

дом исследованном температурном интервале наблюдается увеличение потери массы для всех озонированных образцов, максимальное значение которой приходится на образец, окисленный в течении 2-х часов. Полученные данные говорят о снижении термостабильности

модифицированных проб резины, что связано с образованием при озонолизе широкого спектра различных по термостойкости кислородсодержащих функциональных групп.

Таким образом, полученные результаты по скорости накопления кислорода, изменению

состава и количества кислородсодержащих групп, снижения термостабильности окисленных образцов резины, показывают, что длительность процесса озонирования резиновой крошки можно ограничить двумя часами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бондаренко Н.В., Малолетнев А.С., Головин Г.С., Родэ В.В., Яшина Т.Н. Гидрогенизация угля в смеси с промышленными резиносодержащими отходами в жидкое топливо // Химия твердого топлива, 2001. №1. С. 50-61.
- Андрейков Е.И., Амосова И.С.. Чупахин О.Н. Термическое растворение резиновой крошки в органических растворителях // Химия твердого топлива, 2003. №4. С. 44-50.
- Вольфсон С.А. Вторичная переработка полимеров // Высокомолекулярные соединения, 2000. Том 42. №11. С. 2000-2014.
- Грасси И. Химия процессов деструкции полимеров. -М.: ИИЛ, 1959. 252 с.
- Разумовский С.Д.. Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974. 322 с.
- Кулезнева В.Н. Основы физики и химии полимеров. -М.: Высш. школа, 1977. 248 с.
- Чаушеску Е. Новые исследования в области высокомолекулярных соединений. -М.: Химия, 1983. 392 с.

□ Авторы статьи:

Федорова

Наталья Ивановна

- канд. хим. наук., с.н.с. лаб. химии и химической технологии углей Института угля и углехимии СО РАН

Семенова

Светлана Александровна

- канд. хим. наук, доц. каф. химической технологии твердого топлива и экологии

УДК 662.749

Н.И. Федорова, О.Н. Федяева

ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ МОДИФИКАЦИЯ КАМЕННОУГОЛЬНОЙ СМОЛЫ ОЗОНОМ

В настоящее время все большее внимание уделяется изучению процессов воздействия озона на органическое вещество природного углеводородного сырья (нефтей, нефтяных смол, керогенов горючих сланцев, углей и др.), поскольку

его использование позволяет решить ряд теоретических и практических задач. Электрофильные реакции озона с гетероорганическими соединениями (насыщенными сульфидами, производными тиофена, пиррола и фурана) и конденсирован-

ными ароматическими углеводородами [1] приводят к образованию широкой гаммы кислородсодержащих продуктов. В работах [2,3] показана возможность значительного увеличения выхода дистиллятных фракций из нефтей и природных би-

Таблица 1

Характеристика модифицированных образцов смолы

Образцы смолы	Элементный состав, %			H/C	O/C	Функциональный состав, мг-экв/г		
	C	H	S+N+O			C=O	COOH	OH
исходный	82,0	8,0	10,0	1,20	0,09	0,04	0,05	0,27
озонированные								
60 мин	80,4	8,2	11,4	1,22	0,11	0,19	0,02	0,57
120 мин	79,0	8,0	13,0	1,22	0,12	0,11	0,07	0,60
180 мин	78,8	8,0	13,2	1,22	0,13	0,53	0,17	0,44

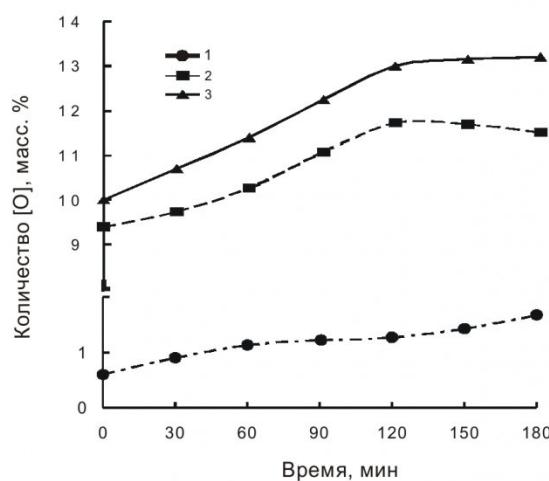


Рис. 1. Кинетика накопления кислорода при озонировании смолы полуоксования: общего (1), в «неучтеннной» форме (2) и функциональных группах (3)

тумов, а также продуктов окисления бурых углей при сравнительно низкотемпературной термодеструкции, инициированной озонидами и сульфоксидами. Учитывая наличие в первичной смоле полуоксования смеси насыщенных, ароматических, алкилированных и гидроароматических углеводородов, нейтральных кислородсодержащих соединений, азот- и серосодержащих веществ, а также уникальную химическую активность озона в отношении различных классов углеводородов [1], можно предположить возможность целенаправленного изменения химического состава и свойств.

