуктів термолізу (800 °С, 0,5 год) бурого вугілля, рідких вуглецьвмісних відходів і їхніх сумішей.

Вихідні зразки	Вміст у суміші		Вихід продуктів, %		
	БУ	ВВВ	Тверді	Рідкі	Гази
БВ	100		51	10	39
БВ _М	100		58	12	30
ЗНВ _М	100		2	79	12
ЗНВ _О	100		4	74	22
БВ-ЗНВ _М	75	25	45	25	30
	66	34	42	30	28
	55	45	36	38	26
	45	55	30	46	24
БВ-ЗНВ _О	66	34	45	25	30
БВ _М -ЗНВ _О	66	34	51	23	26
БВ-С _{АКХЗ}	66	34	57	22	21
БВ _М -С _{АКХЗ}	75	25	65	16	19
	66	34	64	19	17
	60	40	60	21	19
БВ _М -ЗНВ _М -С _{АКХЗ}	46	20+34	40	45	15

Таблиця 5. Властивості карбонізаців, отриманих із сумішей бурого вугілля з вуглецьвмісними відходами.

Умови карбонізації – 800 °С, 30 хв.

Вихідні зразки	Зольність, %	S _{ВЕТ} , м ² /г	A _{МГ} , мг/г	A _{I2} , мг/г	σ _п , мг
БВ	22	94	53	460	23
БВ-ЗНВ _М	17	12	35	130	26
БВ-ЗНВ _О	15	20	21	90	32
БВ-С _{АКХЗ}	13	2	34	20	59
БВ _М	8	40	7	-	31
БВ _М -С _{АКХЗ}	5	10	79	-	140

Кислотна модифікація позитивно впливає на механічні властивості карбоніатів. У твердих продуктів карбонізації БВ трохи підвищується твердість на стирання за Гінзбургом σ_n (з 23 до 31,3 мг). Найбільш істотно кислотна обробка БВ впливає на властивості карбоніату із суміші БВ-С_{АКХЗ}: твердість на стирання зростає майже в 2,5 рази і сягає значної величини (140 мг).

Характеристики адсорбентів, які одержано активацією водною парою з карбоніатів БВ і його сумішей з ЗНВ з використанням кислотного промотування, представлено в табл.6.

Видно, що кислотне промотування сприяє значному розвиткові поверхні АВ. Вплив кислотної обробки на адсорбційні характеристики отриманих адсорбентів більш вибіркоче. Для деяких сумішей (БВ-ЗНВ) ефект майже не спостерігається, для інших систем, наприклад БВ-С_{АКХЗ}, ефект є значним (табл.6). Суміші, що містять смола АКХЗ, сильніше відгукуються на кислотну модифікацію (табл.6). Кращі результати досягаються при спільній переробці С_{АКХЗ} і БВ, модифікованого сірчаною кислотою.

Таким чином, сірчано-кислотне промотування дає три основні позитивних ефекти:

- 1) сприяє підвищенню виходів карбоніатів і активованного вугілля,
- 2) підвищує міцність і поліпшує адсорбційні характеристики АВ,
- 3) знижує зольність твердих продуктів карбонізації й активації.

У рамках комплексної термохімічної переробки сумішей ВВВ і викопного вугілля у вуглецеві адсорбенти, рідке паливо й енергетичний газ одним з основних продуктів співкарбонізації сумішей БВ-ВВВ є: твердий вуглецевий залишок — карбоніат

(40-60%), що використовується як сировина для одержання вуглецевих адсорбентів методом парогазової активації.

Таблиця 6. Властивості АУ, отриманих при паровій активації карбонізаторів на основі бурого вугілля і його сумішей з УСО.

Умови карбонізації – 800 °С, 30 хв

Вихідні зразки	Умови активації		Ступінь обгару, %	Вихід АВ, % на вих. суміш	A ^c , %	S _{ВЕТ} , м ² /г	A _{МГ} , мг/г	A _й , мг/г	A _Ф , мг/г	σ _п , мг
	t _а , °С	τ _а , хв.								
БУ	850	30	48	26	43	190	70	670	91	-
БУ	850	60	68	16	69	380	115	710	-	17
БУ-СНО _М	900	30	48	22	33	400	179	-	-	23
БУ-СНО _О	900	30	40	28	24	220	116	240	91	25
БУ-С _{АКХЗ}	900	30	50	21	26	200	106	300	98	42
БУ _М	850	30	30	41	19	210	72	460	90	30
БУ _М	900	30	57	25	11	450	172	-	100	25
БУ _М -С _{АКХЗ}	900	60	40	34	9	290	140	480	-	70
БУ _М -С _{АКХЗ}	950	60	55	29	11	540	296	640	96	60
БУ _М -С _{АКХЗ}	950	90	65	22	15	550	350	780	93	76
БУ _М -СНО _О	900	30	35	33	11	215	90	-	61	40
БУ _М -СНО _О	950	60	55	22	16	450	116	-	-	37

Крім того, при карбонізації утворюються горючі рідкі продукти (40-60%) і гази термолізу (20-40%). Рідкі продукти є сумішшю нафтенів, алканів, алкенів, аренів і їхніх похідних наступного фракційного складу: 17-25% (що википають в інтерва-

лі температур 40-200 °С), 18-25% (200-250 °С), 25-30% (250-300 °С), 20-40% (>300 °С). Виділені фракції рідких продуктів співкарбонізації можуть бути компонентами моторних і котельних палив. Гази термолізу, в основному, представлені алканами, алкенами і двооксидом вуглецю і мають вищу теплоту згоряння 35-41 МДж/м³.

Продуктами парогазової активації співкарбонізату є вуглецевий адсорбент і газ. У залежності від складу суміші вугілля й ЗНВ, а також умов активації характеристики адсорбентів варіюються в наступних межах: величина питомої поверхні 300-1000 м²/г, механічна міцність на роздавлювання $\sigma_p=58-85$ кг/см² і стирання $\sigma_i=60-76$ мг, адсорбційні ємності за метиленовим блакитним – до 350 мг/г, йодом – до 1000 мг/г і за фенолом – до 100 мг/г.

Гази активації, в основному, представлені СО і Н₂, вища теплота згоряння яких складає 12-14 МДж/м³. У розроблювальній технологічній схемі газів активації і газів термолізу поєднуються в єдиний продукт — енергетичний газ (15-20 МДж/м³) із середнім виходом приблизно 1000 м³ на 1 т вихідної суміші вугілля й ЗНВ.

Висновки

1. При одностадійній активації водяною парою суміші БВ–ЗНВ_{НЗ} добавка 0,8% нітрату амонію більш ніж у два рази збільшує вихід АВ (з 11,4 до 25,5%) при збереженні величини питомої поверхні.

