

784-ქ  
2007



საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე  
PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

**ქიმიის სერია**

**CHEMICAL SERIES**

**СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

ISSN – 0132 – 6074

2007 № 3

ტომი  
Volume 33

Том

თბილისი – TBILISI – ТБИЛИСИ

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე  
PROCEEDINGS OF THE GEORGIAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
ИЗВЕСТИЯ НАЦИОНАЛЬНОЙ АКАДЕМИИ НАУК ГРУЗИИ

ქიმიის სერია  
**CHEMICAL SERIES**  
**СЕРИЯ ХИМИЧЕСКАЯ**

---

ISSN - 0132 - 6074

ტომი

Volume 33 № 3

Том

ჟურნალი დაარსდა 1975 წელს  
The Journal is founded in 1975  
Журнал основан в 1975 году

წელიწადში 4 ნომერი  
4 numbers annually  
4 номера в год

თბილისი - TBILISI - ТБИЛИСИ

2007

## სარედაქციო კოლეგია

თანდრონიკაშვილი (რედაქტორი), თაგლაძე, იბარათაშვილი, გგველესიანი, ირუჟილო (პოლონეთი), ექემერთელიძე, შსამსონია, გცინცაძე (რედაქტორის მოადგილე), გციციშვილი, ვციციშვილი (რედაქტორის მოადგილე), კვაფარიძე (რედაქტორის მოადგილე), ჯჯაფარიძე

პასუხისმგებელი მდივანი რ.ცისკარიშვილი  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი  
0186 თბილისი, ჯიქიას ქ. № 5; ტელ. 54-15-68; ელ.ფოსტა: chematsne@postage

## EDITORIAL BOARD

T.Andronikashvili (Editor), T.Agladze, I.Baratashvili, G.Gvelesiani, K.Japaridze (Associate Editor), J.Japaridze, E.Kemertelidze, Jan K.Rózylo (Poland), Sh.Samsonia, G.Tsintsadze (Associate Editor), G.Tsitsishvili, V.Tsitsishvili (Associate Editor)

Executive Secretary R.Tsiskarishvili  
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry  
5 Jikia str., Tbilisi 0186; tel.: 54-15-68; e-mail: chematsne@postage

## РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т.Г.Андроникашвили (редактор), Т.Р.Агладзе, И.Б.Бараташвили, Г.Г.Гвелесиани, Дж.И.Джапаридзе, К.Г.Джапаридзе (заместитель редактора), Э.П.Кемертелидзе, Я.К.Ружи́ло (Польша), Ш.А.Самсония, Г.В.Цинцадзе (заместитель редактора), Г.В.Цицишвили, В.Г.Цицишвили (заместитель редактора)

Ответственный секретарь Р.П.Цискаришвили  
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили  
0186 Тбилиси, ул. Джикия 5; тел. 54-15-68; эл.почта: chematsne@postage



**შინაარსი**

**ატომბანული ქიმიის**

- ორიფვა, თ.ჩახუნაშვილი.* აქტიური დანაფარის ფუფესთან შექვილელობის შესწავლა ტიტან-ტყვიის დიოქსიდის ანოდეში\* 283
- ნლოლაძე, მწეროძე, ს.ზასლავსკი.* ნახშირბადის საწყისი სტრუქტურის როლი ალმასის სინთეზის პროცესზე\* 291

**ანალიზური ქიმიის**

- ნხოქუაგა, დ.პიბილეიშვილი, დ.ჯინჭარაძე.* კურორტ ცაიშის პელოიდის ქიმიური ბუნება\* 296

**ორბანული ქიმიის**

- თათორიშვილი, ხ.კობერიძე, ო.შუკბანიანი.* მეთილდემეთოქსილიდანსა და ციკლოპექსა-1,3-დიენს შორის პიდროსილილირების რეაქციის ქვანტურ-მექანიკური AM1 გათვლები\* 300

**ფიზიკური ქიმიის**

- თმარსავიშვილი, მ.მაჭავარიანი, ნ.როფიცი.* მუხტისა და ელექტრონების ავგზნების ენერჯის გადატანის პროცესები ელექტროქემილუმინესცენციურ სისტემებში\* 309
- თმარსავიშვილი, რ.ჩიქოვანი, თ.მზეიძე, ი.ბერეჯიანი, ვ.ტატიშვილი, მ.მაჭავარიანი, ნ.როფიცი.* ოპტოქემოტრონული სენსორების ოპტიკური თვისებების კვლევა გამოსხივების დაბალი ინტენსივობის დროს\* 313
- მანკაშვილი, თ.მარსავიშვილი, მ.მაჭავარიანი, ჯ.ჯაფარიძე, ნ.როფიცი.* ოპტოქემოტრონული სენსორების ელექტროქიმიური თვისებების კვლევა\* 317

- ღებრიკაშვილი, თ.კორძაზია, ნ.ფირცხალავა, მ.ზაუტაშვილი, მ.მაგანია, ი.რუბაშვილი.* რადიკალის ბუნების გავლენა ბენზოლის ორჩანაცვლებული იზომერული წარმოებულების ნარევის დაყოფის თვისებებზე\* 323

- კაციციშვილი, ვ.წინწკალაძე, თ.შარაშენიძე, ნ.ბურჯიაშვილი.* ზოვიერთი იზოსტრუქტურული ცეოლითების შესწავლა O<sub>2</sub> სპექტროსკოპიის მეთოდით\* 328

- კაციციშვილი, ს.ურუტაძე, ნ.ოსიპოვა, თ.კვერნაძე.* ლომონტიტზე მიმდინარე იონმიმოცვლის კინეტიკა დინამიკურ პირობებში\* 332

- გველეხიანი, ვ.ბაღდავაძე, ი.ჯანელიძე, ქ.უკულაძე.* Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> და SiO<sub>2</sub> ოქსიდების ნარევის კარბოთერმული ადღგენის თერმოდინამიკური ანალიზი\* 336

**გაღამომლექულურ ნაერთთა ქიმიის**

- მგურგენიშვილი, ვ.პაპაგა, ი.ჩიტრეკაშვილი, ზ.შოლოდინაშვილი, კ.ებრაღიძე, რ.ცისკარიშვილი, თ.ძიგვაშვილი.* ტრიბოქიმიური პროცესების შესწავლა პოლიფენილენოქსიდის ხახუნის პროცესში\* 341

**შარმაქოქიმიის**

- ქვლეუთიანი, ვ.ცაგარეიშვილი.* აღსორბციული ბენტონიტური ფუძე\* 344

**ქიმიური ეპოლოგის**

- თუჩანეიშვილი, ნ.წეროძე, ნ.ნონიკაშვილი, ა.დოლიძე.* ნავთობური საწვავების ეკოლოგიური მახასიათებლების გაუმჯობესება კატალიზური მეთოდებით\* 349

\* რეზიუმე



<i>ადოლიძე, ვაცციშვილი, თედგუაძე, იმიქაძე, ლდოლიძე.</i>	საქართველოში გაუკარგისებული პესტიციდების მარაგის გაუვნებელოების შესაძლო მეთოდები	350
<i>ადოლიძე, თაზალია, დ.სუპატაშვილი, იმიქაძე, ავოლეითანი.</i>	სამხედრო-ეკოლოგიის პრობლემები და მათი გადაჭრის გზები პატარა ქვეყნებში*	358
<b>ახალი მასალები</b>		
<i>ნაილოძე, ებუაძე, მ.შარბიძე, რ.ბოჭორიშვილი.</i>	ბიოპოლიმერი ტექსტილისათვის*	366
<b>ქიმიური ტექნოლოგია</b>		
<i>იბერტენიშვილი, ვერონინი.</i>	კრისტალური შემავსებლის გავლენა კომპოზიტორი მინანქრების თვისებებზე*	370
<i>ზ.კობაძე, მ.შალამბერიძე, ნლომთაძე.</i>	ზედაპირულადექტიური ნივთიერებების წყალხსნარებით მოდიფიცირებული პოლიქლოროპრენის წებოს ანომალური სიბლანტის ეფექტის შენარჩუნების დროისა და მისი აღდგენის შესაძლებლობების დადგენა*	373
<i>ზ.კობაძე, მ.შალამბერიძე, ნლომთაძე.</i>	მოდიფიცირებული პოლიქლოროპრენის წებობებისაგან დამზადებული ნაკერების სითბოსადმი და წყლისადმი მდგრადობის ამაღლების შესაძლებლობანი სამხედრო დანიშნულების ფეხსაცმელში	374
<b>მსუბუქი მრეწველობის ტექნოლოგია</b>		
<i>მდათუაშვილი, ნდოლიძე, ლ.ლურსმანაშვილი, ქჩირვაძე, ი.უგრეხელიძე.</i>	მაღალმოდულური ბოჭკოს შემცველი ქსოვილების ნაკერებში ძაფების წანაცვლების კვლევა*	379
<i>ქჩირვაძე, ნდოლიძე, მდათუაშვილი, ი.უგრეხელიძე.</i>	მეხილეთა სპექტანსაცმლის დამზადებისათვის გამოყენებული მასალების კვლევა	380
<b>გამოსათხოვარი</b>		383
<b>ინფორმაცია ავტორებისათვის</b>		385

\* რეზიუმე



CONTENTS

**INORGANIC CHEMISTRY**

*T.Rokva, T.Chakhunashvili.* Study of the Adhesion of Active Coating with a Base in Titanium-Lead Dioxide Anodes\* 283

*N.Loladze, M.Tserodze, S.Zaslavski.* Influence of Carbons Starting Structure on Process of Diamond Syntesis\* 291

**ANALYTICAL CHEMISTRY**

*N.Bokuchava, D.Bibileishvili. D.Jincharadze.* Chemical Nature of Peloid of Tsaishi Resort\* 296

**ORGANIC CHEMISTRY**

*T.Tatishvili, K.Koberidze, O.Mukbaniani.* Quantum-Mechanical AM1 Calculations for Hydride Addition Reaction of Methylmethoxysilane to Cyclohexa-1,3-diene 297

**PHYSICAL CHEMISTRY**

*T.Marsagishvili, M.Machavariani, N.Rozhitskii.* Charge Transfer and Electrons' Excitation Energy Transfer Processes in Electrochemiluminescent Systems\* 309

*T.Marsagishvili, R.Chikovani, T.Mkheidze, I.Beregchian, G.Tatishvili, M.Machavariani, N.Rozhitskii.* Investigation of Optical Properties of Optochemotronic Sensors at Low Intensity of Radiation\* 313

*M.Chankashvili, T.Marsagishvili, M.Machavariani, J.Japaridze, N.Rozhitskii.* Investigation of Electrochemical Properties of Optochemotronic Sensors\* 317

*L.Eprikashvili, T.Kordzakhia, N.Pirtskhalava, M.Zautashvili, M.Dzagania, I.Rubashvili.* Influence of the Nature of the Radicals of the Bisubstituted Benzene Derivatives on the Character of the Separation of their Mixture\* 323

