

Установлено, что натриевая соль диметилсульфонатфосфиновой кислоты является высокоэффективным ингибитором накипеобразования в водопроводной воде при упаривании воды ( $K_u=1,5$ ) при  $40^{\circ}\text{C}$ . При дозе  $2\text{мг/дм}^3$  стабилизационный эффект достигал 94-98%.

Разработаны ингибиторы накипеобразования на

основе сульфонов мочевины, гуанидина, меламина и сульфаминовой кислоты. При упаривании воды ( $K_u=1,5$ ) при  $40^{\circ}\text{C}$  достигнуто удовлетворительной эффективности разработанных стабилизаторов. В отдельных случаях стабилизационный эффект достигал 95-97%.

#### Литература

1. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод / А.К. Запольский, Н.А. Мішкова-Кліменко, І.М. Астрелін та ін.- К.:Лібра, 2000.-552 с.
2. Goeldner, R.W. Scale control inhibitor performance at  $100^{\circ}\text{C}$  under boiling conditions / R.W. Goeldner // WSIA J. -1983. №2.- P.33-39.
3. Емков, А.А. Методы борьбы с отложениями неорганических солей в оборудовании подготовки нефти / А.А. Емков. – М.:ВНИИОЭНГ, 1988. – 50 с.
4. Дятлова, Н.М., Комплексоны и комплексонаты металлов учеб. / Н.М. Дятлова, В.Я. Темкина, К.И. Попов. - М.: Химия, 1988. – 554 с.
5. Гомеля, Н.Д., Разработка ингибиторов отложения осадков для обеспечения ресурсосбережения в системах водопотребления / Н.Д. Гомеля, Ю.В. Носачева // Экотехнологии и ресурсосбережение. - 2004, № 5. - С. 29 - 32.

**Вивчено каталітичне окиснення 3-ацетамінотолуолу озоном в оцтовій кислоті. Показано, що у присутності кобальтбромідного каталізатора в умовах окиснення озон-повітряною сумішшю основним продуктом реакції є 3-ацетамінобензойна кислота, вихід якої досягає 71,2%**

**Ключові слова:** Окиснення, 3-ацетамінотолуол, озон, кобальтбромідний каталізатор, оцтова кислота

**Исучено каталитическое окисление 3-ацетаминотолуола озоном в уксусной кислоте. Показано, что в присутствии кобальтбромидного катализатора в условиях окисления озон-воздушной смесью основным продуктом реакции является 3-ацетаминобензойная кислота, выход которой достигает 71,2%**

**Ключевые слова:** Окисление, 3-ацетаминотолуол, озон, кобальтбромидный катализатор, уксусная кислота

**The catalytic oxidization of the 3-acetamidotoluene by ozone in the acetic acid is studied. It is shown, that in the presence of the cobaltbromide catalyst in the conditions of oxidization by ozone-air mixture the basic product of reaction there is 3-acetaminobenzoic acid, the yield of that arrives at 71,2%**

**Keywords:** Oxidization, 3-acetamidotoluene, ozone, cobaltbromide catalyst, acetic acid

УДК 541.127: 542.943

## КОБАЛЬТБРОМИДНЫЙ КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ 3-АЦЕТАМИНОТОЛУОЛА ОЗОНОМ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ

**А.С. Бушуев**

Кандидат технических наук, старший преподаватель\*  
Контактный тел.: (06453) 5-21-78, 0953652865  
E-mail: bas131982@mail.ru

**А.А. Седых**

Кандидат химических наук, доцент\*  
Контактный тел.: (06453) 5-21-78  
E-mail: annasedych@mail.ru

**А.Г. Галстян**

Кандидат химических наук, доцент, декан ФХН\*  
Контактный тел.: (06453) 5-21-78

**И.А. Зёма**

Аспирант  
\*Кафедра технологии органических веществ  
Институт химических технологий (г. Рубежное)  
Восточноукраинского национального университета  
ул. Ленина 31, г. Рубежное, Украина, 93000  
Контактный тел.: (06453) 5-21-78

**1. Введение**

Ранее было показано [1], что при окислении 3-ацетаминотолуола (3-ААТ) озono-воздушной смесью в присутствии кобальт(II) ацетата в растворе уксусной кислоты основным продуктом реакции окисления по метильной группе является 3-ацетаминобензойная кислота (3-ААБК), выход которой достигает 35%, преобладает в этих условиях озonoлиз ароматического кольца.

С целью повышения селективности окисления по метильной группе 3-ААТ в настоящей работе было продолжено исследование данной окислительной системы в присутствии калий бромида, который позволяет повысить селективность и скорость реакции [2, 3].

Методики экспериментов и анализов приведены в работе [1].