2. Лужна модифікація бурого вугілля дозволяє одержати зразки АВ, які за своїми адсорбційними характеристиками перевищують показники промислових адсорбентів різного призначення.

3. При варіюванні складу суміші, умов кислотного промотування і парової активації отримано високоякісні поруваті матеріали з низькосортного бурого вугілля у суміші з продуктами коксохімії. Такі матеріали мають високу міцність на стирання,

досить високу величину питомої поверхні ($S_{\text{вст}} \geq 500 \text{ м}^2/\text{г}$), велику адсорбційну активність за йодом і фенолом, а також дуже високу освітлювальну здатність ($A_{\text{мг}} = 350 \text{ мг/г}$).

4. У результаті комплексного використання продуктів карбонізації й активації сумішей вугілля й ЗНВ з 1 т вихідної сировини може бути отримано 200-300 кг адсорбентів, 200-400 кг компонентів моторного і котельного палива і приблизно 1000 м³ енергетичного газу.

ЛІТЕРАТУРА:

1. Бачурин Б.А. Органо-минеральные комплексы в отходах горнодобывающих предприятий // Сб. матер. 2 Росс. совещ. по органической минералогии, Петрозаводск (Россия). – 13-17 июля 2005. – Петрозаводск, 2005. – С.237-239.

2. Гелетуха Г.Г., Железная Т.А., Тишаев С.Б. и др. Развитие биоэнергетических технологий в Украине // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 2002. – №3. – С.3-11.

3. Бельков В.М. Методы, технологии и концепция утилизации углеродсодержащих промышленных и твердых бытовых отходов // Химическая промышленность. – 2000 – №11. – С.8–25.

4. Ставицкая С.С., Ларина А.А., Тарковская И.А. Пористая структура и химическая природа поверхности углеродных сорбентов на основе каменных углей разной стадии метаморфизма // Химия тверд. топлива. – 1990. – №5. – С.111–115.

5. Патент 64185 А Україна, МПК⁷ С 01 В 31/08. Спосіб одержання активованого вугілля / П.Є.Туринський, В.О.Чорний, В.І.Шульга (UA). – №2003032153; Заяв. 25.04.2003; Опубл. 16.02.2004 // Промислова власність. – 2004. – №2. – С.4.83–4.84.

6. Патент 2222377 Росія, МПК⁷ В 01 J 20/20. Способ получения сорбента / Г.Д.Елистратов, М.И.Волганова, Н.В.Мальгин (RU). – Заяв. 13.07.2001; Опубл. 15.11.2001; Приоритет 10.08.2000, № 41/15 (RU) // Изобретения, полезные модели. – 2004. – №3. – С.629.

7. Патент 260 Україна, МКИ⁵ В 01 J 20/20. Спосіб одержання сорбенту / С.Л.Медведев, В.А.Трихліб, О.М.Лукачина (SU) – №92320036; Заяв. 26.12.91; Опубл. 15.01.1993 // Промислова власність. – 1993. – №1. – С.49.

8. Патент 2036140 Росія, МПК⁶ С 01 В 31/08. Способ получения активного угля / П.А.Зеленовский, О.К.Семенов, Ю.А.Авдонин (RU). – № 5041430/26; Заяв. 24.03.92; Опубл. 27.05.95, Бюл. №15. – 4 с.

9. Поконова Ю.В., Грабовський А.И. Использование нефтяных остатков для получения адсорбентов. // Журнал прикл. химии. – 1993. – Т.66, вып.8. – С.1853–1857.
10. Rodrigues-Reniso F., Molina S. M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview // Carbon. – 1992. – Vol.30, №7. – P.1111-1118.
11. Патент 69307 А Україна, МПК⁷ С 01 В 31/08. Спосіб одержання сорбенту / О.О.Боброва, О.О.Садлаєв, В.О.Виноградов (UA) – №20031212381; Заяв. 25.12.2003; Опубл. 16.08.2004 // Промислова власність. – 2004. – №8. – С.4.115.
12. Патент 23925 Україна, МПК⁶ В 01 J 20/30. Спосіб одержання гідрофобного адсорбенту / І.Б.Зубкова, Л.Г.Шараніна (UA). – №94117613; Заяв. 18.11.94; Опубл. 31.08.98 // Промислова власність. – 1998. – №4. – С.3.1.84.
13. Карасева М.С., Маликов И.Н., Носкова Ю.А. и др. Дробленные сорбенты из отходов деревопереработки // Химия твердого топлива. – 2006. – №5. – С.50-60.
14. Поконова Ю.В. Углеродные адсорбенты из бурогоугольной смолы с добавками ископаемых углей // Химия твердого топлива. – 2000. – №1. – С.15-19.
15. Беляев Е.Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях // Химия растительного сырья. – 2000. – №2. – С.5-15.
16. Шендрик Т.Г., Пашенко Л.В., Симонова В.В. и др. Адсорбенты из лигнина и смывочных нефтяных отходов // Химия твердого топлива. – 2007. – №2. – С.58.
17. Поконова Ю.В. Получение углеродных адсорбентов из бурогоугольной смолы с добавками асфальтеновых концентратов // Химия твердого топлива. – 2003. – №4. – С.66-71.
18. Хохлова Г.П., Шишлянникова Н.Ю., Патраков Ю.Ф. Возможности получения углеродных сорбентов на основе композиции древесных отходов и смолообразных продуктов углеродной переработки // Химия в интересах устойчивого развития. – 2005. – №13. – С.103-110.

УДК 622.550.41

Василь Тамко,

*кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник,
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М.Литвиненка НАН України*

Володимир Білецький,

*доктор технічних наук, професор
Донецький національний технічний університет*

Тетяна Шендрік,

*доктор хімічних наук, професор,
Інститут фізико-органічної хімії і вуглехімії
ім. Л.М. Литвиненка НАН України*

Ігор Швець,

*кандидат хімічних наук, доцент
Донецький національний технічний університет*

Олександр Красілов,

*магістрант,
Донецький національний технічний університет*

ВПЛИВ МЕХАНІЧНОГО ПОДРІБНЕННЯ БУРОГО ВУГІЛЛЯ ОЛЕКСАНДРІЙСЬКОГО РОДОВИЩА НА ЙОГО ПРОЛІЗ

Залучення до переробки вугілля з отриманням хімічних речовин, моторного та котельного палива, енергетичного та синтетичного газу, бездимного твердого палива, сорбентів, є важливою і актуальною проблемою. Для переробки вугілля використовують різні способи і прийоми, такі як: екстракція, піроліз, газифікація, гідрогенізація та ін. Механічна обробка вугілля може суттєво впливати на його переробку. Зокрема, механічна дія на вугілля змінює дисперсний склад отриманих порошків вугілля [1], зовнішню питому поверхню і механічну міцність [2]. В роботах [3, 4] з допомогою рентгеноструктурного аналізу показано, що диспергування вугілля приводить до порушення надмолекулярної структури, що проявляється у зменшенні ступеня упорядкування структури. При цьому знижується щільність