*V.Tsitsishvili, G.Tsintskaladze, T.Sharashenidze, N.Burkiashvili.* Investigation of Some Iso-Structural Zeolites by IR Spectroscopy\* 328

*V.Tsitsishvili, S.Urotadze, N.Osipova, T.Kvernadze.* Ion Exchange Kinetics on Laumontite in Dynamic Conditions\* 332

*G.Gvelesiani, J.Bagdavadze, I.Janelidze, K.Ukleba.* Thermodynamic Analysis of Carbothermal Reduction of Mixture of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SiO<sub>2</sub> Oxides\* 336

**CHEMISTRY OF MACROMOLECULAR COMPOUNDS**

*M.Gurgenishvili, G.Papava, I.Chitrekashvili, Z.Molodinashvili, K.Ebratidze, R.Tsiskarishvili, T.Dzighvashvili.* Study of Tribochemical Processes During Friction of Polyphenylenoxide\* 341

**PHARMACOCHEMISTRY**

*K.Goletiani, G.Tsagareishvili.* Adsorbing Bentonitic Base\* 344

**CHEMICAL ECOLOGY**

*T.Uchaneishvili, N.Tserodze, N.Nonikashvili, A.Dolidze.* Catalytic Improvement of Ecological Parameters of Oil Fuels\* 349

\* Summary

*A.Dolidze, V.Tsitsishvili, T.Dgebuadze, I.Mikadze, L.Dolidze.* Possible Methods of Neutralization of the Stock of Obsolete Pesticides in Georgia\* 354

*A.Dolidze, T.Akhalaia, D.Supatashvili, I.Mikadze, A.Goletiani.* Problems of Military Ecology and their Solutions in Small Countries 355

**NEW MATERIALS**

*N.Pailodze, E.Buadze, M.Sharabidze, R.Bochorishvili.* Biopolymer for Medical Textile\* 366

**CHEMICAL TECHNOLOGY**

*I.Berdzenishvili, V.Erochin.* Influence of Crystal Fillers on Properties of Composite Enamels\* 370

*Z.Kopadze, M.Shalamberidze, N.Lomtadze.* Establishment of Anomaly Viscosity Effect Time Holding and Possibilities of its Recovery During Application of Polychloroprene Glue, Modified by Surfactant Solutions\* 373

*Z.Kopadze, M.Shalamberidze, N.Lomtadze.* Possibility to Increase Heat and Water Resistance of Glued Compounds on Application of Modified, High Concentrated Polychloroprene Glue for Military Boots\* 376

**INDUSTRIAL TECHNOLOGY**

*M.Datuashvili, N.Dolidze, L.Lursmanashvili, K.Chirgadze, I.Ugrekheldze.* Research of Strike Strings of High-Designed Fibres\* 379

*K.Chirgadze, N.Dolidze, M.Datuashvili, I.Ugrekheldze.* Study of Material for Overall's Fruiterer\* 382

**CONDOLENCE** 384

**INFORMATION for AUTHORS** 385

\* Summary

## СОДЕРЖАНИЕ

**НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Т.В.Роква, Т.А.Чахунашвили.* Изучение сцепления активного покрытия с основой в титандиоксидносвинцовых анодах 281

*И.Т.Лоладзе, М.П.Церодзе, С.И.Заславский.* Роль исходной структуры углерода в процессе синтеза алмаза 284

**АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Н.В.Бокучава, Д.В.Бибелишвили, Д.Г.Джсинчарадзе.* Химическая природа пелоида курорта Цаиши 292

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Г.Н.Татришвили, Х.Е.Коберидзе, О.В.Мукбаниани.* Квантово-механические АМ1 расчеты гидридного присоединения метилдиметоксисилана к циклогекса-1,3-диену 300

**ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

*Т.А.Марсагишвили, М.Н.Мачавариани, Н.Н.Рожицкий.* Процессы переноса заряда и энергии возбуждения электронов в электрохемилуминисцентных системах 301

*Т.Марсагишвили, Р.Чиковани, Т.Мхеидзе, И.Берегчян, Г.Татишвили, М.Мачавариани, Н.Рожицкий.* Исследование оптических свойств оптохемотронных сенсоров при низкой интенсивности излучения 310

*М.Чанкашвили, Т.Марсагишвили, М.Мачавариани, Дж.Джапаридзе, Н.Рожицкий.* Исследование электрохимических свойств оптохемотронных сенсоров 314

*Д.Г.Эприкашвили, Т.Н.Кордзахия, Н.В.Пирихалава, М.Г.Зауташвили, М.А.Дзагания, И.М.Рубашвили.* Влияние природы радикалов изомерных димазещенных производных бензола на характер разделения их смесей 318

*В.Г.Цицишвили, Г.П.Цинцаладзе, Т.В.Шарашенидзе, Н.О.Буркиашвили.* Изучение некоторых изоструктурных цеолитов методом ИК-спектроскопии 324

*В.Г.Цицишвили, С.Л.Уротадзе, Н.А.Осипова, Т.К.Квернадзе.* Кинетика ионного обмена на ломонтите в динамических условиях 329

*Г.Г.Гвелесиани, Д.И.Багдавадзе, И.С.Джанелидзе, К.З.Уклеба.* Термодинамический анализ карботермического восстановления смеси оксидов  $Cr_2O_3$  и  $SiO_2$  333

**ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

*М.Б.Гургенишвили, Г.Ш.Папава, И.А.Читрекашвили, З.П.Молодинашвили, К.Г.Эбралидзе, Р.П.Цискаришвили, Т.Р.Дзизгашвили.* Характер трибохимических процессов, протекающих в полифениленоксиде при трении 337

**ФАРМАКОХИМИЯ**

*К.М.Голетиани, Г.В.Цагареишвили.* Адсорбционная бентонитовая основа 342

**ХИМИЧЕСКАЯ ЭКОЛОГИЯ**

*Г.Г.Учанейшвили, Н.П.Церодзе, Н.У.Ноникашвили, А.В.Долидзе.* Улучшение экологических характеристик нефтяных топлив каталитическими методами 345



*А.В.Долидзе, В.Г.Цицишвили, Т.А.Дзебуадзе, И.И.Микадзе, Л.А.Долидзе.* Возможные методы обезреживания запаса непригодных пестицидов в Грузии\* 354

*А.Долидзе, Т.Ахалаия, Д.Супаташвили, И.Микадзе, А.Голетиани.* Проблемы военной экологии и пути их решения в малых странах\* 358

**НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

*Н.О.Пашлодзе, Е.П.Буадзе, М.Р.Шарабидзе, Р.И.Бочоришвили.* Использование биоводорода в низкотемпературных топливных элементах 359

**ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ**

*И.Г.Бердзенишвили, В.В.Ерохин.* Влияние кристаллических наполнителей на свойства композиционных эмалей 367

*З.В.Копадзе, М.М.Шаламберидзе, Н.З.Ломтадзе.* Установление времени сохранения эффекта и возможности восстановления аномалии при применении модифицированных растворами ПАВ полихлоропропеновых клеев 371

*З.В.Копадзе, М.М.Шаламберидзе, Н.З.Ломтадзе.* Возможности повышения теплостойкости и водостойкости клеевых соединений при применении модифицированных полихлоропропеновых клеев для военной обуви\* 376

**ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕГКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

*М.В.Датуашвили, Н.А.Долидзе, Л.Г.Лурсманашвили, К.А.Чиргадзе, И.И.Угрехелидзе.* Исследование сдвига нитей в швах для тканей из высокомолекулярных волокон 377

*К.А.Чиргадзе, Н.А.Долидзе, М.В.Датуашвили, И.И.Угрехелидзе.* Исследование материалов для спецодежды фруктоводов\* 382

**СОБОЛЕЗНОВАНИЕ**

**ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ** 384  
385

\* Резюме

## ИЗУЧЕНИЕ СЦЕПЛЕНИЯ АКТИВНОГО ПОКРЫТИЯ С ОСНОВОЙ В ТИТАНДИОКСИДНОСВИНЦОВЫХ АНОДАХ

Т.В.Роква, Т.А.Чахунашвили

*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе*

В предыдущем сообщении [1] были представлены данные рентгенографического и электронномикроскопического исследования активного покрытия из диоксида свинца на анодах с титановой основой – титандиоксидносвинцовых анодах (ТДСА).

Одним из основных факторов, определяющих эффективность ТДСА, является качество сцепления (адгезии) диоксидносвинцового покрытия с титановой основой.

Очевидно, что чем выше адгезия  $PbO_2$ -покрытия к титановой основе, тем выше стойкость анода против пассивации. Покрытие, в первую очередь, механически защищает поверхность титановой основы от проникновения электролита к нему, предотвращая тем самым разряд молекул воды с образованием плохопроводящего оксидного слоя на титане. Во-вторых, проводящий слой  $PbO_2$  способствует перемещению процесса выделения кислорода от титана к поверхности  $PbO_2$ , обращенной в сторону электролита.

В условиях электролитического нанесения диоксида свинца на основу из титана, сцепляемость покрытия обеспечивается преимущественно за счет его механического сцепления в неровностях поверхности титановой основы. Следует также подчеркнуть, что нельзя не учитывать наличие специфической адгезии в контакте  $PbO_2 - Ti$ , так как определение прочности сцепления диоксида свинца с гладкой полированной, а также с катоднополированной титановой основой, поддается измерению и составляет величину порядка  $(0,02-0,49) \cdot 10^6$  Па.

С целью количественного определения прочности сцепления между титановой основой и покрытием из диоксида свинца нами был применен метод отрыва, описанный в литературе [2,3].

Образцы готовили из титана марки ВТ1-0 плоской прямоугольной формы (плита) толщиной 10мм. В центр плиты был вставлен конический штифт из титана той же марки, суженный конец которого образовывал с плитой единую плоскость, на которую наносили покрытие из  $PbO_2$ .

Прочность сцепления определяли на разрывной машине марки РТ-250 замером силы, необходимой для извлечения штифта из плиты, а следовательно, для отрыва от покрытия (см. рисунок 1). Скорость извлечения штифта составляла 6 мм/мин.

Сцепляемость определяется величиной отрывающей или срезающей силы, отнесенной на площадь сцепления и рассчитывается по формуле:

$$\sigma = \frac{P}{S} = \frac{P}{\pi r^2},$$

где  $\sigma$  – сцепляемость, Па;  $P$  – усилие отрыва, Н;  $S$  – площадь сечения штифта,  $m^2$ ;  $r$  – радиус штифта, м.

Подготовка поверхности титановой основы перед покрытием, а также нанесение покрытия из диоксида свинца проводили по ранее разработанной методике [4].

Измерения сначала проводили на образцах с покрытием, полученным двухступенчатым режимом электролиза, а затем на образцах, полученных только при второй ступени режима. Толщина диоксидносвинцового покрытия на первой ступени режима нанесения составляла  $\sim 0,02$  мм, на второй – 1 мм.



## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Роква Т.В., Чахунашвили Т.А.* Рентгенографическое и электронномикроскопическое исследование активного покрытия из диоксида свинца на анодах с титановой основой. Известия АН Грузии, серия химическая, 2007, т.33, №1, с. 9-13.
2. *Ваграмян А.Т., Соловьева З.А.* Методы исследования электроосаждения металлов. Москва: Изд-во АН СССР, 1960, 448 с. (с. 327-330).
3. *Гуцунишвили Г.Г.* Методы определения сцепляемости и усталостной прочности тонких электролитических антифрикционных покрытий. Заводская лаборатория, 1958, т. 24, №3, с. 333-335.
4. *Роква Т.В., Чахунашвили Т.А., Джапаридзе Л.Н.* Изготовление титан-двуокисно-свинцовых анодов для производства ЭДМ в опытно-промышленных условиях. Реф. сб. «Марганец», ГрузНИИТИ, 1984, № 4(94), с. 20-22.
5. *Разина Н.Ф.* Оксидные электроды в водных растворах. Алма-Ата: «Наука», 1982, 161 с. (с. 71).

აქტიური დანაფარის ფუძესთან შეჭიდულობის შესწავლა ტიტან-ბჟჟიის დიოქსიდის ანოდებზე

თეიმურაზ როკვა, თემურ ჩახუნაშვილი

რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

## რეზიუმე

ამგონებია, რომ ტიტანის ფუძის ქვიშაჭავიური დამუშავება მნიშვნელოვნად ზრდის ტყვიის დიოქსიდის აქტიური დანაფარის შეჭიდულობას ფუძესთან. დადგენილია, რომ ანოდური დენის მაღალ სიმკვრივეზე (3-8 მა/სმ<sup>2</sup>) მიიღება ტყვიის დიოქსიდის ტიტანის ფუძესთან მაღალი შეჭიდულობის მქონე დანაფარები: შეჭიდულობის სიმტკიცე (9,8-10,78) · 10<sup>6</sup> პა. მაღალ დენის სიმკვრივეზე (40-50 მა/სმ<sup>2</sup>) შეჭიდულობა ნაკლებია და შეადგენს (6,86-7,85) · 10<sup>6</sup> პა.

STUDY OF THE ADHESION OF ACTIVE COATING WITH A BASE IN TITANIUM-LEAD DIOXIDE ANODES

Teimuraz Rokva, Temur Chakhunashvili

Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

## SUMMARY

It has been demonstrated that a sand-jet processing of titanium base causes a considerable increase of the adhesion of lead dioxide active coating with a base. It has been established that at low anodic current densities (3-8 mA/cm<sup>2</sup>) a coatings of a high adhesion of lead dioxide with titanium base are obtained: adhesion strength (9,8-10,78) · 10<sup>6</sup> Pa. At high current densities (40-50 mA/cm<sup>2</sup>) an adhesion is less and comprises (6,86-7,85) · 10<sup>6</sup> Pa.

## РОЛЬ ИСХОДНОЙ СТРУКТУРЫ УГЛЕРОДА В ПРОЦЕССЕ СИНТЕЗА АЛМАЗА

Н.Т.Лоладзе, М.П.Церодзе, С.И.Заславский

*Грузинский Технический Университет*

До настоящего времени синтез алмазов в условиях высоких давлений и температур в области его термодинамической стабильности является наиболее распространенным и востребованным методом при промышленном производстве искусственных алмазов.

Известно, что одним из факторов, целиком меняющим кинетику спонтанной кристаллизации алмаза, является структура исходного углеродного сырья. В большинстве работ, посвященных данному вопросу, показана взаимосвязь между совершенством кристаллической структуры исходного углеграфитового материала и производительностью процесса алмазообразования.

Как известно, одним из основных показателей совершенства кристаллической структуры углеродных материалов принято считать их степень графитации, выражаемой как

$$\gamma_{002} = \frac{3.44 - d_{002}}{3.44 - 3.354} \quad (1)$$

где  $d_{002}$  – межплоскостное расстояние углеграфитового материала по направлению (002);  
3.354 – межплоскостное расстояние в совершенном природном графите;  
3.44 – межплоскостное расстояние в турбостратном углероде [1].

В качестве другого критерия для оценки совершенства графитной трехмерно-упорядоченной структуры в ряде работ [1,2] используется соотношение интенсивностей рентгеновских пиков от плоскостей [112] и [110]

$$G = \frac{I_{112}}{I_{110}} \quad (2)$$

Еще одним важным структурным параметром при характеристике углеродных и углеграфитовых материалов являются следующие величины – диаметр  $L_a$  и толщина (высота)  $L_c$  кристаллов (пакетов) графита.

Имеется целый ряд работ [3,4,5], в которых установлена способность различных по структуре углеродсодержащих материалов трансформироваться в алмаз в условиях высоких давлений  $P$  и температур  $T$  при каталитическом синтезе. Установлено, что лишь углеграфитовые материалы с хорошо сформированной кристаллической структурой, то есть с высокой степенью графитации  $\gamma_{002}$ , легко трансформируются в алмаз и характеризуются высокой степенью превращения  $\alpha$ .

Наиболее разупорядоченные формы углерода с наиболее низкими значениями  $\gamma_{002}$  (сажи, коксы и тому подобные) вообще не способны превращаться в алмаз, несмотря на их повышенную термодинамическую активность по сравнению с хорошо структурированными графитами [7-10].

С другой стороны, экспериментально установлено, что при высоких давлениях и температурах в области стабильности алмаза происходит интенсивная графитация углеродных материалов и они преобразуются более совершенную структуру. Этот процесс в условиях каталитического синтеза протекает с такими высокими скоростями, что он предшествует или протекает параллельно с процессом алмазообразованию [3,5,6]. Несмотря на этот факт, в большинстве случаев способность к алмазообразованию углеродных материалов все-таки зависит от исходной структуры последних.

В работах [7-9] сделана попытка установить взаимосвязь склонности к алмазообразованию различных марок графита, как от их исходных структурных параметров, так и от их способности совершенствовать кристаллическую структуру уже непосредственно в условиях синтеза. Выявлен интересный во всех отношениях факт: не все используемые графиты, обладающие высокой степенью графитации  $\Upsilon_{002}$ , переходят в алмаз в условиях термодинамической стабильности последнего. Превращения происходят только в тех графитах, которые имеют не менее чем 50%-ную степень гексагонального совершенства, рассчитываемую по выражению

$$G_{\text{ггс}} = \frac{I_{112}/I_{110}}{1,5} \cdot 100\% .$$

Другой, на наш взгляд, важный экспериментальный факт: несмотря на совершенство кристаллической структуры графита, с увеличением эффективного размера кристаллов  $L_c$  от 46 нм до 60 нм, процесс алмазообразования затрудняется и полностью прекращается. Важная роль размеров кристаллитов ( $L_a$ ,  $L_c$ ) в исходном углероде – влиять на его способность трансформироваться в алмаз, отмечается и в работе [11].

Четкого и однозначного объяснения имеющимся в литературе экспериментальным данным до настоящего времени не имеется. Поэтому дальнейшие изыскания в этой области несомненно важны с научной точки зрения и имеют большой практический стимул.

В настоящей работе представлены дополнительные экспериментальные данные о кинетике некоторых структурных характеристик углеродных материалов на кинетику процесса алмазообразования и свойства получаемых кристаллов.

В качестве исходных углеродных материалов для получения алмазов были использованы:

1. Поликристаллические искусственные графиты марок МГОСЧ и МГП-6.

Графит МГОСЧ широко используется при получении искусственных алмазов в промышленности и характеризуется плотностью 1,6-1,67 г/см<sup>3</sup> и общим содержанием примесей 7·10<sup>-4</sup> мас. %.

МГП-6 – высокопрочный и высокоплотный графит ( $\rho = 1,75-1,8$  г/см<sup>3</sup>), в алмазном синтезе практически не используется. Основная сфера применения – изготовление прессформ и нагревательных элементов. Общее содержание примесей не более 5·10<sup>-3</sup> мас %.

2. Термообработанные сажи, условно обозначаемые УПМ 1870 и УПМ 2470 (1870 и 2470 – температуры обработки УПМ – углерода пиролиза метана).

УПМ является классической сажой и является побочным продуктом окислительного пиролиза углеводородов, в частности, метана. В нашем случае использовали УПМ Новомосковского химического комбината.

Исследование УПМ на электронном микроскопе (x 400000-180000) показало, что он состоит из частиц сфероидальной формы, характерной для сажистых материалов с размерами порядка 2-4·10<sup>-8</sup> м (20-40 нм). В исходном состоянии материал рентгено-аморфен ( $\Upsilon_{002} = 0$ ). Примесный состав нелетучих элементов (после термообработки) – на уровне графитов, используемых для синтеза алмазов.

УПМ подвергали различной термической обработке в вакууме ( $P \leq 10^{-3}$  атм) с целью протекания в них процесса графитации и получения материалов с разным набором структурных параметров. Кроме того, высокотемпературная обработка способствовала практически полной очистке УПМ от вредных (для алмазообразования) летучих примесей, в основном – от водородсодержащих радикалов.

Термообработка проводилась при температурах 1878К и 2470К, время выдержки  $\tau=90$  минут. Полученные материалы, соответственно, обозначались УПМ 1870 и УПМ 2470.

Некоторые структурные параметры используемых углеродных материалов представлены в таблице 1.

Таб. 1. Структурные параметры используемых углеродных материалов

Углерод	$\gamma_{002}$	$L_c$ , Å	$L_a$ , Å	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>
УПМ 1600	0,21	50	88	1,45
УПМ 2400	0,35	110	205	1,5
МГОСЧ	0,75	166	-	1,67
МПП-6	0,45	180	331	1,8

В качестве металла-катализатора для синтеза алмазов использовали сплав 50%Ni-50% Mn (мас. %). Содержание углерода в сплаве не более 0,1 мас. %.

Рентгенографические исследования проводились с помощью дифрактометра Дрон-3 в  $\text{Cu K}\alpha$  излучении.

Определяли следующие рентгеноструктурные параметры углеродных материалов:

- Межплоскостное расстояние  $d_{002}$ ;
- Степень графитации  $\gamma_{002}$ ;
- Размеры кристаллитов вдоль направления осей  $a$  и  $c$ ,  $L_a$  и  $L_c$ .

Межплоскостное расстояние определяли по позиции пика (002) применяя уравнение Брегга. Значения степени графитации определяли используя формулу (1). Средние размеры кристаллитов вдоль оси  $c$  и оси  $a$  (базовые плоскости) рассчитывали по пикам (002) и (110) соответственно, используя формулу Шерера [12]:

$$L_c = \frac{0,91\lambda}{\beta \cos \Theta} \quad \text{и} \quad L_a = \frac{1,84\lambda}{\beta \cos \Theta}$$

где:  $\lambda$  – длина волны рентгеновского излучения;

$\beta$  – ширина полувысоты пика;

$\Theta$  – Брегговский угол пика.