Цель данной работы – установить кинетические закономерности накопления функциональных кислородсодержащих

групп при озонировании первичной каменноугольной смолы.

В качестве объекта исследования использовали тяжелую смолу полуоксования (ФГУП «Ленинск-Кузнецкий завод полуоксования», г. Ленинск-Кузнецкий), из которой предварительно отделяли твердые примеси посредством кипячения в бензole, фильтрации и последующей отгонки растворителя.

Озонирование смолы осуществляли во вращающемся реакторе в токе озоно-кислородной смеси с концентрацией озона 1,5-2,0% при комнатной температуре. Из реактора постадийно отбирали пробы смолы для аналитических исследований. В отобранных образцах образующиеся

озониды разрушали нагреванием при 140⁰С в течение 1 часа. Содержание асфальтенов в смоле определяли весовым методом после осаждения в гексане.

Количество кислородсодержащих групп определяли: карбонильных – по реакции с гидроксилином солянокислым, карбоксильных – ацетатным методом, сумму карбоксильных и гидроксильных – ионным обменом с гидроксидом натрия.

Термический анализ смолы проводили на термоанализаторе фирмы NETZSCH STA 409 PG/PC, масса образца 50 мг, тигель – платиново-иридевый, нагрев до 1000⁰С со скоростью 10⁰С/мин, среда – гелий. Для характеристики процесса использовали следующие показатели: потерю массы образца и скорость потери массы в интервале температур 100-500⁰С. Результаты термического анализа косвенно отражали изменение фракционного состава смолы.

Характеристика исследованных образцов смолы приведена в табл. 1. Следует отметить, что при озонировании в смоле происходят окислительные процессы, приводящие к увеличению содержания кислорода при незначительном уменьшении отношения Н/С.

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления

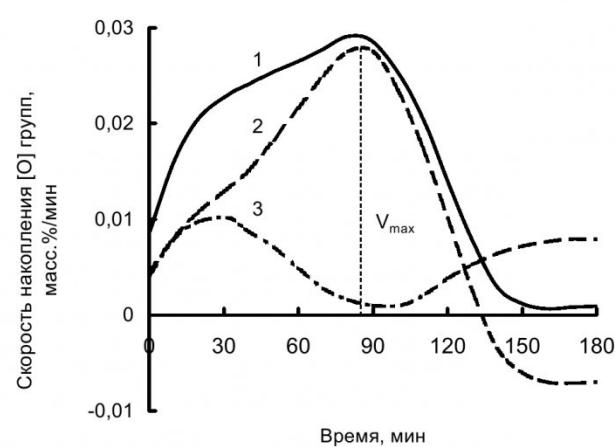


Рис. 2. Скорость накопления кислорода при озонировании смолы полуоксования: общего (1), в «неучтеннной» форме (2) и функциональных группах (3)

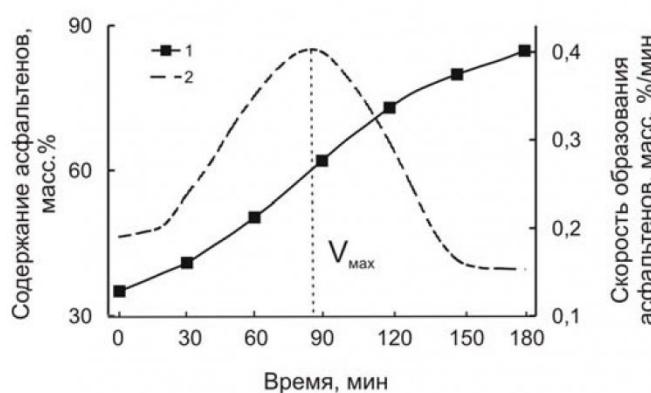


Рис. 3. Зависимость содержания асфальтенов (1) и скорости их образования (2) от продолжительности процесса озонирования

