

содержимое колб до исчезновения комочков. Приставшие к стенкам частицы смывали небольшим количеством дистиллированной воды из промывалки. В болтушку приливали пять капель 1%-го раствора фенолфталеина, взбалтывали и медленно титровали 0,1 н. раствором едкого натра. Особенно внимательно титровали в конце реакции. Колбу при титровании постоянно взбалтывали до появления ясного розового окрашивания, не исчезающего в течение 20...30 с. Если после этого розовое окрашивание при взбалтывании болтушки не исчезало, титрование считали законченным; если же исчезало, то прибавляли еще три-четыре капли раствора фенолфталеина: появившееся розовое окрашивание указывало на окончание титрования. В том числе, когда добавление раствора фенолфталеина не сопровождалось появлением розового окрашивания, титрование продолжали. Если приготовленная к титрованию болтушка интенсивно окрашена, готовили третью болтушку из того же зерна и при титровании постоянно сравнивали получаемый оттенок в титруемой болтушке с ее начальным цветом [3, с.141].

Кислотность в градусах вычисляют по формуле:

$$X = \frac{V * K * 100}{10 * M_n} = 2VK,$$

Где V – объем 0,1н. раствора, пошедшего на титрование, мл;

K=0,95 – поправочный коэффициент к титру щелочи;

M_n – масса навески размолотого зерна, г.

Окончательный результат – среднее арифметическое параллельных определений в двух навесках. Отклонение между двумя параллельными определениями не должно превышать 0,2°.

Таблица 1 Результаты лабораторных исследований

Вид анализа	Тритикале	Рожь	Ячмень	Пшеница
Определение кислотности по болтушке	2,28°	2,57°	2,66°	2,76°

Вывод

Из таблицы 1 видно, что все значения кислотности зерна соответствуют норме, т.е. не превышают 3°. Следовательно, все виды зерна, взятого для анализа, были здоровыми и созревшими. Но на кислотность влияет не только правильность хранения зерна, но и условия его произрастания и правильность сбора. Данные виды зерна выращивались на Могилевской областной соргоиспытательной станции, поселок Дашковка Могилевская область. Все виды выращивались в одинаковых условиях, следовательно, результаты анализа практически одинаковые.

Использованные источники

- 1 Казаков Е.Д. Зерноведение с основами растениеводства. – 3-е изд., доп. И перераб. – М.: Колос, 1983. – 352 с.
- 2 ГОСТ 5670-96// Хлебобулочные изделия. Методы определения кислотности: Изд. Офиц. – Мн. Госстандарт, 1997.
- 3 Казаков Е.Д. Методы оценки качества зерна. – М.: Агропромиздат, 1987. – 215 с.

КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ АЛЮМИНАТОВ И АЛЮМОСИЛИКАТОВ В СИСТЕМЕ MgO–Al₂O₃–SiO₂, МОДИФИЦИРОВАННОЙ ОКСИДАМИ НЕКОТОРЫХ 3d-ЭЛЕМЕНТОВ

Салычиц О.И., Орехова С.Е.

Белорусский государственный технологический университет, Беларусь

На основе системы MgO–Al₂O₃–SiO₂ разработаны керамические кордиеритсодержащие материалы с низким температурным коэффициентом линейного расширения (α) и высоким удельным объемным электрическим сопротивлением (ρ_V). Однако вследствие большой скорости образования магниевого алюмосиликата – кордиерита Mg₂Al₄Si₅O₁₈ и малого интервала спекания материалов на его основе достичь необходимой степени спекания кордиеритовой керамики и одновременно в полной мере провести синтез кордиерита сложно. Это обуславливает повышенную пористость, недостаточные механическую прочность и плотность кордиеритовой керамики. Указанные недостатки, а также недолговечность и высокая стоимость изделий из кордиерита из-за высокой энергоемкости (1623–1723 К) производства, ограничивают их применение в качестве термостойких и электроизоляционных материалов в современных технологических процессах.

Установлено [1,2], что модифицирование магниийалюмосиликатной системы оксидами некоторых 3d-элементов способствует улучшению физико-химических, тепло- и электрофизических свойств материалов ($\alpha = (0,84-1,4) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ и $\rho_V = (1,23-1,44) \cdot 10^{11} \text{ Ом}\cdot\text{см}$), полученных на основе магниевого алюмосиликата – кордиерита Mg₂Al₄Si₅O₁₈. Синтез таких материалов осуществляется в интервале температур (1423–1473 К).

Цель работы – изучение влияния природы модифицирующих добавок на характер процессов фазообразования в магниийалюмосиликатной системе, модифицированной оксидами некоторых 3d-элементов.

Синтез опытных образцов выполнен по стандартной керамической методике. Составы исследуемых

керамических композиций получены в результате частичного эквимолекулярного замещения MgO в составе кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ на оксиды FeO, MnO, CuO, Cu_2O и ZnO.