Эксперименты при высоких давлениях и температурах проводились на прессе с усилием 2500 тонн, оснащенной камерами высокого давления типа «чечевицы». Реакционный объем составлял около 20 см<sup>3</sup>. Соответствующий контейнер был изготовлен из литографического камня.

Порошки исходного углеродного материала и металл-катализатора Ni-Mn брали в соотношении 1:2. Эксперименты по алмазному синтезу проводили при давлениях 4,4 ГПа и температуре 1500К при длительности 7 минут.

Число центров кристаллизации (ч.ц.к.) определяли по расчетной методике, описанной в работе [13].

В таблице 1 представлены некоторые структурные характеристики используемых углеродных материалов. Полученные данные свидетельствуют о довольно резком отличии в структурах используемых углеродных материалов. Так, степень совершенства углеродов УПМ1870 и УПМ2470 относительно низка. Говорить об их трехмерной упорядоченности практически не приходится, то есть, степень гексагонального совершенства  $G_{\text{гг}}$ , используемая в работе [19] как один из основных критериев, практически равна нулю. Сравнительно малы и усредненные размеры кристаллитов ( $L_a$  и  $L_c$ ) Существенно выше значение степени графитации у графита МГОСЧ, который широко применяется в промышленном синтезе. Соответственно, больше и размеры графитовых пакетов-кристаллитов. Сравнительно крупными кристаллитами представлен и графит МПП-6, но говорить о высоком совершенстве и полной трехмерной упорядоченности структуры последнего сложно ( $\gamma_{002}$  не более 0,45).

Проведенные эксперименты по синтезу выявили довольно неоднозначную картину. На рисунке 1 представлена зависимость числа центров кристаллизации (ч.ц.к) алмазов от размера (толщины) кристаллитов ( $L_c$ ) используемого углеродного материала. Кривая имеет явный максимум при определенном среднем значении размера углеродных пакетов-кристаллитов. Несмотря на то, что углеродный материал УПМ 2470 не имеет совершенной графитной структуры и практически обладает турбостратным строением, процесс алмазобразования из этого материала протекает очень интенсивно. Об этом свидетельствует намного большее число образованных алмазов в единице объема, чем при использовании хорошо структурированных графитов марки МПГ-6 и МГОСЧ. С уменьшением размеров графитовых пакетов процесс кристаллизации в идентичных Р-Т условиях резко замедляется, о чем свидетельствует снижение количества центров кристаллизации. С увеличением среднего размера кристаллитов выше определенной «оптимальной» величины (120 нм), число центров кристаллизации алмазов опять резко снижается. Это обстоятельство в какой-то степени находится в согласии с данными работы [7], где фиксируются определенные трудности в алмазобразовании из графитов с существенно большими значениями  $L_c$  и  $L_c$ .

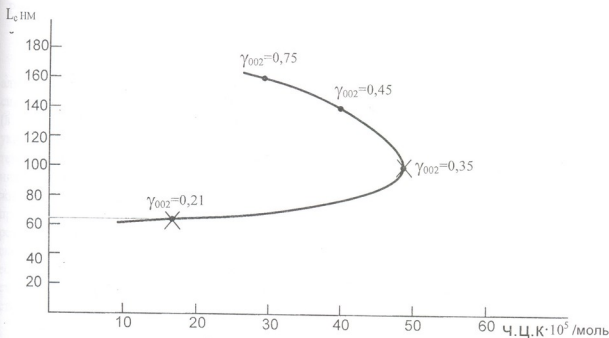


Рис. 1. Зависимость числа образованных центров кристаллизации алмазов от исходных характеристик ( $L_c$ ,  $\gamma_{002}$ ) используемых углеродных материалов

Нами установлено, что имеется некоторое увеличение склонности к алмазобразованию графита МПГ-6 по сравнению с МГОСЧ, несмотря на то, что у последнего степень графитации выше, а пакеты углеродных слоев обладают сравнительно большими размерами (см. рисунок 1).

Одной из причин этого явления, на наш взгляд, может быть различие в скорости растворения указанных графитов (МГ и МПГ-6) в расплаве Ni-Mn на самых начальных этапах процесса, то есть при диффузионном режиме. Поскольку известно [14], что в диффузионном режиме скорость растворения МПГ-6 в расплавах Ni существенно выше, чем у МГ, данная закономерность, по всей видимости, сохраняется и в условиях высоких давлений P.



Существенное влияние скорости растворения различных марок графита в расплавах Ni-Mn в условиях высоких давлений  $P$  и температур  $T$  на процессе алмазообразования установлено и в работе [15].

Резкое отличие в способности углеродных материалов в образовании центров кристаллизации накладывает свое отражение и на средний размер получаемых алмазных кристаллов (рисунок 2). Увеличение центров кристаллизации способствует уменьшению среднего размера  $R$  синтезированных кристаллов. Этот факт находится в абсолютном согласии с классической теорией кристаллизации. Много центров кристаллизации – сравнительно низкие скорости роста за счет «конкуренции» между кристаллами за подпитывающий материал. При этом, в кристаллизационной среде сохраняются низкие пересыщения и, как результат, образуются сравнительно мелкие кристаллы высокого качества. И наоборот – мало центров кристаллизации, сохраняются сравнительно высокие пересыщения, реализуются высокие скорости роста, но качество кристаллов низка. Эти закономерности нашли свое классическое отражение и в результатах, представленных на рисунках 2 и 3.

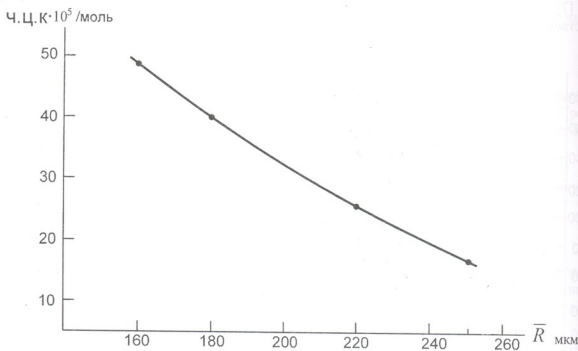
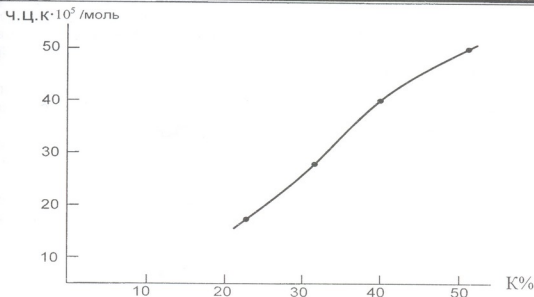


Рис. 2. Изменение среднего размера синтезируемых алмазов ( $\bar{R}$ ) в зависимости от числа образованных центров кристаллизации

В рамках данной работы установлено существенное отличие в плотности центров кристаллизации при участии в синтезе различных по структуре углеродных материалов. На наш взгляд, этот фактор связан с существенным отличием в кинетике и механизме протекания процесса растворения различных по структуре углеродов в расплавах металл-катализатора, особенно на самых начальных стадиях процесса. Как известно [16,17], процессы нуклеации протекают на самых начальных стадиях алмазного синтеза (5-60 секунд). В дальнейшем в основном происходит рост уже образованных зародышей. Поэтому начальная стадия взаимодействия углеродного материала с металлическим, расплавами и структура образованного раствора будет определять кинетику процесса зародышеобразования алмаза.



რის. 3. Влияние числа центров кристаллизации на процентное содержание совершенных изометричных кристаллов в общей массе синтезируемых алмазов

Учитывая технологический процесс, применяемый для получения искусственных алмазов, несомненно, что до плавления металла-катализатора и начала самого процесса синтеза – исходный углеродный материал в течение определенного промежутка времени (в зависимости от режима синтеза) подвергается термобарической обработке. За указанный небольшой (30-70 секунд) промежуток времени и сравнительно невысокие температуры (1000-1300°C) ожидать существенных изменений в сторону совершенствования исходного углерода маловероятно. После плавления металла-катализатора, процессы жидкофазной графитации исходного углерода и совершенствование его структуры будут протекать с высокими скоростями. Однако, в это же время параллельно будет протекать и реакция растворения углерода и нуклеация алмазов. В первую очередь с большей скоростью в расплав будет переходить наиболее разупорядоченная фаза углеграфита, то есть не изменившая свою структуру в условиях высоких  $P$  и  $T$ . Тем самым, начальная стадия нуклеации алмаза будет, по всей вероятности, предопределяться начальной структурой углеграфита.

Известно [18], что при растворении углеграфитовых материалов в расплавах металлов группы железа наряду с образованием истинного атомарного раствора углерода имеет место блочное растворение последнего (эффект Ребиндера). При этом, в определенном временном промежутке, образуется раствор углерода в расплаве металла, близкий к коллоидному. Несомненно, что в данном промежутке времени структура коллоидного раствора унаследует наноструктуру исходного углерода. Поэтому наноструктура исходного углеродного материала, при прочих равных условиях, будет определять кинетику процесса кристаллизации алмаза.

Полученные экспериментальные данные, на наш взгляд, находятся в хорошем согласии с теорией гетерогенного механизма нуклеации алмаза [10]. В ней, для образования алмазного зародыша предполагается участие кристаллитов графита определенных размеров, находящихся в расплавах металлов-катализаторов при растворении исходных графитов. Обсуждаются разные механизмы участия этих графитовых блоков в процессе образования алмазного зародыша. Однако, во всех случаях размеры кристаллитов играют определяющую роль в возможности образования зародышей за критических размеров.

Если размеры кристаллитов в исходном углероде слишком малы (аморфные углероды, сажа и т.п.), при взаимодействии с металлами-катализаторами в условиях определенных Р и Т, они не обеспечивают образование алмазных зародышей за критических размеров способных к дальнейшему росту.

Если размеры кристаллитов в исходном углероде слишком большие, то образование с их участием большого алмазного зародыша, по всей видимости, тоже сопряжено с определенными энергетическими трудностями.

На наш взгляд, для всех конкретных термодинамических условий кристаллизации-определенная наноструктура углеродного материала является наиболее оптимальной для участия в процессе синтеза алмазов.