упаковки, зменшується частка вуглецю, упорядкованого в пакети, змінюються рентгеноструктурні параметри: збільшується міжшарова відстань, зменшується число шарів у пакеті, розмір шару і число ароматичних кілець у шарі. У роботах [5, 6] показано, що при подрібненні вугілля змінюються концентрація парамагнітних центрів (ПМЦ) і форма сигналу ЕПР. Дослідження механоподрібненого вугілля з допомогою ЕПР і ІЧ-спектроскопії підтверджують радикальний характер перетворень в органічній складовій вугілля, як результат його механічної обробки. У роботі [1] показано, що при механодиспергуванні вугілля змінюється також його функційний склад. Збільшується число фенольних гідроксилів, розриваються слабкі вуглець-кисневі, а також вуглець-вуглецеві зв'язки в аліфатичних структурах. При цьому в газову фазу виділяються продукти деструкції: CO_2 , CO , H_2 , CH_4 .

Таким чином, механічна дія на вугілля повинна впливати і на його переробку в ті чи інші продукти. У роботах [7, 8] показано вплив вібраційного диспергування вугілля на процес його екстракції. Показано, що частка речовин, які екстрагуються із подрібненого вугілля, значно більша ніж із природного вугілля. При цьому змінюється також і якісний склад речовин. В роботах [1, 9] показана позитивна дія механічного диспергування бурого вугілля на вихід гумінових кислот. Показано, що із подрібненої вуглецево-лужної суміші на основі бурого вугілля Олександрійського родовища вихід гумінових кислот збільшується із 62,2 до 85,3%. Механічну обробку вугілля можна також використовувати як підготовчий етап при гідрогенізації [1, 10]. Показано, що інтенсивне подрібнення вугілля із пастоутворювачем підвищує глибину перетворень органічної складової вугілля в рідкі продукти при деструктивній гідрогенізації.

Мета роботи – вивчити вплив механічного диспергування бурого вугілля Олександрійського родовища на його піроліз.

Для досліджень використовували буре вугілля із Морозівського розрізу – із зольністю 9,8% і вологістю 20%. Механічну обробку вугілля здійснювали у вібраційному подрібнювачі типу 75Т-ДРМ Теплогірського заводу вібраційного обладнання. Перед завантаженням у подрібнювач вугілля дробилося до крупності 40 мм на лабораторній щоківій дробарці. Тривалість меха-

нохімічної активації вугілля у подрібнювачі – 3 хв. Маса проби – 100 г. Крупність одержуваного подрібненого вугілля – 100 мкм.

Піроліз досліджуваних проб вугілля проводили в автоклаві об'ємом 0,5 л. В автоклав завантажували пробу вугілля в кількості 80 г, з допомогою вакуумного насоса відкачували повітря і нагрівали до 800 °С із швидкістю 10-12 °С/хв. з наступною витримкою при 800 °С 30 хв. Парогазову суміш пропускали через систему холодильників, де її розділяли на рідкі продукти і газ. Після закінчення процесу заміряли об'єм газу, а також кількість рідких і твердих продуктів, які утворилися із проб вугілля при піролізі. Якісний і кількісний склад газової суміші вивчали з допомогою хроматографії. Вплив механічного диспергування бурого вугілля на його хімічний функційний склад вивчали з допомогою ІЧ-спектроскопії. ІЧ-спектри записані на спектрометрі “Specord-75IR”, таблетки, які готували відповідно з методикою [11].

На рис.1 приведені ІЧ-спектри вихідного і подрібнено бурого вугілля. Інтерпретацію ІЧ-спектрів проводили за [12-14]. В ІЧ-спектрах вихідного і подрібнено бурого вугілля можна бачити наступні відмінності. Так, в ІЧ-спектрі вихідного вугілля присутнє дуже інтенсивне, слабоздільне поглинання в області 1750-1600 cm^{-1} , яке обумовлене коливаннями карбоксильної групи і коливаннями С=С зв'язку в бензольному кільці. В ІЧ-спектрі подрібненого вугілля поглинання при 1750-1600 cm^{-1} значно звужується і зміщується в область низькохвильових чисел. Це свідчить про те, що при механічній обробці бурого вугілля значна частка карбоксильних груп змінюється при механодеструкції, яка однак не впливає на бензольні кільця (поглинання при 1600 cm^{-1}) та хіноїдні групи (поглинання при 1620 cm^{-1}). Поряд з цим, в ІЧ-спектрі подрібненого вугілля інтенсивність смуг поглинання при 2915 та 2845 cm^{-1} значно менша, ніж в ІЧ-спектрі вихідного вугілля. Це свідчить про те, що при механічній обробці вугілля відбувається також механодеструкція аліфатичних структур. Значні відмінності в ІЧ-спектрах помічено також в області 800-600 cm^{-1} , які характеризують заміщення в бензольному кільці.

Таким чином, механічна дія на буре вугілля приводить до значних змін у складі функційних груп вугілля. Такі зміни мо-

жуть значно впливати як на піроліз бурого вугілля, так і на кількісний вихід і якісний склад утворюваних при цьому продуктів.

В табл.1 приведені результати досліджень піролізу зразків із бурого вугілля. Дані табл.1 показують, що механічне стирання бурого вугілля впливає на його термодеструкцію. При цьому глибина деструкції органічної маси (ОМВ) подрібненого вугілля збільшується, в основному, за рахунок збільшення рідких речовин. Так, вихід рідких продуктів із подрібненого вугілля складає 22,3% від органічної маси вугілля, що на 5,3% (абс.), або на 31% (відн.) більше, чим їх утворюється із вихідного вугілля.

Таблиця 1. Вихід продуктів піролізу дослідних проб бурого вугілля Морозівського розрізу, при 800 °С і часу ізотермічної витримки 30 хв.

Дослідна проба	Вихід продуктів піролізу									
	рідких				газу				твердого залишку	
	% на суху пробу	% на ОМВ	кг/т сухої проби	кг/т ОМВ	% на суху пробу	% на ОМВ	м ³ /т сухої проби	м ³ /т ОМВ	% на суху пробу	кг/т сухої проби
Вихідне буре вугілля, після подрібнення на шоко-вій дробарці	15,6	17,4	156	174	26,9	29,9	220	245	57,3	573
Буре вугілля, після стирання	20,1	22,3	201	223	26,6	29,6	256	285	53,4	533

Кількість ОМВ, яка при піролізі перетворюється на газ, практично однакова як для вихідного, так і для подрібненого вугілля і складає близько 30%. Проте, об'єм газу, який утворю-

ється із подрібненого вугілля, більший, ніж із вихідного. В перерахунку на 1 т органічної маси вугілля, об'єм газової суміші, який може утворитися при піролізі подрібненого вугілля, складає 285 м³, що на 40 м³ або на 16% більше, чим при тих же умовах із вихідного вугілля.