Таблица 2

Результаты термогравиметрического анализа модифицированных образцов смолы

Образцы смолы	T _{max} , °C	V _{max} , %/мин	Δm (100-200°C), %	Δm (200-350°C), %	Δm (350-500°C), %	Δm (100-500°C), %
исходный	223	3,9	19,1	52,5	19,6	91,2
озонированные						
60 мин	210	4,2	24,1	54,1	13,5	91,7
120 мин	245	4,0	17,0	55,2	19,9	92,1
180 мин	229	4,0	17,4	53,9	18,7	90,0

кислорода в смоле в процессе окисления. Механизм реакций взаимодействия озона со смолой не является однозначным и постоянным во всем временном интервале, о чем свидетельствует динамика изменения содержания общего кислорода и кислорода функциональных групп в зависимости от продолжительности процесса.

Известно, что при озонировании органических веществ возможны два механизма химических превращений: электрофильное присоединение озона по π -связям в молекулах непредельных соединений или реакции, протекающие по радикально-цепному механизму [1,4]. Вероятность наличия обоих типов реакций при озонировании смолы примерно одинакова.

Анализ графических зависимостей (рис. 2) скорости накопления кислорода в смоле показал, что на начальной стадии озонирования происходит увеличение кислорода в виде функциональных групп (главным образом фенольных и карбонильных (табл. 1)), максимум скорости процесса (V_{max}) приходится на 30 мин. С увеличением продолжительности озонирования до 80-90 мин скорость накопления функциональных групп имеет минимальное значение, количество карбонильных групп уменьшается (табл. 1), а скорость накопления кислорода в «неучтенной» форме максимальна. По-видимому, в этом временном интервале происходит перераспределение

атомов кислорода по функциональным группам.

Так, в работах [5,6] показано, что на начальных стадиях окислительного процесса смолы возможны реакции непосредственного присоединения кислорода. Образующиеся при этом перекисные радикалы термически неустойчивы и в результате внутримолекулярной перегруппировки превращаются в радикалы с активным центром на карбонильной группе. Их рекомбинация приводит в дальнейшем к образованию кислородсодержащих веществ с большей молекулярной массой, что согласуется с полученными данными при определении содержания асфальтенов в озонированных образцах смолы (рис. 3). Максимум скорости образования асфальтенов при озонировании смолы совпадает со значением V_{max} скорости накопления кислорода в «неучтенной» форме.

Таким образом, при продолжительности процесса от 60 до 120 мин преимущественно происходят процессы сшивания структурных фрагментов с перераспределением атомов кислорода по группам, что также подтверждается и данными термогравиметрического анализа. Из представленных результатов (табл. 2) видно, что наименьшей термической стабильностью обладают образцы смолы, подвергшиеся озонированию в течение 60 минут (снижение V_{max} и увеличение потери массы в низкотемпературной

области). Вероятно, это связано с образованием в данный период времени легких кислородсодержащих фракций. После 120 мин озонирования происходит увеличение температуры максимума скорости потери массы, что обусловлено, по-видимому, упрочнением структуры высокомолекулярных продуктов в результате появления дополнительных сшивок.

Увеличение продолжительности озонирования до 180 мин способствует дальнейшему окислению уже образовавшихся к тому времени высокомолекулярных продуктов, что выражается в увеличении количества карбонильных и карбоксильных групп, являющимся следствием окисления алифатических заместителей в ароматическом кольце или нафтеновых фрагментов. Уменьшение содержания фенольных групп, вероятно, связано с их окислением и преобразованием в хиноидные [1]. После 150 мин озонирования скорость образования асфальтенов минимальна и имеет постоянное значение (рис. 3).

Показано, что при продолжительности процесса не более 30-40 мин возможно получение продуктов с небольшой молекулярной массой и высоким содержанием фенольных и карбонильных групп (преимущественно спиртов и кетонов), с увеличением времени окисления до 80-90 мин в смоле повышается содержание высокомолекулярных продуктов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. –М.: Наука, 1974. 322 с.

2. Камьянов В.Ф., Лебедев А.К., Сивирилов П.П. Озонолиз нефтяного сырья. –Томск: МГП «Раско», 1997. 271 с.
3. Камьянов В.Ф., Сивирилов П.П., Литвинцев И.Ю., Антонова Т.В. Озонолиз в переработке природного углеводородного сырья // Химия в интересах устойчивого развития, 1999. №7. С. 141-155.
4. Разумовский С.Д. Кислород – элементарные формы и свойства. М.: Химия, 1979. 304 с.
5. Русыянова Н.Д. Окислительная переработка каменноугольной смолы. М.: Металлургия, 1975. 200 с.
6. Коган Л.А., Сухорукова Е.А., Беднов В.М. О механизме реакций, протекающих при термической и окислительной обработке пека и высококипящих фракций смолы // Химия твердого топлива. 1971. №1. С. 96-104.