Представленный материал не позволяет однозначно трактовать механизм алмазообразования и тем самым дает стимул для дальнейших фундаментальных исследований в этой области.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Inagaki M., Naka S.* Crystallite orientation in polycrystalline orientation in polycrystalline graphites made from glass-like carbons. *J. Mater. Sci.*, 1975, v. 10, No 5, p. 814-817.
2. *Kurdumov A.V., Ostrovskaya N.F., Pilyankevich A.N.* Crystallography of transformations in carbon and boron-nitride. *Acta Crystallogr. A*, 1978, p. 304-306.
3. *Шалимов М.Д., Калашиков Я.А., Никольская И.В.* и др. Синтез алмазов из графитизирующегося углеродного сырья прошедшего термообработку. *Алмазы и сверхтвердые Материалы*, 1977, вып. №2, с. 8-10.
4. *Tsuzuki A., Hirano S., Naka S.* Influencing factors for diamond formation from several starting carbons. *J. Mater. Sci.*, 1985, p. 2260-2264.
5. *Касаточкин В.И., Штенберг Л.Е.* и др. Зависимость синтеза от природы исходного углерода. *ДАН СССР*, 1970, т. 149, №. 4, с. 87-89.
6. *Штеренберг Л.Е., Богданович С.В., Слесарев В.И.* Влияние высокого давления на структуру некоторых углеродных материалов. *Изв. АН СССР, сер. «Неорганические материалы»*, 1977, т. 13, №8, с. 17-19.
7. *Skury A.L.D., Bobrovnichii G.S., Monteiro S.N.* Effect of the graphite perfection on the HP-HT diamond synthesis in a Ni-Mn-C system. *Diamond and Related Materials*, 2004, v. 13, p. 1725-1730.
8. *Skury A.L.D., Bobrovnichii G.S., Monteiro S.N.* The graphitization process and the synthesis of diamonds from a C-Ni-Mn system. *Carbon*, 2004, v. 42, p. 2369-2373.
9. *Choi J.Y., Euu K.Y., Kang S.J.* Effect of carbon crystallinity on the nucleation and growth of diamond under high pressure and high temperature. *Diamond and Relat. Mater.*, 1998, v. 7, p. 1196-2000.
10. *Skury A.L.D., Bobrovnichii G.S., Monteiro S.N.* Influence of the graphitization process on the synthesis of diamonds from a C-Ni-Mn system. *J. Superhard Mater.*, 2001, v. 5, p. 3-8.
11. *Loladze N.T., Polyakov V.P., Fedosev D.F.* The dependence of the diamond formation process on the size of crystals of the starting carbonaceous material. *Kolloidn. Zhurnal*, 1987, v. XLIX, iss. 2, p. 352-354.
12. *Gouzalez X.D., Montes-Mozan M.A., Young R.G., Garcia A.B.* The effect of temperature on the graphitization process of semianthracite. *Fuel Process Technol.*, 2002, v. 79, No 3, p. 245-250.
13. *Horton M.D., Peterson C.R.* Nucleation and growth of diamond. *High Temperatures – High Pressures*, 1978, v. 10, p. 339-345.
14. *Шунков Н.Н., Авдеевко М.А.* и др. Отчет НИИ Графит по научно-исследовательской работе «Исследование взаимодействия углеродных материалов с расплавами металлов, сплавов и полупроводниковых материалов с целью выдачи научно-



- обоснованных рекомендации для эксплуатации», тема №20-79 1737, Москва, 1980, с. 81-87.
15. *Loladze N.T., Tserodze M.P., Berdzenishvili I.S.* The influence of the dissolution kinetics of various forms of carbon in Ni-Mn melts on the diamond formation process. *J. Georgian Engineering News, GFID*, 2007, p. 63-68.
16. *Безруков Г.Н., Поляков В.П., Мухаметкулова М.М., Лоладзе Н.Т.* Исследование кинетики каталитического превращения графита в алмаз при различных термодинамических условиях синтеза. *Сверхтвердые материалы*, 1982, № 2, с. 7-10.
17. *Лоладзе Н.Т.* Влияние структуры исходного углеродсодержащего вещества на кинетику процесса алмазообразования. *Проблемы сварки, металлургии и родственных технологий. III Международная научно-техническая конференция*, Тбилиси, 1998, с. 170-177.
18. *Veztman A.A., Samarin A.M., Burovki B.M.* Structure of liquid alloys of the iron-carbon system, 1960, p. 123-126.

ნახშირბადის საწყისი სტრუქტურის როლი ალმასის სინთეზის პროცესში

ნიკოლოზ ლოლაძე, მედეა წეროძე, სერგეი ზასლავსკი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

შესწავლილია საწყისი ნახშირბადოვანი მასალების ზოგიერთი სტრუქტურული პარამეტრის ზეგავლენა ალმასწარმოების პროცესზე. ექსპერიმენტულად მიღებული შედეგებიდან გამომდინარე, კრისტალიზაციის კონკრეტული თერმოდინამიკური პირობებისათვის ნახშირბადოვანი მასალის შერჩეული ნანოსტრუქტურა ოპტიმალურია სინთეზის პროცესის მიმდინარეობისათვის.

## INFLUENCE OF CARBONS STARTING STRUCTURE ON PROCESS OF DIAMOND SYNTHESIS

Nikoloz Loladze, Medea Tserodze, Sergei Zaslavski

Georgian Technical University

### SUMMARY

The influence of structural parameters of the initial carbonaceous materials on the diamond formation process was studied using different types of carbons. Results have shown that for all concret thermodynamic conditions of crystallization a certain nanostructure of carbonaceous material is the most optimal one for the participating in the diamond synthesis.

## ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ПЕЛОИДА КУРОРТА ЦАИШИ

Н.В.Бокучава, Д.В.Бибелишвили, Д.Г.Джинчарадзе

*Грузинский технический университет*

Несмотря на довольно большое количество работ по химическому исследованию лечебных грязей, систематическое и всестороннее изучение их, как правило, не проводилось.

С целью решения этой задачи для пелоидов Грузии представлялось целесообразным исследовать химический состав минеральных и органических компонентов грязей и грязевых растворов.

Были выполнены комплексные исследования, включающие изучение физико-химической природы и химического состава широкого спектра входящих в пелоиды органических и неорганических веществ, а также определение других их свойств [1].

При этом ставилась задача – исследовать химический состав минеральных компонентов грязей и грязевых растворов, основные физико-химические свойства, определить механический, минералогический состав грязи, оценить общее содержание органических веществ, а также определить количественное содержание характерных органических соединений.

Для характеристики природы грязей был исследован состав обеих фаз, составляющих равновесную систему – жидкой (вода и растворенные в ней соли) и твердой (кристаллический скелет и коллоидный комплекс) [3].

По указанной схеме были исследованы пелоиды курорта Цаиши. Этот курорт, расположенный в Западной Грузии, известен, прежде всего, благодаря минеральным водам. По химическому составу они, в основном, двух типов. Первый тип – хлоридно-сульфатный натриево-кальциевый, представлен водой скважин № 1 и № 4, второй тип – гидрокарбонатно-хлоридный кальциево-натриевый – водой скважины № 5.

В таблице 1 представлен ионно-солевой состав минеральных вод Цаиши.

Таб. 1. Ионно-солевой состав минеральных вод Цаиши

Скважина	№ 1		№ 4		№ 5	
	мг/л	% экв.	мг/л	% экв.	мг/л	% экв.
Cl	300	33	171	25	1206	79
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	667	54	540	60	42	2
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	196	13	162	15	498	19
Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	261	45	155	36	732	74
Ca <sup>2+</sup>	238	46	188	50	172	20
Mg <sup>2+</sup>	28	9	31	14	32	6
Σ	1690		1247		2682	
M <sub>1,7</sub> =	$\frac{SO_4 54 Cl 33 HCO_3 13}{Ca 46 Na 45 Mg 9}$		$\frac{SO_4 60 Cl 25 HCO_3 15}{Ca 50 Na 36 Mg 14}$		$\frac{Cl 79 HCO_3 19 SO_4 2}{Na 74 Ca 20 Mg 6}$	
pH 7,2			pH 7,05		pH 7,35	



Пелоиды Цаиши приурочены и генетически связаны с водой буровых скважин № 1 и № 4, что отражается в химическом составе грязевого раствора.

В таблицах 2 и 3 даются полученные нами данные относительно физико-химических свойств грязи и ее механическом составе.

Tab. 2. Физико-химические свойства грязи Цаиши

63	Влажность, %	1,48	Объемный вес, г/см <sup>3</sup>	9529	Липкость, дин/см <sup>2</sup>	6231	Сопротивление сдвигу, дин/см <sup>2</sup>	0,70	Теплоемкость, кал/см <sup>2</sup> сек	455	Теплоудерживающая способность, сек	0,0023	Теплопроводность, кал/см <sup>2</sup> сек	7,3	pH	-160	Eh, mv	95	Зольность, %
----	--------------	------	---------------------------------	------	-------------------------------	------	---	------	---------------------------------------	-----	------------------------------------	--------	---	-----	----	------	--------	----	--------------

Tab. 3. Механический состав (в % к навеске грязи)

Глинистый остов	Диаметр частиц, мм				
	>0,25	0,25-0,1	0,1-0,01	0,01-0,001	<0,001
32	2,2	9,2	11,2	7,9	1,5

Следует отметить относительно высокие величины липкости, сопротивления сдвигу, определяющие пластичность, до 6300 дин/см<sup>2</sup>. Грязь характеризуется слабощелочной реакцией среды (pH 7,3). Отрицательная величина редокспотенциала свидетельствует о восстановительных условиях. Содержание золы составляет 95%, что в основном обусловлено наличием глинистых прослоек. Содержание обидега сероводорода невысокое – 0,18%.

Определение содержания биологически активных микроэлементов в природных лечебных ресурсах – обязательная часть химического исследования [1]. В таблице 4 представлены соответствующие данные, полученные с использованием атомно-абсорбционного, рентгенофлуоресцентного и химических методов.

Tab. 4. Микроэлементный состав грязи, %

Pb	Sr	Fe	Mn	Ag	Cr	Co	Ni	Ti	I	Br	Ba	Sn
2,3·10 <sup>-3</sup>	4,8·10 <sup>-2</sup>	4,3	8,0·10 <sup>-2</sup>	6,0·10 <sup>-5</sup>	4,0·10 <sup>-3</sup>	1,7·10 <sup>-3</sup>	5,0·10 <sup>-3</sup>	0,32	8,9·10 <sup>-4</sup>	8,8·10 <sup>-3</sup>	8,0·10 <sup>-2</sup>	6,0·10 <sup>-4</sup>

Грязевой раствор, представляющий жидкую фазу, составляет 63%. Химический состав раствора представлен в таблице 5. Его минерализация составляет 1,1 г/л, а состав –

хлоридно-сульфатный кальциево-натриевый, что практически идентично с составом минеральной воды скважин № 1 и № 4.

Tab. 5. Результаты химического анализа грязевого раствора Цаиши

Na <sup>+</sup> +K <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> + CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	Минерализация	Формула химического состава
0,1428	0,1380	0,0231	-	0,1082	0,4584	0,1469	0,0780	1,0954	$M_{1,1} = \frac{SO^4 64 Cl 20 HCO^3 16}{Ca 46 (Na + K) 41 Mg 13}$

Твердая фаза, как отмечалось выше, состоит из кристаллического скелета и коллоидного комплекса. Установлено, что кристаллический скелет составляет 32% сырой грязи. Глинистый остов, являющийся основной частью скелета, характеризуется преобладанием механических частиц диаметром 0,1-0,01 мм. Коллоидный комплекс представлен глинистыми частицами менее 0,01 мм.

В таблице 6 даются результаты химического анализа твердой фазы.