Виходячи з цього можна припустити, що механічна активація бурого вугілля справляє вплив і на якісний склад газової суміші, яка утворюється при його піролізі.

Таблиця 2. Якісний склад газових сумішей піролізу дослідних проб бурого вугілля при 800 °С і $\tau = 30$ хв.)

Дослідна проба	Склад газових сумішей							
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	C ₂ H ₆	C ₂ H ₄	C ₃ H ₈	C ₄ H ₁₀
Вихідне буре вугілля після подрібнення на щоківній дробарці	3,7	12,1	44,2	25,0	7,0	-	4,0	4,0
Буре вугілля після стирання	14,2	17,0	30,4	22,5	6,1	3,4	3,1	3,5

В табл.2 приведені результати досліджень якісного складу газових сумішей, які утворюються при піролізі дослідних проб бурого вугілля. Дані табл.2 показують, що механічне стирання бурого вугілля впливає на якісний склад газу піролізу. Так, в газовій суміші із подрібненого вугілля збільшується кількість водню та монооксиду вуглецю, а кількість діоксиду водню та вуглеводнів зменшується. Поряд з цим, в газовій суміші з'являються ненасичені вуглеводні (C₂H₂).

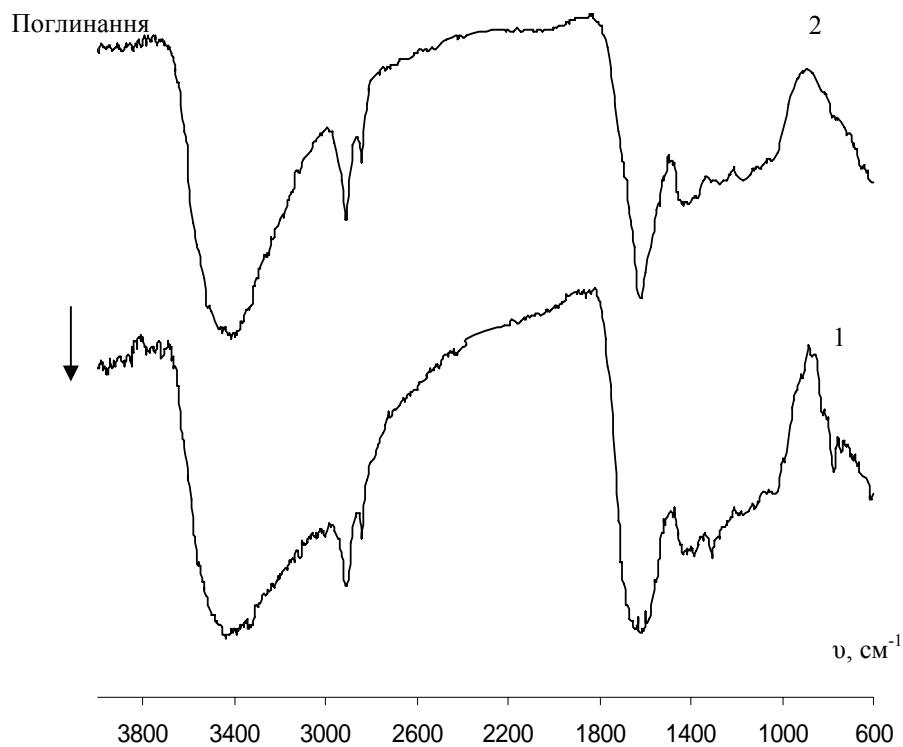


Рис. – ІЧ-спектри проб вихідного та подрібненого вугілля:
 1 – вихідне вугілля;
 2 – подрібнене вугілля

Таким чином, тонке подрібнення бурого вугілля приводить до змін його функціонально-групового складу, а саме до зменшення карбоксильних, карбонільних і аліфатичних груп. Ці зміни, в свою чергу, впливають на процес піролізу вугілля, що проявляється в кількісному виході і якісному складі продуктів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Хренкова Т.М. Механохимическая активация углей. – М.: Недра, 1993. – 175 с.
2. Лебедев В.В., Головин Г.С., Чередкова К.И. // Химия твердого топлива, 1978, 5, 43-44.
3. Кирда В.С., Хренкова Т.М., Кричко И.Б. // Химия твердого топлива, 1983, 6, 45-52.
4. Лебедев В.В., Кирда В.С., Хренкова Т.М. // Химия твердого топлива, 1983, 5, 134-139.
5. Саранчук В.И., Рекун В.В., Пащенко Л.В. // Химия твердого топлива, 1981, 1, 99-103.
6. Думбай И.Н., Кулебакин В.Г., Гирина Л.В. // Тезисы докл. VIII Всесоюзного симпозиума по механоэмиссии и механохимии твердых тел. – Таллин, 1981. – С.177.
7. Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Каницкая Л.В. Химия твердого топлива, 1988, 6, 49-54.
8. Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Каницкая Л.В. Химия твердого топлива, 1989, 2, 39-47.
9. Гирина Л.В., Думбай И.Н., Дуленко В.И. // Химия твердого топлива, 1985, 6, 59-65.
10. Полубенцев А.В., Пройдаков А.Г., Каницкая Л.В. // Химия твердого топлива, 1989, 4, 85-90.
11. Беллами А. Инфракрасные спектры сложных молекул. М.: Изд-во иностр. лит., 1963. – 184 с.
12. Никаниси К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений. – М.: Мир, 1965. – 279 с.
13. Смит А. Прикладная инфракрасная спектроскопия. – М.: Мир, 1982. – 328 с.
14. Орлов Д.С., Осипова Н.К. Инфракрасные спектры почв и почвенных компонентов. М.: Изд-во МГУ, 1988. – 90 с.

Віктор Заєць,
Директор ТОВ „Завод Донпласт”

ПРОБЛЕМИ УТИЛІЗАЦІЇ ВІДХОДІВ ПОЛІОЛЕФІНІВ

Охорона довкілля є одною з найактуальніших проблем сьогодення, оскільки 90% сировини, що видобувається, врешті перетворюється на відходи і забруднює біосферу. Серед них відходи пластмас займають особливе місце в силу своїх унікальних властивостей. Виробництво пластичних мас на сучасному етапі розвитку зростає в середньому на 5-6% щорічно і до 2010 р., за прогнозами, досягне 250 млн. т. Їх витрачання на душу населення в індустріально розвинених країнах за останні 20 років збільшилось в двічі і досягнуло 85-90 кг [1].