**2. Результаты и их обсуждение**

Реакцию окисления 3-ААТ изучали при температуре 368К и атмосферном давлении в растворе уксусной кислоты при концентрации  $[3\text{-ААТ}]_0 = 0,4$ ;  $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 0,1$ ;  $[\text{KBr}]_0 = 0,1$ ;  $[\text{O}_3]_0 = (1,5\text{-}6,0) \cdot 10^{-4}$  моль/л. В условиях опытов окисление 3-ААТ озono-воздушной смесью протекает за 20 минут. Основным продуктом реакции является 3-ААБК (71,2%), также идентифицированы небольшие количества 3-ацетаминобензилбромида (3,8%) и «следы» 3-ацетаминобензальдегида (рис.1). Характерно, что в условиях опытов в отсутствие озона окисление 3-ААТ молекулярным кислородом практически не происходит.

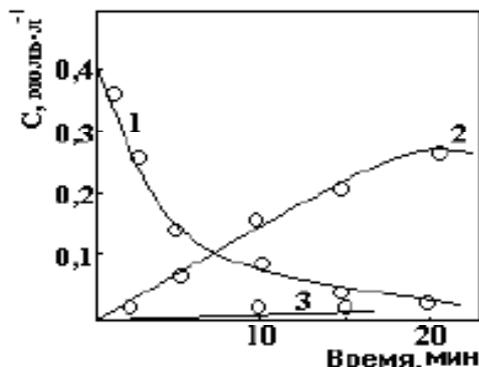


Рис. 1. Изменение концентрации компонентов реакционной смеси при озонировании 3-ААТ в присутствии кобальтбромидного катализатора при 368К: 1 – 3-ААТ; 2 – 3-ААБК; 3-ацетаминобензилбромид,  $[\text{AcNHArCH}_3]_0 = 0,4$ ;  $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 0,1$ ;  $[\text{KBr}]_0 = 0,1$ ;  $[\text{O}_3]_0 = 4,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л.

Начальная скорость каталитической реакции окисления линейно зависит от концентрации реагентов, имеет первый порядок по катализатору, субстрату и озону и не зависит от концентрации молекулярного кислорода (рис.2):

$$r = [\text{AcNHArCH}_3]_0 [\text{O}_3]_0 [\text{Co}^{2+}]_0 [\text{Br}^-]_0$$

В табл. 1 приведены результаты исследований, которые получены при окислении 3-ААТ в присутствии кобальтбромидного катализатора различного состава.

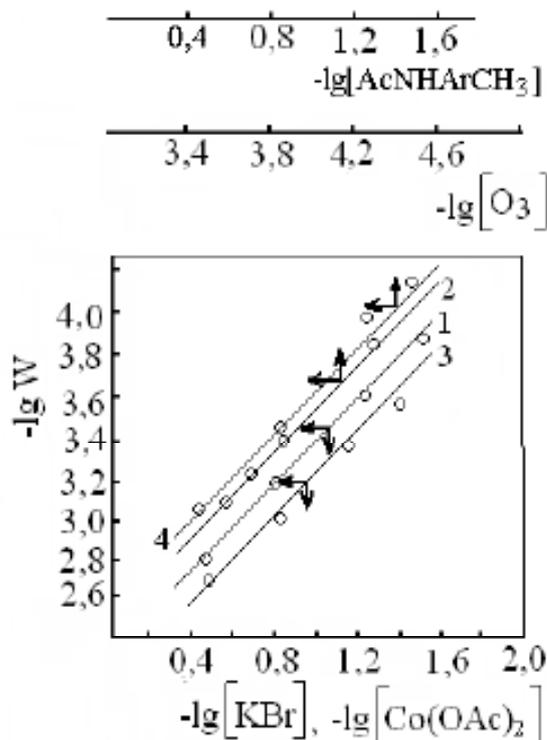


Рис.2 Зависимость скорости окисления 3-ААТ от концентрации кобальт(II) ацетата – 1; субстрата – 2; калий бромида – 3; озона – 4.

Таблица 1

Окисление 3-ААТ в присутствии кобальтбромидного катализатора различного состава. (условия см. рис. 1).