Tab. 6. Результаты химического анализа твердой фазы

Химический состав, %							
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O
52,3	9,5	13,8	9,2	2,1	3,3	1,0	1,1

Особое внимание было уделено исследованию минералогического состава грязи, для чего использовались рентгеноструктурный и термогравиметрический методы [1,3].

Кривая ДТА грязи Цаиши (рисунок 1) фиксирует три выраженных эндотермических пика при 120°C, 300° и 740°.

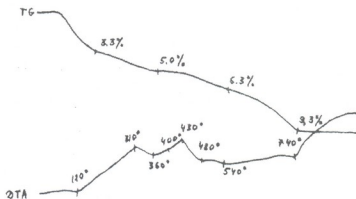


Рис. 1. ДТА и ТГ кривые пелоида Цаиши

По расположению эндоэффектов можно было предположить наличие в грязи Цаиши минерала монтмориллонита, однако весьма незначительный эндоэффект удаления адсорбированной воды подсказывает, что это, скорее, иллит. Петрохимические расчеты показывают, что только иллитом нельзя охарактеризовать глинистую составляющую грязи

Цаиши. С учетом величин термоэффектов и эндотермического эффекта, зафиксированного при 360°C, можно допустить наличие каолинита. Это подтверждается фрагментами дифрактограммы (рисунок 2). На них достаточно четко выражены  $d_{a/n}$  линии, соответствующие расстояниям между плоскостями каолинита и иллита. Кроме линейных минералов дифрактограмма подтверждает наличие низкотемпературного кварца, хлоридов и сульфатов.

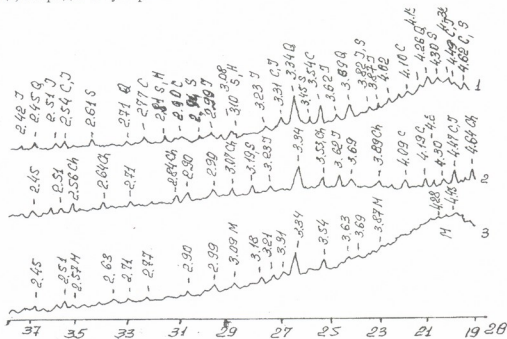


Рис. 2. Фрагменты дифрактограммы пелоида Цаиши

Условные обозначения: Q – кварц; С – каолинит; I – иллит; ch – хлорит; S – сульфаты; H – хлориды; M – монтмориллонит

Определение органического углерода, азота, фосфора позволяет получить быструю информацию о суммарном содержании и качественном составе органических веществ, а также судить о взаимосвязях между процессами жизнедеятельности микроорганизмов и химическим составом грязи.

Результаты определения названных и других показателей органического вещества даны в таблице 7.

Таб. 7. Результаты определения органического вещества

Грязевой раствор, мг/л				Сухая грязь, %				Органические кислоты мкг-экв/г сухой грязи	Доля органических кислот от общего органического углерода, %
$C_{орг}$	$N_{орг}$	$P_{орг}$	C/N	$C_{орг}$	$N_{орг}$	$P_{орг}$	C/N		
20,4	2,2	0,2	9	4,5	0,24	0,04	19	103	7

Дополнительная информация о качественном составе органического вещества была получена с помощью ИК-спектров [4], которые снимались на спектрофотометре UR-20. Спектры изучались в интервале длин волн от 3600 до 700  $\text{см}^{-1}$ . Было идентифицировано наличие метильных и метиленовых групп, карбонильных групп, веществ типа кетонов, дикетонов, альдегидов, карбоновых кислот (рисунок 3).



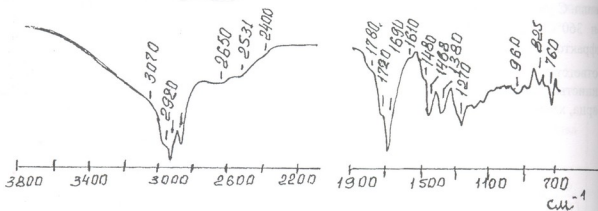


Рис. 3. ИК-спектры пелоида Цаиши

Таким образом, проведенные комплексные исследования позволили впервые получить сведения о химической природе пелоида курорта Цаиши, включая данные о качественном составе и количественном содержании широкого круга неорганических и органических соединений, в том числе обладающих биологической активностью. Наряду с данными о физико-химических свойствах, минералогическом, механическом, газовом составе грязи эти сведения могут служить базой, на которой по-новому, научно обоснованно будут решаться вопросы, связанные с объяснением механизма лечебно-профилактического действия пелоида.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Бокучава Н.В. Лечебные грязи Грузии: физико-химический анализ, классификация, перспективы использования. Докторская диссертация, Тбилиси, 2005.
2. Фрей К. (редактор) Минералогическая энциклопедия. Ленинград: «Недра», 1985.
3. Бахман В.И., Овсянникова К.А., Водковская А.Д. Методика анализа лечебных грязей (пелоидов). Москва: Центр. Инст. Курорт. и Физиотерапии, 1965.
4. Сильверштейн Р., Басслер Г., Моррил Т. Спектрометрическая идентификация органических соединений. Москва: «Мир», 1977.

კურორტ ცაიშის პელოიდის ქიმიური ბუნება  
ნანა ბოკუჩავა, დენიტა ბიბილეიშვილი, დავით ჯინჯარაძე  
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

პირველად ნატარებულია კურორტ ცაიშის სამკურნალო ტალახის ბუნების კომპლექსური შესწავლა. მიღებული მონაცემები მინერალური და ორგანული ნაერთების თვისებრივი და რაოდენობრივი შედგენილობის, მათ შორის ბიოლოგიურად აქტიური ნივთიერებების ფართო სპექტრის შესახებ წარმოადგენს ბაზას, რომლის საფუძველზე, ახლებურად, მეცნიერულად გადაწყდება ტალახის სამკურნალო-პროფილაქტიკური მოქმედების მექანიზმის ახლის საკითხები.

CHEMICAL NATURE OF PELOID OF TSAISHI RESORT

Nana Bokuchava, Denita Bibileishvili, David Jincharadze  
Georgian Technical University

SUMMARY

Originally a complex study of the nature of the mud of Tsaishi resort has been carried out. Obtained data for qualitative and quantitative composition of mineral and organic compounds, as well as for a wide spectrum of biologically active ones represent a basis around which the problems of the scientific explanation of the mechanism of medical-prophylactic effect of the mud will be solved in a new way.

## QUANTUM-MECHANICAL AM1 CALCULATIONS FOR HYDRIDE ADDITION REACTION OF METHYLDIMETHOXYSIANE TO CYCLOHEXA-1,3-DIENE

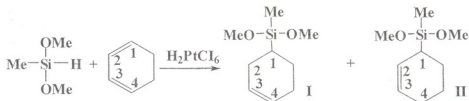
Tamar Tatrishvili, Khatuna Koberidze, Omar Mukbaniani

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

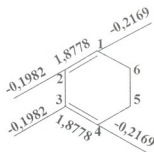
For prediction of hydrosilylation reaction direction in modelling hydrosilylation reaction of methyl dimethoxysilane to cyclohexa-1,3-diene by quantum-mechanical half empiric AM1 method, for all initial, intermediate and final products, the heats of formations ( $\Delta H_f$ ) and change of energy ( $\Delta H$ ) of the system depending on the change of distance ( $R_{C-Si}$ ) between  $\equiv C-Si$  bonds were calculated. It was concluded, that the course of hydride addition of modelling reaction of methyl dimethoxysilane to cyclohexa-1,3-diene energetically is more favourable by 1,4-addition.

In literature there is information about hydride addition of methylhydridesiloxane to cyclohexa-1,3-diene [1]. For fully characterization of this hydrosilylation reaction the calculations by quantum-mechanical half empiric AM1 method for modelling hydride addition reaction of methyl dimethoxysilane  $[Me(MeO)_2SiH]$  to cyclohexa-1,3-diene using software Chem3D Ultra 9.0 from Cambridge Soft have been performed [2-4].

As it's seen from cyclohexa-1,3-diene structure the hydrosilylation reaction with methyl dimethoxysilane may proceed to one double bond with preservation of the second one. But another side hydride addition may be realized in "1-2" direction or as a conjugated diene system in "1-4" direction:



By quantum-mechanical half-empirical method AM1 the electronic characteristics of cyclohexa-1,3-diene: the charges on the carbon atoms and bonds orders were calculated. The obtained results are presented on the molecular diagram:



As it's seen from the molecular diagram, the higher value of the charge is observed on the carbon atoms in 1 and 4 positions. This indicates that these carbon atoms are more reactionable centres for electrophilic addition. Because of that the hydride addition may be realized with more probability in "1-4" position, than 2 or 3 position ( $q_{1,4} = -0.2169$ ;  $q_{2,3} = -0.1982$ ). Besides bond orders in "1-2" and "3-4" position are characterized with the same values  $P_{1,2} = P_{3,4} = 1.8778$ , which indicate that during hydrosilylation decisive rule execute the charges values on the atoms.

By quantum-chemical semi empiric AM1 method, for all initial, intermediate and final products, in modelling reaction of hydrosilylation of methylmethoxysilane to hexene-1, the heats of formations ( $\Delta H_f$ ), changes of energy ( $\Delta H$ ) of the system depending on the change of distance ( $R_{C-Si}$ ) between  $\equiv C-Si \equiv$  bonds, also the charges values ( $q$ ) on the atoms, dipole moments ( $\mu$ ) and bonds orders ( $P_{ij}$ ) are calculated.

For the beginning the hydride addition of modelling compound methylmethoxysilane to cyclohexa-1,3-diene to 1,2-direction was considered. The model reaction proceeds with formation of compound I.

In cyclohexa-1,3-diene the distance between the double bonded carbon atom ( $C_1$ ) and silicon was taken about 1,0 Å more than the bond, expected in a product. The change step of distances ( $R_{C_1-Si}$ ) between atom of silicon and double bonded carbon atom ( $C_1$ ) was 0,05 Å. Dependence of change of energy ( $\Delta H$ ) of the system on the distances ( $R_{C-Si}$ ) between silicon and carbon atoms is presented on the Figure 1 (curve 1).