Загалом усі способи вилучення відходів полімерів з довкілля можна розділити на три групи: захоронення, повторна утилізація, хімічна переробка. Оскільки поліолефіни є досить стійкими до розкладу в природних умовах, в цій роботі ми зупинимось на двох останніх.

Поліолефіни є одним з найбагатотонажніших термопластів, виробництво яких невинно збільшується, а найбільш поширеними в наш час є полімери та кополімери етилену.

Розробка ефективних технологій полімеризації етилену під високим тиском без каталізатора, в розчині в присутності гетерогенних каталізаторів (Циглера-Натта і Філіпса) привела до широкого використання технологічних процесів одержання поліетилену, в основі яких лежать два способи – високого та низького тиску.

Полімеризація етилену, що відбувається при високому тиску, є вільнорадикальною ланцюговою реакцією, в результаті якої одержують полімер, що має назву – поліетилен високого тиску (ПЕВТ). Ланцюги такого полімеру не є повністю лінійними. Ці бічні ланцюги закінчуються CH_3 -групами. Характерис-

тичними властивостями полімерів є молекулярна маса, молекулярно-масовий розподіл, розгалуженість. Вони визначають такі властивості полімеру як кристалічність, щільність, міцність на розрив, плинність та інші.

Створення каталітичних систем в Німеччині Циглером, в Італії – Натта, в Америці – Філіпсом та фірмою Стандарт-Ойл, які діють при низькому тиску, дозволило одержувати полімер з дещо іншими властивостями, який називається поліетиленом низького тиску (ПЕНТ) [2]. Гетерогенний каталіз лежить в основі полімеризації етилену при низькому тиску. Каталітична система являє собою завись у рідкому вуглеводні і ланцюг росте на поверхні каталізатора, до складу якого входять сполуки титану, алюмінію, хрому та інших елементів. Нова мономерна молекула приєднується до ланцюга, що росте на поверхні каталізатора з утворенням лінійних ланцюгів. На 1000 атомів вуглецю припадає всього 2-3 метильні групи. Для такого поліетилену також є характерною висока кристалічність та підвищена температура розм'якшення, яка приблизно на 20 °С вища, ніж у ПЕВТ. При одержанні ПЕНТ утворюється більше агрегатів (включень), з більшою густиною, молекулярною масою, кристалічністю, ніж при одержанні ПЕВТ. Основні характеристики поліетилену, одержаного різними методами, представлено в таблиці 1 [2].

Так одержують нестабілізований поліетилен, термін гарантійного зберігання якого, як правило, невеликий. У зв'язку з цим у полімер для запобігання передчасного старіння та руйнування вводять різні *стабілізатори і добавки*.

Спочатку використовували в якості інгібіторів радикальних процесів 2,6-дитретбутил-4-метилфенол (іонол) та динафтил-пара-фенілендіамін. Пізніше з'явилися інші сполуки. Дуже ефективним стабілізатором по відношенню до УФ-випромінення є сажа марки МТ-100, вона добре розподіляється в масі. Тому практично будь-який поліетилен, який використовується як сировина в промисловості, може бути стабілізований сажею, якщо не заважає її чорний колір [3].

Таблиця 1. Основні характеристики поліетилену, одержаного різними методами.

Матеріал	Середня молек. маса М.М.	Густина, г/см ³	Розгалуженість, (-CH ₃)/1000 атомів С	Темпер. розм'якшення, °С	Міцність на розрив, кгс/см ²
ПЕВТ	18-350 тис.	0,913-0,929	20-50/1000	105-110	1000-3000
ПЕСТ*	70-500 тис.	0,96-0,97	3-15/1000	128-132	-
ПЕНТ звичайний	70-800 тис.	0,94-0,96	5-15/1000	120-130	-
ПЕНТ Циглера	До 2-50 млн.	0,945-0,955	Лінійний	125-130	4500-6500
ПЕНТ Філіпса	Більш 1 млн.	0,965	Лінійний	135	6500

*ПЕСТ – поліетилен середнього тиску в Україні, країнах СНД не виробляється.

Безперервне зростання виробництва поліолефінів призводить і до збільшення їх відходів – технологічних, побутових і, головним чином, зношених виробів. При переробці поліолефінів (поліетилену, поліпропілену і кополімерів з них) утворюється значна кількість відходів (в різних виробництвах – від 1 до 50%). З усіх пластиків 41% використовується в упаковці, з них 47% йде на упаковку харчових продуктів. Упаковка з синтетичних полімерів, яка складає 40% побутового сміття, практично «вічна» - вона майже не розкладається. Тому використання пластмасової упаковки пов'язано з утворенням відходів у розмірі 40-50 кг/рік з розрахунку на одну людину [4]. Але на сьогодні проблема переробки відходів полімерних матеріалів стає актуальною не тільки з позиції охорони довкілля, але й пов'язана з тим, що пластмасові відходи стають потужним сировинним і енергетичним ресурсом.

Проблем, пов'язаних з утилізацією полімерних відходів, достатньо багато. Вони мають свою специфіку, але їх не можна вважати невіршальними. Однак вирішення цих проблем не є

реальним без організації збору, сортування та первинної обробки амортизованих матеріалів та виробів; без розробки системи цін на вторинну сировину, які стимулювали би підприємства до її переробки; без створення ефективних способів переробки вторинної полімерної сировини, а також методів її модифікації з метою підвищення якості; без створення спеціального устаткування для переробки; без розробки номенклатури виробів, які випускають із вторинної полімерної сировини.

Відходи пластичних мас можна розділити на 3 групи:

- відходи виробництва;
- промислові однорідні відходи, які утворюються при переробці;
- матеріали та вироби, які вийшли з ужитку, у тому числі і побутові відходи.

Відходи перших двох груп особливих проблем при збиранні та переробці не викликають, оскільки в них зберігаються в малозміненому вигляді практично всі властивості. Тому основною задачею при переробці таких відходів є підготовка поліолефінової сировини, яка полягає, в основному, в подрібненні матеріалу. Найбільші труднощі пов'язані з переробкою та використанням відходів третьої групи, причиною є несумісність термопластів, які входять до складу побутового сміття, що потребує їх поетапного виділення. Крім того, збирання зношених виробів з поліолефінів у населення є неймовірно складним заходом з організаційної точки зору і поки що в нашій країні не відпрацьованим.

Основну кількість відходів ліквідують *захороненням* в ґрунт або *спалюванням*, що є економічно не вигідно і призводить до забруднення довкілля, до скорочення земельних угідь (утворення смітників) і т.і.