□ Авторы статьи:

Федорова Наталья Ивановна - канд. хим. наук, старший научный сотрудник Института угля и углехимии СО РАН	Федяева Оксана Николаевна - канд. хим. наук, доц. каф. химической технологии твердого топлива и экологии
--	--

УДК 541.49:546.47.48.732.742.268.5 + 547.544

Е.В. Цалко, Т.Г. Черкасова, Б.Г. Трясунов

ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ТЕТРАРОДАНОЦИНКАТОВ КОБАЛЬТА (II), НИКЕЛЯ (II) И КАДМИЯ С ОРГАНИЧЕСКИМИ И НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ЛИГАНДАМИ

Направленный синтез координационных соединений связан с получением металлокомплексов, имеющих заранее заданные качественный и количественный составы. Подходы к синтезу комплексных соединений с управляемым составом основываются на подборе лигандов, металлов, методов синтеза и условий комплексобразования.

Получены новые биметаллические комплексы $[Cd(DMSO)_2Zn(NCS)_4]_n$ и $[Me(L)_6][Zn(NCS)_4]$ ($Me =$

$Co(II)$, $Ni(II)$; L = диметилсульфоксид (DMSO), диметилформамид (DMFA)). Исследуемые комплексы синтезированы в спиртовых растворах при смещивании компонентов в стехиометрических соотношениях после отделения осадка и кристаллизации раствора на воздухе [1, 2]. Полученные соединения представляют собой устойчивые на воздухе кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, спирте, ацетоне, DMSO, DMFA; не растворимые в толуоле, хлороформе, четы-

реххлористом углероде; разлагающиеся при действии концентрированных кислот и щелочей.

Химический анализ проведен гравиметрическим и объемным методами. Содержание никеля определено осаждением диметилглиоксимом в виде диметилглиоксимата никеля [3], кобальта – титрованием тиосульфатом натрия [4], кадмия и цинка – осаждением сульфида натрия в виде сульфида кадмия и сульфида цинка соответственно [5], роданид-иона – осаждением нитратом серебра в виде

Таблица 1
Результаты химического анализа комплексов

Соединение	Содержание (вычислено/найдено), %				
	Me	Zn	NCS^-	C	H
$[Cd(DMSO)_2Zn(NCS)_4]_n$	<u>19,86</u> $19,67 \pm 0,08$	<u>11,55</u> $11,38 \pm 0,05$	<u>40,99</u> $40,85 \pm 0,02$	<u>16,96</u> $16,64 \pm 0,12$	<u>2,12</u> $2,08 \pm 0,18$
$[Ni(DMSO)_6][Zn(NCS)_4]$	<u>7,12</u> $7,11 \pm 0,07$	<u>7,93</u> $7,53 \pm 0,04$	<u>28,13</u> $28,03 \pm 0,02$	<u>23,28</u> $23,18 \pm 0,11$	<u>4,36</u> $4,35 \pm 0,14$
$[Ni(DMFA)_6][Zn(NCS)_4]$	<u>7,39</u> $7,32 \pm 0,08$	<u>8,23</u> $8,01 \pm 0,04$	<u>29,20</u> $28,97 \pm 0,03$	<u>33,22</u> $32,97 \pm 0,18$	<u>5,29</u> $5,11 \pm 0,17$
$[Co(DMSO)_6][Zn(NCS)_4]$	<u>7,14</u> $7,08 \pm 0,13$	<u>7,93</u> $7,48 \pm 0,06$	<u>28,12</u> $28,00 \pm 0,02$	<u>23,27</u> $23,04 \pm 0,12$	<u>4,36</u> $4,30 \pm 0,15$
$[Co(DMFA)_6][Zn(NCS)_4]$	<u>7,41</u> $7,05 \pm 0,14$	<u>8,23</u> $8,08 \pm 0,05$	<u>29,19</u> $28,90 \pm 0,03$	<u>33,21</u> $32,90 \pm 0,15$	<u>5,28</u> $5,14 \pm 0,15$