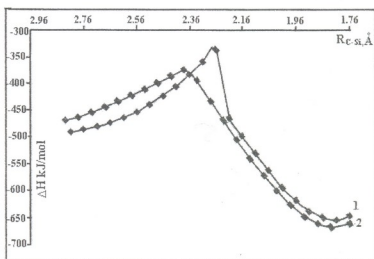


Fig. 1. Dependence change of energy ( $\Delta H$ ) on distance ( $R_{C-Si}$ ) between silicon and carbon atoms during hydride addition of modelling compound methylmethoxysilane to cyclohexa-1,3-diene, where curve 1 corresponds to 1,2-addition (compound I) and curve 2 corresponds to 1,4-addition (compound II)

As it is seen from Figure 1, at approximation of silicon to atom of carbon ( $C_1$ ) up to  $R_{C_1-Si} = 2,26$  Å distances the energy of system rises. At the same time the bond order between atoms of carbon  $C_1$  and  $C_2$  in a molecule of cyclohexa-1,3-diene decreases from 1,855 up to 1,648. The bond order of between hydrogen and silicon atoms also decreases ( $R_{Si-H} = 0,907 - 0,739$ ) and in modelling compound methylmethoxysilane the process of formation of new bonds ( $P_{C-Si} = 0,013 - 0,106$  and  $P_{C_2-H} = 0,001 - 0,073$ ) is observed. In case of distance up to 2,21 Å the energy of system sharply decreases, the double  $C=C$  bond passes in ordinary  $C-C$  bond ( $P_{C_1-C_2} = 0,996$ ), and as to the bond order between silicon and carbon atom  $C_1$  that it reaches to 0,794. Thus the hydrogen completely eliminated from silicon ( $P_{Si-H} = 0,011$ ) and attach to carbon atom  $C_2$  ( $P_{C_2-H} = 0,912$ ).

With consecutive reduction of distances the energy of system monotonously decreases and with strengthening formed new bonds. The heat of formation of a product of hydride addition ( $\Delta H = -654,04$  kJ·mol<sup>-1</sup>) is in a good correlation with heat of formation ( $\Delta H = -653,94$  kJ·mol<sup>-1</sup>) of compound II obtained by hydride addition of methylmethoxysilane to cyclohexa-1,3-diene

at 1,2-direction. Activation energy of 1,2-addition of modelling reaction is equal to  $E_{act} = 155,16$  kJ·mol<sup>-1</sup>.

The 1,4-addition of modelling compound methyltrimethoxysilane to cyclohexa-1,3-diene is considered also (compound II). Similarly to the above-mentioned the distance between the double bonded carbon atom (C<sub>1</sub>) and silicon was taken about 1,0 Å more than the bond, expected in a product. The change pace of distances (R<sub>C<sub>1</sub>-Si</sub>) between atom of silicon and double bonded carbon atom (C<sub>1</sub>) was about 0,05 Å.

As it is seen from Figure 1, during approximation of silicon to atom of carbon (C<sub>1</sub>) up to R<sub>C<sub>1</sub>-Si</sub>=2,38 Å distances the energy of system also rises. Thus the bond order of between atoms of carbon C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> in a molecule of cyclohexa-1,3-diene decreases from 1,829 up to 1,630 and from 1,840 up to 1,627 accordingly. Thus the bond order of between atoms of carbon C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> in a molecule of cyclohexa-1,3-diene decreases from 1,829 up to 1,630 and from 1,840 up to 1,627 accordingly. In parallel the bond order between atoms of carbon C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> (P<sub>C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub></sub> = 1,063 – 1,205) is increased, and the process of formation of new bonds (P<sub>C<sub>1</sub>-Si</sub> = 0,027 – 0,185 and P<sub>C<sub>4</sub>-H</sub> = 0,014 – 0,170) is observed. From 2,33 Å distances the reduction of energy of system is observed sharply, the double bonds C<sub>1</sub>=C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>=C<sub>4</sub> pass in ordinary C-C bonds (P<sub>C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub></sub> = 1,065 и P<sub>C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub></sub> = 1,046) and the bond order between silicon and carbon atom C<sub>1</sub> reaches to 0,779.

Thus hydrogen completely eliminated from silicon and (P<sub>Si-H</sub>=0,011) and attach to carbon atom C<sub>4</sub> (P<sub>C<sub>4</sub>-H</sub> = 0,878). The transition of usual ordinary C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> bond in double bond also is observed, that is accompanied by sharp change of value of bond orders between atoms C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> (P<sub>C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub></sub> = 1,817).

With consecutive reduction of distances between silicon and carbon atoms the energy of system monotonously decreases and with strengthening formed new bonds. The heat of formation of a product of hydride 1,4-addition ( $\Delta H = -668,47$  kJ·mol<sup>-1</sup>) is in a good correlation with the heat of formation ( $\Delta H = -656,87$  kJ·mol<sup>-1</sup>) of compound II obtained by hydride 1,4-addition of methyltrimethoxysilane to cyclohexa-1,3-diene. Activation energy of 1,4-addition of modelling reaction is equal to  $E_{act} = 93,15$  kJ·mol<sup>-1</sup>.

Thus at comparison of activation energy (the character of curve of change of energy and the value of bond orders) one can be concluded, that the course of modelling reaction of hydride addition of methyltrimethoxysilane to cyclohexa-1,3-diene energetically is more favourable by 1,4-addition, that is in agreement with NMR spectral data [1]. In future above reviewed method can be used for prediction of direction of hydrosilylation reactions.

**Acknowledgment:** The financial support of the Georgian National Science Foundation Grant №GNSF/ST06/4-070 is gratefully acknowledged.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Mukbaniani O., Zaikov G., Scherf U., Meladze S., Tatrishvili T., Pachulia Z., Koberidze Kh., Labartkava M. Journal of the Balkan Tribological Association, 2005, v. 1, № 1, p. 1-15.
2. Dewar M.I.S., Zeobish E.G., Healy E.F., Stewart J.S. J. Amer. Chem. Soc., 1985, v. 107, p. 3902.
3. Dewar M.I.S., Jie C. Organometallics, 1987, v. 6, p. 1486.
4. West J.K. J. Biomed. Mater. Res., 1997, v. 35, p. 505.

მეთილდიმეთოქსისილანსა და ციკლოჰექსა-1,3-დიენს შორის  
ჰიდროსილილირების რეაქციის ჰვანტურ-მექანიკური AM1 ბათვლება

თამარ თათრიშვილი, ხათუმა კობერიძე, ომარ მუკბანიანი

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

რეზიუმე

რეაქციის მიმართულების წინასწარ დადგენისათვის, ნახევრადემპირიული ჰვანტურ-მექანიკური AM1 მეთოდით მეთილდიმეთოქსისილანის  $[Me(MeO)_2SiH]$  და ციკლოჰექსა-1,3-დიენთან მიერთების მოდელურ რეაქციაში ყველა საწყისი, შუალედური და საბოლოო პროდუქტისათვის გათვლილია წარმოქმნის სითბო ( $\Delta H_f$ ) და სისტემის ენერგიის ცვლილების ( $\Delta H$ ) დამოკიდებულება  $\equiv C-Si\equiv$  ბმის მანძილის ცვლილებისას ( $R_{C-Si}$ ). გათვლებიდან გამოძინარე ნაჩვენებია, რომ ენერგეტიკულად უფრო ხელსაყრელია მოდელური ჰიდროსილილირების რეაქციის მიმდინარეობა 1,4-მიმართულებით.

КВАНТОВО-МЕХАНИЧЕСКИЕ AM1 РАСЧЕТЫ ГИДРИДНОГО  
ПРИСОЕДИНЕНИЯ МЕТИЛДИМЕТОКСИСИЛАНА К ЦИКЛОГЕКСА-1,3-ДИЕНУ

Т.Н.Татришвили, Х.Е.Коберидзе, О.В.Мукбаниани

*Тбилисский государственный университет им. И.Джავახишвили*

РЕЗЮМЕ

Для установления направления реакции полуэмпирическим квантово-механическим методом AM1 проведены теоретические расчеты для реакции гидросилилирования метилдиметоксисилана к циклогекса-1,3-диену. Для всех начальных, промежуточных и конечных продуктов были рассчитаны теплота образования ( $\Delta H_f$ ) и зависимость изменения энергии системы ( $\Delta H$ ) от изменения расстояния ( $R_{C-Si}$ ) связи  $\equiv C-Si\equiv$ . Теоретические расчеты указывают на энергетическое преимущество протекания модельной реакции по 1,4-направлению.



## ПРОЦЕССЫ ПЕРЕНОСА ЗАРЯДА И ЭНЕРГИИ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ В ЭЛЕКТРОХЕМИЛУМИНЕСЦЕНТНЫХ СИСТЕМАХ

Т.А.Марсагишвили, М.Н.Мачавариани, Н.Н.Рожницкий\*

*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе*

*\* Харьковский национальный университет радиоэлектроники*

Проведен анализ процессов переноса заряда и энергии электронного возбуждения, которые могут протекать в объемных электрохемилуминесцентных системах, в частности, в системах с Бюджет-Ленгмюровскими пленками. Процессы, протекающие в исследуемой системе разбиты на несколько групп. Первая группа – процессы переноса и фотопереноса заряда между частицами в конденсированной среде и между электродом и частицей в конденсированной среде. Вторая группа – процессы электронного возбуждения отдельных частиц, перенос энергии электронного возбуждения между частицами в конденсированной среде. Конденсированная среда представлена в виде слоев Бюджет-Ленгмюра. Концентрация примесных частиц (люминофоров) может меняться от слоя к слою. Описание среды проведено с использованием температурных функций Грина операторов поляризации молекул среды. Это позволяет учитывать эффекты частотной и пространственной дисперсии. Получены аналитические выражения для кинетических параметров процессов переноса заряда и переноса электронного возбуждения между примесными частицами внутри слоя Бюджет-Ленгмюра.

Процессы в ячейках с пленками Л-Б можно разделить на несколько типов [1-7]. В первую очередь это процесс переноса электрона с электрода на примесную частицу (люминофор) внутри слоя Л-Б, в результате чего получаем электронно-возбужденную радикальную частицу. Второй тип процессов – перенос возбужденного электрона с одной примеси на другую примесь внутри пленки Л.Б. Третий тип процессов – реакция переноса электрона между анион- и катион-радикалами, один из которых находится внутри слоя Л-Б, а второй – в растворе. Четвертый тип процессов – при переносе электрона происходит излучение кванта света и получаем в результате переноса примесную молекулу не в электронно-возбужденном состоянии. Излученный квант света может быть поглощен примесью с переходом в возбужденное состояние – и это будет пятый тип процессов, либо может быть поглощен средой. Шестой тип процесса – перенос энергии возбуждения с одной примеси на другую. Наконец, из существенных процессов можно рассмотреть еще процесс переноса электрона с электрода, в результате чего получаем анион- или катион-радикал не в электронно-возбужденном состоянии. В дальнейшем этот радикал может поглотить квант света (излученный какой-либо примесью при переходе с электронно-возбужденного состояния в невозбужденное) и перейти в электронно-возбужденное состояние.

Кроме перечисленных процессов можно привести также второстепенные процессы переноса и фотопереноса заряда или энергии возбуждения. Для корректного рассмотрения всех перечисленных процессов требуется более или менее единый подход к описанию процессов [8-10] в нерегулярной конденсированной системе.