На початку 1970-х років минулого століття почали розвиватись роботи зі створення *біо-, фото- та водоруйнованих полімерів*. Важливою є проблема надання властивостей біологічно розкладатися добре освоєним промисловим поліолефінам: поліетилену, поліпропілену, оскільки сьогодні вони при захороненні можуть зберігатись безкінечно довго. Тому питання надання їм здатності біоруйнуватись стоїть особливо гостро.

Активно розробляються три напрямки вирішення цієї проблеми:

- введення в структуру біоруйнованих полімерів молекул,

які мають у своєму складі функційні групи, що пришвидшують фоторозклад полімеру;

- одержання композицій полімерів з природними біорозкладаваними добавками, здатними ініціювати розпад основного полімеру;

- направлений синтез біодеградовних пластмас на основі промислово-освоєних синтетичних продуктів.

До фоторозкладаваних полімерів належать кополімери етилену з оксидом вуглецю. Фотоініціаторами розкладу базового поліетилену або полістиролу є вінілкетонові мономери. Введення їх у кількості 2-5% в якості кополімеру до етилену дозволяє одержати пластики з властивостями, близькими до поліетилену або полістиролу, але здатними до фотодеградації під дією ультрафіолетового випромінення в межах 290-320 нм [5].

Є ще один підхід до вирішення проблеми знищення пластмасових відходів – *мікробіологічна деградація*. Встановлено, що із зменшенням молекулярної маси макромолекул здатність до біологічної деградації зростає; аморфні полімери біологічно розкладаються краще, ніж кристалічні; наявність розгалуження в макромолекулах пришвидшує їх біологічне окиснення [6]. Біологічне розкладення полімеру є складним процесом, на швидкість та завершеність якого впливають не тільки будова та властивості полімеру, але й оточуючі умови (вологість, температура, рН середовища, контакт з ґрунтом).

Слід відмітити, що витрати виробництва при одержанні саморуїнованих полімерів, як правило, вищі, ніж при отриманні звичайних пластичних мас. Тому основним шляхом використання відходів пластмас є їх *утилізація*, тобто повторне використання. До основних способів утилізації відходів пластмас належать:

- термічний розклад шляхом піролізу;

- розклад з одержанням вихідних низькомолекулярних продуктів (мономерів, олігомерів);

- вторинна переробка.

Піроліз – це термічний розклад органічних речовин в присутності O_2 або без нього. Газові продукти термічного розкладу пластмас можуть використовуватись як паливо при отриманні робочої водяної пари, рідкі – для одержання теплоносіїв, тверді (воскоподібні) – як компоненти різного роду захисних сполук,

мастил, емульсій тощо [7]. Так, низькомолекулярний поліетилен піролізується при 400-450 °С, при цьому одержують аліфатичні мастила і воски.

Розклад з одержанням вихідних низькомолекулярних продуктів (мономерів, олігомерів) широко використовується у випадку полімерів, отриманих поліконденсацією, розклад шляхом гідролізу. Гідроліз проходить під дією екстремальних температур і тиску. Глибина протікання реакції залежить від рН середовища і каталізаторів. Цей спосіб використання відходів енергетично більш вигідний, ніж піроліз, оскільки в обіг повертаються високоякісні хімічні продукти.

Вторинна переробка відходів полімерних матеріалів механічним рециклінгом не потребує дорогого спеціального обладнання і сьогодні може бути реалізована там, де нагромаджуються відходи.

При експлуатації та переробці полімери зазнають механохімічних впливів, тепло- і фотоокиснювальної деструкції [5]. Зміна хімічної структури починається вже в процесі первинної переробки поліолефінів. У табл. 2 наведено характеристики ПЕВТ до та після старіння протягом 3-х місяців і вторинного поліетилену (ВПЕВТ), одержаного екструзією із старої плівки.

Таблиця 2 Характеристики ПЕВТ до та після старіння і ВПЕВТ.

Характеристики	ПЕВТ вихідний	ПЕВТ після експлуат.	ВПЕВТ екструзіон.
=C=O-групи, моль	0,1	1,6	1,6
Низькомолекулярні продукти, %	0,1	6,2	6,2
Вміст гелю, %	0	20	20
Руйнівна напруга при розтязі, МПа	15,5	11,4	10
Відносне видовження при розриві, %	490	17	125
Стійкість до розтріскування, год	8	-	1
Світлостійкість, діб	90	-	50

Отримані експериментальні дані свідчать, що у первинного поліетилену відбувається зниження і міцності, і відносного видовження. У випадку вторинного поліетилену руйнівна напруга практично не змінюється, а відносне здовження зменшується на 90%. Причиною цього може бути наявність гель-фракції у ВПЕВТ, яка виконує функцію наповнювача полімерної матриці, що і може бути причиною появи значних напруг, наслідком чого є підвищення крихкості матеріалу, стійкості до розтріскування. В первинному поліетилені при старінні відбувається нагромадження кисневмісних груп та низькомолекулярних сполук, кількість яких залишається такою ж після вторинної переробки.

Дослідження впливу кратності переробки на властивості виробів показало, що 3-5-ти кратна переробка впливає на них незначною мірою (значно менше, ніж первинна). В процесі повторних переробок при дії кисню повітря відбувається зниження молекулярної маси поліолефінів, що стимулювало вивчення рідиннофазного окиснення молекулярним киснем поліолефінів з метою одержання низькомолекулярних кисневмісних продуктів, які широко застосовуються у виробництві синтетичних мюючих засобів, прищеплених кополімерів, входять до складу композицій, підвищують адгезію до різних матеріалів [6].

Висновок

Таким чином, з усього наведеного вище випливає, що актуальними залишаються дослідження модифікації вторинних поліолефінів з метою покращення якості і підвищення строку служби виробів з нього. Разом з тим є важливим подальше вивчення та удосконалення технологічних процесів одержання низькомолекулярних, кисневмісних сполук з поліолефінів, які знаходять широке застосування в різних галузях промисловості.

ЛІТЕРАТУРА

1. Клинков А.С., Беляев П.С., Соколов М.В. Утилизация и вторичная переработка полимерных материалов. – Тамбов: Из-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2005. – 80 с.
2. Николаев А.Ф. Синтетические полимеры и пластические массы на их основе. – М.-Л.: Химия, 1966. – 617 с.

3. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. М.-Л.: Химия, 1965. – 512 с.
4. Пахаренко В.А., Яковлева Р.А., Пахаренко А.В. Переработка полимерных композиционных материалов. – Киев: Издат. компания «Воля», 2006. – 552 с.
5. Шляпинтох В.Я. Фотохимическое превращение и стабилизация по-лимеров. – М.- Л.: Химия. – 512 с.
6. Oreida L.I. Use of oxidative processes for polyethylene wastes utilization. – Ecology of Industrial Regions. - 1995. - Vol.1-2. - P.55-65.
7. Каталитический пиролиз полиэтилена низкой плотности на цеолитах Н-β, Н-γ, Н-морденит и Н-феррьерит. Влияние кислотности и структуры / Х. Агулло, Н.Кумар, Д Беренгуер и др. // Кинетика и катализ. – 2007. – Т.48, №4. – С.570-575.