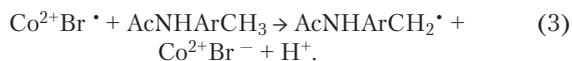
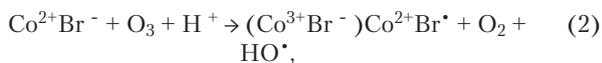
Ацетат кобальта, моль/л	Калий бромид, моль/л	Выход 3-ААБК, %
0,14	-	35,0
0,10	0,025	37,5
0,10	0,050	45,0
0,10	0,075	55,5
0,10	0,100	71,2
0,10	0,120	71,1
0,075	0,100	45,0
0,05	0,100	27,5
0,025	0,100	17,5

Видно, что при инициировании селективного окисления по метильной группе кобальт(II) ацетатом в отсутствие ионов брома образуется 3-ААБК выход которой не превышает 35,0 % даже при высоких концентрациях катализатора (0,14 моль·л<sup>-1</sup>). Добавка калий бромида, во-первых, увеличивает выход 3-ААБК и, во-вторых, существенно снижает оптимальную концентрацию кобальт(II) ацетата. Максимальная селективность окисления 3-ААТ достигается при соизмеримых концентрациях субстрата и катализатора при соотношении  $[\text{Co}^{2+}] : [\text{Br}^-] = 1:1$  (табл.1). Дальнейшее повышение концентрации калий бромида или соли кобальта не влияет на селективность окисления. В соответствии с литературными данными [2,3], повышение каталитической активности кобальт(II) ацетата в присутствии калий бромида, по-видимому, связано с об-

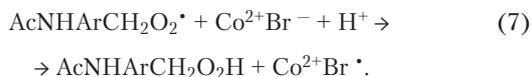
разованием высокоактивного металлбромидного комплекса  $\text{Co}^{2+}\text{Br}^{\bullet}$ .

Рассмотрим результаты кинетических исследований в рамках классической схемы цепной неразветвленной реакции.

Инициирование каталитическое (зарождение радикалов):



Продолжение цепи:



Обрыв цепи:



Кинетические параметры реакций каталитического цикла.  $[\text{3-ААТ}]_0 = 0,4$ ;  $[\text{O}_3]_0 = 4,5 \cdot 10^{-4}$ ;  $[\text{Co}(\text{OAc})_2]_0 = 0,1$ ;  $[\text{Co}^{2+}\text{Br}^-]_0 = 0,1$  моль/л

Реакция	К, л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>				E, кДж·моль <sup>-1</sup>	r <sub>368</sub> , моль·л <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
	293	313	343	368		
Озон + кобальт(II)	0,98·103	2,10·103	4,40·103	12,40·103	30,90	0,56
3-ААТ + озон	1,49	4,47	17,11	42,65	38,3±3,8	0,0077
3-ААТ + кобальт(III)	0,0014	0,004	0,0160	0,045	41,0±4,1	0,0018
3-ААТ+окисленный кобальтбромидный катализатор	0,0070	0,026	0,134	0,490	48,69	0,019

В начальный момент времени, когда в системе практически отсутствуют продукты окисления, образование активных частиц осуществляется по реакциям (1) и (2), а зарождение радикалов – по реакции (3). Непрерывная подача озона в систему позволяет поддерживать достаточно высокую концентрацию активной формы катализатора  $\text{Co}^{2+}\text{Br}^{\bullet}$ , а значит и высокую скорость образования ацетаминбензильных радикалов.

В условиях когда, когда  $[\text{O}_2]_0 \gg [\text{O}_3]_0 \approx 20$ , образующиеся радикалы трансформируются в ацетаминпероксидные радикалы (р. 4), дальнейшее превращение которых в рамках приведенной схемы возможно при условии:  $r_i = r_t \ll r_p$ , т.е. длина цепи  $\nu = r_{\text{опыт}} / r_i \gg 1$ . Однако, оценочные расчеты показывают, что в условиях опыта эти зависимости не соблюдаются:  $r_i(r_3) = r_t(r_8) \gg r_p(r_5; r_6; r_7)$ , а длина цепи  $\nu = r_{\text{опыт}} / r_i = 9,5 \cdot 10^{-4} / 12,4 \cdot 10^{-4} = 0,8$ . Скорее всего, в этих условиях окисление 3-ААТ развивается преимущественно по ионно-радикальному нецепному механизму, в соответствии с которым продукты окисления, в основном, образуется в результате гибели ацетаминпероксидных радикалов.

Скорость и селективность окисления 3-ААТ до 3-ААБК с ростом температуры увеличивается и достигает своего максимального значения при 368К (табл.2)

При дальнейшем увеличении температуры становится заметным термическое разложение озона, что ведет к снижению скорости окисления 3-ААТ.

Таблица 2

Влияние температуры на скорость и селективность озонирования 3-ААТ (условия см. рис. 1).

T, К	Скорость реакции, 10 <sup>4</sup> моль/л·с	Выход 3-ААБК, %
303	4,5	41,7
333	10,3	61,5
368	14,5	71,2
378	12,7	69,8

Как видно из табл.3, при общей тенденции к росту скорость реакции озонлиза растет медленнее, чем скорость реакции селективного окисления по метильной группе, что объясняет практическое повышение селективности при увеличении температуры реакции.