В качестве сырьевых компонентов использовались огнеупорная глина, технический глинозем, тальк и химически чистые соединения – оксид железа (II) FeO («марка ч»), карбонат марганца (II) $MnCO_3$ (марка «ч»), гидроксокарбонат меди (II) $(CuOH)_2CO_3$ («марка ч»), оксид меди Cu_2O (I) (марка ч) и оксид цинка ZnO («марка х»). Опытные образцы получали методом полусухого прессования порошкообразных реакционных смесей с влажностью 7 % при давлении прессования 20–25 МПа.

Процесс взаимодействия в исследуемых реакционных смесях изучали методом количественного рентгенофазового анализа (РФА) в изотермических условиях. Изотермическую термообработку образцов проводили в электрической печи SNOL 7,2 / 1300 с программным управлением при температурах 1173, 1223, 1273, 1373, 1423, 1473 и 1523 К в течение 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5 и 3,0 ч. Исследуемые образцы, помещенные на корундовую подложку, быстро вносили в электрическую печь, нагретую до температуры опыта, и выдерживали в течение заданного промежутка времени. После этого образцы извлекали из печи и закаливали до комнатной температуры на металлической подложке. При определении скорости образования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов методом количественного рентгенофазового анализа (РФА) условия получения дифрактограмм для всех образцов были одинаковыми: дифрактометр ДРОН-3 с использованием Cu-K α -излучения ($\lambda=0,15417$ нм) с Ni-фильтром. Данные эксперимента проверялись дважды.

В ходе исследований установлено, что природа модифицирующих оксидов закономерно влияет на качественный состав продуктов взаимодействия в изучаемых модифицированных магнийалюмосиликатных системах $MgO(Cu_2O)-Al_2O_3-SiO_2$ и $MgO(RO)-Al_2O_3-SiO_2$, где R – Zn, Fe (II), Mn (II) и Cu (II).

В качестве первичного продукта взаимодействия во всех исследуемых системах образуются алюминаты модифицирующих элементов. По мере усиления основного характера химической природы модифицирующих элементов устойчивость их алюминатов в ходе дальнейшего взаимодействия снижается. Менее устойчивы алюминаты, образованные элементами основной природы (Mg, Mn, Fe). Необходимость дополнительного содержания в структуре этих соединений более кислотного по сравнению с катионом Al^{3+} катиона Si^{4+} обуславливает дальнейшее диффузионное взаимодействие между алюминатами магния, марганца, железа и соединениями, содержащими катион Si^{4+} (силикатами и оксидом кремния (IV)), с образованием твердых растворов алюмосиликатов.

Поэтому характерной особенностью процесса фазообразования в исследуемых магнийалюмосиликатных материалах, модифицированных оксидами MnO, FeO, является образование твердых растворов алюмосиликатного ряда, рентгенограммы которых близки полученным для высоко- и низкотемпературных модификаций кордиерита $Mg_2Al_4Si_5O_{18} - R_2Al_4Si_5O_{18}$, где R – Fe (II) и Mn (II).

Качественный фазовый состав исследуемых материалов, модифицированных оксидами ZnO и CuO, характеризуется присутствием более устойчивых по сравнению с алюминатами марганца и железа, твердых растворов алюминатов $MgAl_2O_4-ZnAl_2O_4$ и $MgAl_2O_4-CuAl_2O_4$ и силикатов различного состава. Образование магниевого алюмосиликата низкотемпературной модификации $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ характерно лишь для цинксодержащих образцов.

При проведении кинетических исследований за степень превращения в ходе реакций фазообразования β принимали отношение количества продукта, образовавшегося к моменту времени t в текущем опыте, к количеству продукта, образовавшемуся при условии протекания реакции до конца. Процесс считали завершённым, если на дифрактограммах исследуемых образцов интенсивности пиков оставались неизменными при увеличении времени изотермической выдержки.

Анализ кинетических кривых зависимости степени превращения от времени изотермической термообработки показал, что наиболее интенсивно процесс фазообразования при всех температурах термообработки протекает в течение первых 30–45 мин, затем он замедляется, постепенно приближаясь к завершению.

Установлено существенное влияние электронной структуры модифицирующих элементов на интенсивность взаимодействия в исследуемых системах. Наибольшая скорость взаимодействия характерна для составов, модифицированных оксидами элементов с меньшим числом валентных 3d-электронов, а, следовательно, с меньшим «эффектом обратного экранирования» 3d-орбитали и энергией связи валентных 3d-электронов с ядром.

Для обработки экспериментальных данных по кинетике фазообразования и выбора модели механизма протекающих процессов был использован ряд кинетических уравнений, представленных в литературе [3]. Использование дисперсионного соотношения Фишера при анализе полученных для каждого уравнения зависимостей степени превращения от времени изотермической термообработки $F(\beta) = f(t)$, показало, что гипотеза линейности [4] может быть принята во всем исследованном интервале температур лишь для диффузионных моделей физико-химического взаимодействия анти-Гинстлинга-Броунштейна и анти-Яндера [3].