УДК 678.686.01

Михайло Сімонов,

*кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник,
„Дослідне виробництво при ІнФОВ НАНУ”*

Володимир Фірсов,

*кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник,
Інститут фізико-органічної хімії
і вуглекімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України*

Василь Никифоренко,

*кандидат хімічних наук, науковий співробітник,
Інститут фізико-органічної хімії
і вуглекімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України*

ЕПОКСИДНІ КОМПОЗИЦІЇ ПРОМИСЛОВОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

В галузі герметизації електричного обладнання, що працює в жорстких умовах, наприклад, потужних електродвигунів і вантажопідйомних електромагнітів, наявні проблеми пов'язані з тим, що обладнання працює в умовах різких перепадів температур, механічного впливу, вібрації. Для захисту електропровідних елементів від впливу зовнішнього середовища з одночасною електроізоляцією в конструкції цих електромагнітних

пристроїв передбачено герметизацію внутрішнього простору полімерними матеріалами. Найважливішими з вимог до таких матеріалів є електрична стійкість, високі адгезія до металу, еластичність, термостійкість, вологостійкість.

Для забезпечення високих експлуатаційних властивостей герметика необхідна термостійка полімерна матриця та система наповнення, що забезпечує високу теплопровідність для ефективного тепловідводу. Для того, щоб герметик був стійким до термоударів та механічних динамічних впливів, він повинен мати резерв деформаційних властивостей, тобто певну еластичність.

В процесі вирішення цієї комплексної задачі було розроблено декілька варіантів заливочної композиції для різних умов експлуатації електромагнітів. Основою в цих композиціях була епоксиднодіанова смола. Стандартні епоксидні смоли, окрім доброї адгезії, високого електроопору, механічної міцності, водостійкості, хімічної стійкості, термостійкості [1, 2], мають певні недоліки, одним з яких є низька еластичність, високий модуль пружності [3, 4]. Проблему підвищення еластичності (відносного видовження при розриві) вирішено нами шляхом уведення до складу полімерної матриці модифікованої смоли на основі аліфатичного триметалолпропану (оксиліну). В якості отверджувачів використано різні за природою протондонорні агенти.

Зміну опору ізоляції зразків отвердженого герметизувального компаунду в плинні часу представлено на рис. 1. Крива 1 відображає поведінку герметика на основі стандартної епоксидної системи, отвердженої аліфатичним аміном. Цю систему характеризує високий вихідний опір, який, однак, швидко падає в жорстких умовах. Крива 2 відповідає епоксидній композиції, отвердженої олігоаміноамідом. Для цієї системи характерне до отвердження матриці в процесі експлуатації внаслідок резерву низькоактивних реактивних груп аміноамідних смол, і це приводить до вищих характеристик з опору при підвищеній температурі.

Залежність електроопору від часу для найбільш термостійкого варіанту – на основі епоксидних модифікованих смол і отверджувача кислотного типу, представляє крива 3. Цю систему характеризує підвищення діелектричних показників при нагрі-

ванні протягом тривалого часу та відсутність процесів термодеструкції при тривалому витримуванні при температурі близько 180-200 °С, що дозволяє досягти високих експлуатаційних характеристик.

Розроблені варіанти заливочних компаундів на основі поліамідного і кислотного отверджувачів (марки ФОР-40 та ФОР-41) пройшли випробування на вітчизняних металургійних заводах і широко застосовуються дотепер.

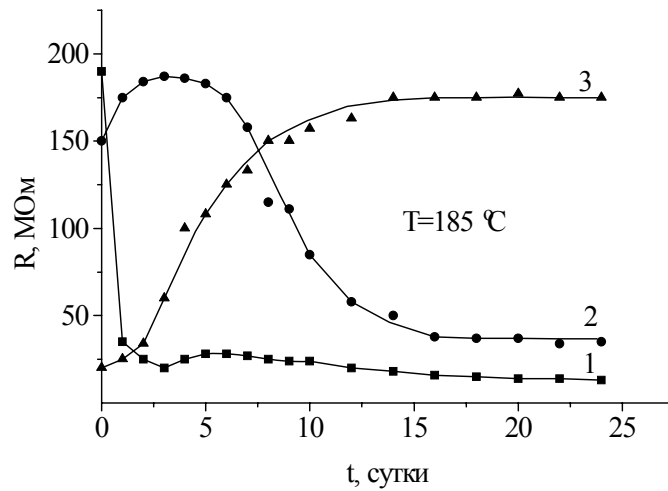


Рис.1. Залежність опору ізоляції зразків герметизувальних компаундів при температурі 185 °С від часу.

Отверджувач: амінний (1); поліамідний (2); кислотний (3).

Для захисту обмоток і якорів електродвигунів застосовуються просочувальні електроізоляційні лаки. Важливими властивостями таких лаків є термостійкість, висока адгезія до міді і поєднання високих деформаційних характеристик та міцності. Не менш важливими є і технологічні властивості – життєздатність лаку та максимальне енергозбереження при його використанні.

Найкраще поєднується міцність, термостійкість і опір в полімерній матриці на основі модифікованої епоксиднодіанової смоли [5], яку ми отверджували новолачною фенолоформальдегідною смолою. Для зниження енерговитрат при сушінні лаку було використано катализ реакції отвердження. Найбільш ефективним катализатором є трифенілфосфонію йодид. Використання розчину даної солі як другого компонента лаку дозволило значно скоротити тривалість сушіння.

Таблиця. Характеристики електроізоляційних просочувальних лаків

Показник	ПЕ993ЕП	КО916К	ФЛ98	ФΟΥ38
Питомий об'ємний електроопір, Ом·м				
Вихідний (25 °С)	$5 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{14}$	$1 \cdot 10^{14}$
При температурі, °С	$1 \cdot 10^8$ (155 ⁰)	$5 \cdot 10^{10}$ (200 ⁰)	$1 \cdot 10^{10}$ (130 ⁰)	$1 \cdot 10^{11}$ (155 ⁰)
Після витримки у воді (24 год.)	$1 \cdot 10^{11}$	$1,5 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{13}$	$1 \cdot 10^{12}$
Електрична стійкість, МВ м				
Вихідна (25 °С)	80	75	70	80
При температурі, °С	40 (155 ⁰)	55 (200 ⁰)	35 (130 ⁰)	45 (155 ⁰)
Клас стійкості до нагрівання	F	H	B	F
Маслостійкість	+		+	+
Режим отвердження				
Температура, °С / час, год.	140/10	200/10	120/16	140/5

Характеристики розробленого нами лаку ФОР–38 приведено в таблиці в порівнянні з відомими лаками. З наведених даних видно, що запропонований лак не поступається електроізоляційним лакам аналогічного класу стійкості до нагрівання (КО-916, ФЛ-98, ПЕ-993-ЕП), а за деякими показниками навіть перевершує їх.