Таблица 3

#### 4 Выводы

Таким образом показано, что введение в систему 3-ААТ –  $\text{O}_3$  –  $\text{Co}^{3+}$  ионов брома вызывает увеличение скорости и селективности окисления субстрата по метильной группе с образованием 3-ААБК с выходом 71,2%. Повышение селективности окисления 3-ААТ в присутствии ионов брома объясняется накоплением в системе активного комплекса  $\text{Co}^{2+}\text{Br}^{\bullet}$ , который с более высокой скоростью чем ионы  $\text{Co}^{3+}$  вовлекают субстрат в селективное окисление по метильной группе.

#### Литература

1. Галстян А.Г. Каталитическое окисление 3-ацетаминотолуола озонородной смесью в уксусной кислоте / А.Г. Галстян, А.С. Бушуев, Т.М. Галстян // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2010. – Т.43, №1. – С. 50 – 53.

2. Sakota K., Kamiya J., Ohta N. // Bull. Chem. Soc. Japan. 1968. V.41. №3. P.641.  
 3. Захаров И.В., Галетий Ю.В., Адамян В.А. // Кинетика и катализ. 1988. Т.29. № 5. С.1072.

**Виявлено вплив природи модифікатора на основі полівінілпіролідону та натрієвого рідкого скла на морфологію та властивості поліпропілену. Встановлено, що модифікація поліпропілену призводить до збільшення ступеня кристалічності, границі міцності під час розривання, теплостійкості та жаростійкості**  
**Ключові слова:** полівінілпіролідон-силікатний модифікатор, поліпропілен, ступінь кристалічності

**Установлено влияние природы модификатора на основе поливинилпирролидона и натриевого жидкого стекла на морфологию и свойства полипропилена. Обнаружено, что модифицирование полипропилена ведет к повышению степени кристалличности, предела прочности при разрыве, теплостойкости и жаростойкости**  
**Ключевые слова:** поливинилпирролидон-силикатный модификатор, полипропилен, степень кристалличности

**The effects of nature of modifier basis on the polyvinylpyrrolidone and sodium water glass on the morphology and properties of polypropylene are found. Found that modification of polypropylene increases the degree of crystallinity, the boundary strength at breaking, heat resistance and heat resistance**

**Keywords:** polivinylpirolidon-silicate modifier, polypropylene, the degree of crystallinity

УДК 678.666:542.546:541.18

# СТРУКТУРА І ВЛАСТИВОСТІ КОМПОЗИТІВ НА ОСНОВІ ПОЛІПРОПІЛЕНУ ТА ПОЛІМЕР-СИЛІКАТНОГО МОДИФІКАТОРА

**А.В. Ганчо**  
Аспірант\*

**А.С. Масюк**  
Студент\*

**В.Є. Левицький**  
Професор, доктор технічних наук  
\*Кафедра хімічної технології переробки пластмас  
Національний університет "Львівська політехніка"  
вул. С.Бандери, 12, м. Львів, 79013  
Контактний тел.: (032) 258-25-04  
E-mail: vlevytskyj@lp.edu.ua

## Вступ

Досягнення в галузі створення нових полімер-неорганічних композитів дають змогу регулювати експлуатаційні та технологічні властивості полімерних матеріалів та одержати вироби з необхідними фізико-механічними, теплофізичними та реологічними характеристиками.

Як відомо, структура полімерних композитів формується не тільки мікрореологічними процесами на стадії їх переробки, але, значною мірою, залежатиме і від природи вихідних компонентів, технологічних параметрів змішування, міжфазних взаємодій на межі поділу, здатності компонентів до кристалізації та умов, при яких вона відбувається, присутності інших речовин тощо. Тому встановлення морфологічних особливостей досліджуваних композитів дає змогу не лише визначити чинники, які впливають на технологічну сумісність компонентів у вказаних матеріалах, але і прогнозувати їх технологічні та експлуатаційні властивості.

У цей же час, серед широкого кола термопластів одним з найбільш поширених є поліпропілен (ПП). Проте, основними його недоліками є висока горючість, недостатня міцність під час розривання та низька морозостійкість.

Одним з методів покращення ПП є його модифікація різноманітними дрібнодисперсними наноконпозиційними модифікаторами, які, насамперед, суттєво впливають на морфологію полімеру [1]. Крім того, відомо [2], що модифікація ПП нанорозмірними полімер-силікатними композитами призводить до зменшення ньютонівської в'язкості та підвищення температури склування.

Таким чином, при прогнозуванні впливу модифікатора на структуру ПП, а також для встановлення причин сумісності, потрібно звертати особливу увагу не тільки на властивості окремих компонентів та термодинамічні аспекти, але й на специфічні міжмолекулярні взаємодії, що виникають між ними. Крім того, дослідження впливу природи та вмісту модифікатора, характеру розподілу інгредієнтів, теплової обробки та технологічних умов переробки на