Уравнения анти-Яндера и анти-Гинстлинга-Броунштейна основаны на одних и тех же предпосылках о том, что лимитирующей стадией процесса образования новой фазы в реакциях порошкообразных смесей, состоящих из сферических частиц, является противодиффузия реагентов через слой продукта. Но они применимы для процессов, отличающихся скоростью изменения степени превращения в ходе реакции взаимодействия [3]. Кинетика образования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов

низкотемпературной модификации в модифицированных магнийалюмосиликатных системах лучше всего описывается уравнением анти-Гинстлинга-Броунштейна (константа $K_{АГБ}$). Скорость образования высокотемпературной модификации алюмосиликатов типа «кордиерит» подчиняется уравнению анти-Яндера (константа $K_{АЯ}$).

В результате математической обработки экспериментальных данных с использованием выбранных кинетических уравнений определены значения энергии активации и константы скорости процессов фазообразования в исследуемых модифицированных магнийалюмосиликатных системах.

Интенсификация реакций фазообразования в исследуемых системах подтверждается значениями констант скорости процессов образования алюминатов и алюмосиликатов в модифицированных магнийалюмосиликатных системах по сравнению с исходной немодифицированной системой $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ (таблица).

Значительной активизации процесса образования алюмосиликатов низкотемпературной модификации во всех исследуемых образцах способствует повышение реакционной активности оксида кремния (IV) в результате разрыхления и повышения степени дефектности кристаллической решетки SiO_2 вследствие полиморфного превращения α -кварца в β -кristаболит, что подтверждается данными РФА. Повышение температуры термообработки вследствие ускорения диффузионных процессов закономерно обуславливает увеличение константы скорости реакций фазообразования продуктов взаимодействия в исследуемых системах.

Таблица Константы скорости процессов образования твердых растворов алюминатов и алюмосиликатов в системах $MgO(Cu_2O)-Al_2O_3-SiO_2$ и $MgO(RO)-Al_2O_3-SiO_2$, где R – Zn, Fe (II), Mn (II) и Cu (II)

Система	Температура, К	Алюмосиликаты		
		Алюминаты $MgAl_2O_4 - RAl_2O_4$ $K_{АГБ}, ч^{-1}$	$Mg_2Al_4Si_5O_{18} - R_2Al_4Si_5O_{18}$ $K_{АГБ}, ч^{-1}$	$K_{АЯ}, ч^{-1}$
$MgO-Al_2O_3-SiO_2$	1473	–	$0,91 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,80$
$MgO(MnO)-Al_2O_3-SiO_2$	1473	–	–	$3,78 \pm 0,80$
$MgO(FeO)-Al_2O_3-SiO_2$	1473	$3,90 \pm 1,00$	$3,24 \pm 0,80$	$2,57 \pm 0,35$
$MgO(Cu_2O)-Al_2O_3-SiO_2$	1473	$2,23 \pm 0,50$	$4,27 \pm 1,0$	$4,80 \pm 1,00$
$MgO(CuO)-Al_2O_3-SiO_2$	1273	$2,41 \pm 0,44$	–	–
$MgO(ZnO)-Al_2O_3-SiO_2$	1473	$3,26 \pm 1,00$	$1,47 \pm 0,40$	–

Таким образом, экспериментально установлены закономерности процессов фазообразования в магнийалюмосиликатных системах, модифицированных оксидами некоторых 3d-элементов, определены кинетические уравнения, энергии активации и константы скорости исследуемых процессов. Установлено адекватное соответствие закономерностей протекания реакций фазообразования в исследуемых системах кинетическим уравнениям анти-Гинстлинга-Броунштейна и анти-Яндера, что позволяет считать возможным применение диффузионной модели для описания механизмов лимитирующих стадий процессов фазообразования в исследуемых модифицированных магнийалюмосиликатных системах.

$$F_{АГБ}(\alpha) = 1 + \frac{2}{3}\alpha - (1 + \alpha)^3 = K_{АГБ}\tau \quad (1)$$

$$F_{АЯ}(\alpha) = ((1 + \alpha)^3 - 1)^2 = K_{АЯ}\tau \quad (2)$$

где α – степень превращения;

τ – время изотермической термообработки, ч;

$K_{АГБ}$ и $K_{АЯ}$ – константы уравнений анти-Гинстлинга-Броунштейна и анти-Яндера соответственно.

Использованные источники

- Салычиц О.И., Орехова С.Е. // Огнеупоры и техническая керамика. – 2007. – № 3. – С. 3–8.
- Дятлова Е.М., Салычиц О.И. // Труды БГТУ. Серия III. Химия и технология неорганических веществ. – 2006. – Вып. XIV. – С. 91–94.
- Третьяков Ю.Д. Твердофазные реакции. – М.: Химия, 1978. – 360 с.
- Спиридонов В.П., Лопаткин А.А. Математическая обработка физико-химических данных. – М.: МГУ, 1970. – 222 с.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТОДОМ ЯМР¹H-СПЕКТРОСКОПИИ СОСТАВА И СТРОЕНИЯ (СО) ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ДИАЛЛИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГУАНИДИНА

Сивов Н.А.*, Хаширова С.Ю.**, Глупова З.А.**, Ганева Р.Р.**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Россия

**Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Россия

Ионообменные сорбенты, коагулянты и флокулянты, биоциды, разделительные мембраны, структураторы почв, модели биополимеров, полимерные носители различного рода функциональных фрагментов – таков далеко не полный перечень практического применения синтетических полиэлектролитов.