Лак ФОР-38 успішно пройшов випробування на заводі “Ремкомунелектротранс” при просочуванні якорів електродвигунів ДК-661, ДК-259 і може бути рекомендований для широкого застосування.

ЛІТЕРАТУРА

1. Промышленные полимерные композиционные материалы / Под ред. Ричардсона. - М.: Химия, 1980. - 472 с.
2. Чернин И.З., Смехов Ф.М., Жердев Ю.В. Эпоксидные полимеры и композиции. - М.: Химия, 1982. - 230 с.
3. Горбаткина Ю.А. Влияние модификаторов на адгезионные свойства полимерных композиций. Часть 1. Общие представления // Клеи. Герметики. Технологии. - 2004. - №4. - С.8-28.
4. Горбаткина Ю.А. Влияние модификаторов на адгезионные свойства полимерных композиций. Часть II. Эпоксидиановые олигомеры // Клеи. Герметики. Технологии. - 2004. - №5. - С.24-29.
5. Евтюков Н.З., Яковлев А.Д. Получение лакокрасочных покрытий со стабильной адгезией в условиях эксплуатации // Лакокрасочные материалы и их применение. - 2004. - №6. - С.24-28.

**«Донецький вісник НТШ»
за 2001-2008 рр.**

Том 1. 2001 р., 106 с. – Філософія, Політологія, Літературознавство, Мовознавство, Історія, Природничі науки і медицина.
<http://vesna.org.ua/txt/donvisn/t1/index.html>

Том 2. 2002 р., 220 с. – *Цикл гуманітарних наук*: Філософія, Суспільство, Історія, Українська мова та література. *Цикл природничих наук*: Хімія, Математика, Науки про Землю, Медицина.
<http://vesna.org.ua/txt/donvisn/t2/index.html>

Том 3. 2003 р., 136 с. – Хімія, Техніка, Науки про Землю, Медицина, Психологія.
<http://vesna.org.ua/txt/donvisn/t3/index.html>.

Том 4. 2003 р., 284 с. – Філософія і політика, Українська мова та література, Книгодрукарство, Історія.
<http://vesna.org.ua/txt/donvisn/t4/index.html>.

Том 5. 2004 р., 604 с. – *Наукова сесія у Донецьку*: Філософія, Політика і геополітика, Громадянське суспільство, Історія, Мова, Література, Медичні науки, Психологія, Хімія. *Наукова сесія в Луганську*: Мова та література. *Шевченківські читання в м. Краснодарі*: Історія, Народознавство, Літературознавство, Музейна справа. *Шевченківські читання в м. Слов'янську*: Мова та література.
<http://vesna.org.ua/txt/nau.html>

Том 6. 2005 р., 232 с. – Філософія, Психологія, Політика, Культура, Педагогіка.
<http://vesna.org.ua/txt/nau.html>

Том 7. 2005 р., 264 с. – Мовознавство, Літературознавство.

<http://vesna.org.ua/txt/nau.html>

Том 8. 2005 р., 188 с. – Історія.

<http://vesna.org.ua/txt/nau.html>

Том 9. 2005 р., 200 с. – Техніка, Гірнична справа, Хімія, Медицина, Біологія.

<http://vesna.org.ua/txt/nau.html>

Том 10. 2006 р., 124 с. – Хімія.

<http://vesna.org.ua/txt/nau.html>

Том 11. 2006 р., 252 с. – Мовознавство, Літературознавство.

<http://vesna.org.ua/txt/nau.html>

Том 12. 2006 р., 256 с. – Історіографія і джерелознавство (до вивчення історії України), Вітчизняна історія, Історія української діаспори і світу.

<http://vesna.org.ua/txt/nau.html>

Том 13. 2006 р., 252 с. – Філософія, Культурологія, Політологія, Педагогіка.

<http://vesna.org.ua/txt/nau.html>

Том 14. 2006 р., 112 с. – Біологія, Біофізіологія, Медицина, Психологія.

<http://vesna.org.ua/txt/nau.html>

Том 15. 2006 р., 160 с. – Науки про землю, Гірництво, Ґрунтознавство, Економіка, Соціологія.

<http://vesna.org.ua/txt/nau.html>

Том 16. 2007 р., 240 с. – Мовознавство.
<http://vesna.org.ua/txt/nau.html>

Том 17. 2007 р., 280 с. – Літературознавство.
<http://vesna.org.ua/txt/nau.html>

Том 18. 2007 р., 288 с. – Історія України, Історія та культура Кубані.
<http://vesna.org.ua/txt/nau.html>

Том 19. 2007 р., 132 с. – матеріали конференції “Микита Шаповал – видатний державний діяч, вчений, патріот”, присвяченої 125-річчю від дня народження Микити Шаповала.
<http://vesna.org.ua/txt/nau.html>

Том 20. 2008 р., 248 с. – Медицина, Медична педагогіка, Психологія, Біологія, Рослинознавство, Екологія.
<http://vesna.org.ua/txt/nau.html>

Наукове видання

ДОНЕЦЬКИЙ ВІСНИК НАУКОВОГО ТОВАРИСТВА ім. ШЕВЧЕНКА (Т. 21)

Редакційна колегія:

д.х.н., проф. Й. Опейда (головний редактор)
д.т.н., проф. В. Білецький (відповідальний редактор)
к.х.н. М. Касянчук (технічний редактор)

Члени редакційної колегії:

д.х.н., проф. В. Дуленко;
д.х.н., проф. В. Рибаченко; д.х.н., проф. О. Шендрік;
д.х.н., ст.н.сп. С. Мігченко; д.х.н., ст.н.сп. А. Матвієнко
д.х.н., проф. Т. Шендрік; д.х.н., проф. В. Зайцева.

Набір та комп'ютерна верстка

А. Лисенко,
І. Білецька,
І. Венгренюк
К. Саливон

Коректор і редактор

Підп. до друку 25.03.2008. Формат 60x84 1/16. Папір офсетний.
Гарнітура Times New Roman Суг. Друк різнографний. Ум. друк. арк. 5,4.
Обл.-вид. арк. 4,1. Наклад 200 прим. Зам. 10-09.
Східний видавничий дім
83086, м. Донецьк, вул. Артема, 45
тел/факс (062) 338-06-97, 337-04-80
e-mail: svd@stels.net