### 1. Гамильтониан системы.

Гамильтониан начального состояния запишем в виде:

$$H^i = H_{sc}^i + H_m^i + H_p^i + H_{p,m}^{int} + H_{sc,m}^{int} + H_{sc,p}^{int}$$

გდე  $H_{sc}^i$  - გამილთონიან პოლუპროვოდიკოვოგო ელტროდა ვ ნაჩალთომ სოსთანი;  $H_p^i$  - გამილთონიან ტატიცა ვ ნაჩალთომ სოსთანი;  $H_m^i$  - გამილთონიან პლენკი ლ-ბ;  $H_{sc,m}^{int}$  - ვაიამოდეივთე ელტროდა ს პლენკო ლ-ბ;  $H_{p,m}^{int}$  - ვაიამოდეივთე ტატიცა ს პლენკო ლ-ბ;  $H_{sc,p}^{int}$  - გამილთონიან ვაიამოდეივთე ტატიცა ს ელტროდომ. ანალოგიტო, გამილთონიან ვ კონეჩთომ სოსთანი იმეოთ ვი (ტატიცა ნაოდიოთა ვ ელტრონო-ვოზბუჟენთომ სოსთანი):

$$H^f = H_{sc}^f + H_m^f + H_p^{f*} + H_{p,m}^{int} + H_{sc,m}^{int} + H_{sc,p}^{int} + e\eta,$$

გდე  $\eta$  – პერენაპრჟენიე ვ ტოკე ნაოჟოდიოთა ტატიცა.

დია პოლუპროვოდიკოვოგო ელტროდოვ რაპრედილენი ელტრონოვ პო ენერგეტიკისკი ურთვიან ელტროდა იოცისვათე რაპრედილენი ფერმი

$$f(\varepsilon) = (1 + \exp((E - E_F) / kT))^{-1}$$

გდე  $E_F$  – ენერგია ფერმი,  $k$  – პოსთიანია ბოლცმანა,  $T$  – ტემპერატურა.

ოდნაკო, ესეი ენერგია ურთვი სუტოვთენო იტლიტათეა იტ ენერგია ურთვი ფერმი, თო რაპრედილენი ენერგეტიკისკი ურთვიოთ პეროჟოთი ვ რაპრედილენი ბოლცმანა.

ვთორო ვოპროს, კოტორი ნეობოჟიმიო რეტიოთ დია პოლუპროვოდიკოვოგო ელტროდოვ – ტილო კვანთოვო სოსთანიოთ ვ ედიანიე იტოვთა ვეშტოვთა  $\rho(\varepsilon)$ . ტოტოე რასტეოთ დია ტატიკი ვეტიკიოთ პრევიოთ ტრუდოთ, იდნაკო ნეკოტორე იტენკი იდათეა სეოთეა დია კრისთალლოვ.

## 2. პლოთნოთ ტოკა დია პროცესა პერენოსა ელტრონა ს პოლუპროვოდიკოვოგო ელტროდა ს პრემესნე ტატიცა ვთრი სლო ლ-ბ.

ოპუსკა გრომოჟკიე რასტეოთ, პრევიდემ კვანთოვო ვერჟენიე დია პლოთნოთ კათოდოთ ტოკა გეტეროგენოთ პროცესა ს ტატიციე პოლუპროვოდიკოვოგო ელტროდა ს რაპრედილენი ფერმი:

$$i_c = e\pi \left| L_{\rho}(\vec{R}^*, \psi^*) \right|^2 \int d\varepsilon k T \rho(\varepsilon) \exp(-\ln(\sin \pi \theta^*)) \Phi(\vec{R}^*, \psi^*) U(\vec{R}^*, \psi^*) \exp\{-\beta \theta^* e \eta - \beta \theta^* \Delta F - \\ - \Psi^m(\vec{R}^*, \psi^*; \theta) - \beta \sum_{n=1}^N E_m \frac{\theta^* (1 - \theta^*) \omega_n^i \omega_n^f}{(1 - \theta^*) (\omega_n^i)^2 + \theta^* (\omega_n^f)^2} - \theta^* \sum_{k=1}^N \ln(\omega_n^f / \omega_n^i) - \theta^* \ln \left[ 1 + \beta \sum_{k=1}^N (G_k(\vec{R}^*, \psi^*) + \right. \\ \left. + \frac{\omega_k^f}{\omega_k^i} \overline{G}_k(\vec{R}^*, \psi^*)) \frac{\sqrt{2E_{rk} \omega_k^i}}{\omega_k^f} \right] \left. \right\} (2\pi)^{1/2} \left[ \prod_{s=1}^N \frac{\omega_s^i}{\sqrt{(1 - \theta^*) (\omega_s^i)^2 + \theta^* (\omega_s^f)^2}} \right] \left\{ 1 + \right. \\ \left. \sum_{k=1}^N \left[ G_k(\vec{R}^*, \psi^*) + \frac{\omega_k^f}{\omega_k^i} \overline{G}_k(\vec{R}^*, \psi^*) \right] (\beta \theta^* - F_{\omega}(\theta^*)) \sqrt{2E_{rk} \omega_k^i \theta^* (\omega_k^f)^2} [(1 - \theta^*) (\omega_k^i)^2 + \right. \\ \left. \theta^* (\omega_k^f)^2]^{1/2} \right\};$$

ეძეოთ  $\Delta F$  – სვობოდიან ენერგია პროცესა, ვკლუტა ენერგია ელტრონოთ ვოზბუჟენიე ტატიცა ვ კონეჩთომ სოსთანი;  $E_m$  – ესეი ენერგია რეოგანიზაციი  $n$ -ოთ ვთრი-მოლეკულაროთ სვობოთე ადსორბირუოთეა ტატიცა, ა  $\omega_n^i$  ა  $\omega_n^f$ , სოთოვთენოთ, ტოტოა ვთრი-მოლეკულაროთ კოლებანიე ვ ნაჩალე ა ვ კონეცე პროცესა. ფუნკციოთ



$G_k(\vec{R}^*, \psi^*)$  и  $\bar{G}_k(\vec{R}^*, \psi^*)$  связаны с взаимодействием внутримолекулярных колебаний примесной частицы с флуктуациями поляризации молекул пленки Л-Б. Они имеют вид:

$$G(\vec{R}, \psi) = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \frac{\partial E_i}{\partial Q}(\vec{r}; \vec{R}, \psi) g_{ik}^R(\vec{r}, \vec{r}'; \omega = 0) \Delta E_k(\vec{r}'; \vec{R}, \psi)$$

$$\bar{G}(\vec{R}, \psi) = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \Delta E_i(\vec{r}; \vec{R}, \psi) g_{ik}^R(\vec{r}, \vec{r}'; \omega = 0) \frac{\partial E_k}{\partial Q}(\vec{r}'; \vec{R}, \psi)$$

$\Delta E$  – изменение напряженности электрического поля примесной частицы и электрода в ходе процесса переноса заряда. Звездочка в обозначениях координат означает значение этой координаты в точке максимума при взятии соответствующего интеграла, как правило, методом перевала.

Точка перевала  $\theta^*$  может быть найдена из уравнения:

$$e\eta + \beta\Delta F + \frac{\partial \Psi^m(R^*, \psi^*; \theta)}{\partial \theta} + \frac{\partial}{\partial \theta} \sum_{k=1}^N \beta E_{rk} \frac{\theta(1-\theta)\omega_k^i \omega_k^f}{(1-\theta)(\omega_k^i)^2 + \theta(\omega_k^f)^2} + \ln \prod_{k=1}^N \frac{\omega_k^f}{\omega_k^i} + \ln \left\{ 1 + \beta \sum_{k=1}^N \left[ G_k(\vec{R}^*, \psi^*) + \frac{\omega_k^f}{\omega_k^i} \bar{G}_k(\vec{R}^*, \psi^*) \right] \frac{\sqrt{2E_{rk}\omega_k^i}}{\omega_k^i} \right\} + \pi t g(\pi\theta) = 0, \beta = 1/kT$$

В этих формулах  $L_{fl}$  – представляет собой резонансный интеграл от взаимодействия частицы с поверхностью полупроводникового электрода. Матричный элемент вычисляется с применением волновых функций в рамках конкретной модели. Резонансный интеграл  $L_{fl}$  можно рассматривать и как некоторый феноменологический параметр. Аргументы этого резонансного интеграла характеризуют геометрические характеристики процесса, расстояние до поверхности, пространственную ориентацию частицы при переносе заряда. Функция  $U(R, \psi)$  рассчитывается для конкретных процессов с учетом геометрии электрода и частиц. Функция  $\Phi(\vec{R}^*, \psi^*)$  представляет собой функцию распределения примесных частиц. В качестве этой функции можно выбрать модельную функцию. Функция  $\Psi^m(\vec{R}^*, \psi^*; \theta)$  представляет собой функцию реорганизации пленки Л-Б. Ее формальное выражение имеет вид:

$$\Psi^m(\vec{R}^*, \psi^*, \theta) = \frac{1}{\pi} \int d\vec{r} d\vec{r}' \Delta E_i(\vec{r}, \vec{R}^*, \psi^*) \Delta E_k(\vec{r}', \vec{R}^*, \psi^*) \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \text{Im} g_{ik}^R(\vec{r}, \vec{r}'; \omega) \frac{\text{sh} \frac{\beta\omega(1-\theta)}{2} \text{sh} \frac{\beta\omega\theta}{2}}{\omega^2 \text{sh} \frac{\beta\omega}{2}}$$

Введем энергию реорганизации пленки Л-Б с помощью соотношения:

$$E_r^m(\vec{R}, \psi) = -\frac{1}{2} \int d\vec{r} d\vec{r}' \Delta E_i(\vec{r}; \vec{R}, \psi) g_{ik}^R(\vec{r}, \vec{r}'; \omega = 0) \Delta E_k(\vec{r}'; \vec{R}, \psi)$$

В приближении факторизации для функции  $g^R$  (34), функцию реорганизации среды можно представить в виде:

$$\Psi^m(\vec{R}^*, \psi^*, \theta) = E_r^m \frac{2}{\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} d\omega f(\omega) \frac{\text{sh} \frac{\beta\omega(1-\theta)}{2} \text{sh} \frac{\beta\omega\theta}{2}}{\omega^2 \text{sh} \frac{\beta\omega}{2}}$$





При взятии интегралов по  $g$  и  $\bar{g}$  необходимо учитывать структуру пленки и то обстоятельство, что как эффекты пространственной дисперсии среды (функция  $g(r, \bar{r})$ ), так и эффекты ее частотной дисперсии (функция  $\bar{f}(\omega)$ ) должны описываться разными модельными функциями с учетом существования определенных мод поляризации пленки. При расчете функции реорганизации  $G$  и  $\bar{G}$  надо принять во внимание все то, что касается реорганизации среды.

Как показывают проведенные расчеты, до конца провести аналитические расчеты не удастся и необходимо проводить численное интегрирование.

Можно определить энергию активации процесса по формуле:

$$E_a = -\ln(\sin \pi \theta^*) + \theta^* (1 - \theta^*) E_r^m - \theta^* e \eta - \Delta F \theta^* + \sum_{k=1}^N E_{rk} \theta^* (1 - \theta^*) \omega_k^i \omega_k^f \left[ (1 - \theta^*) (\omega_k^i)^2 + \theta^* (\omega_k^f)^2 \right]^{-1} + kT \theta^* \ln \left[ 1 + \beta \sum_{k=1}^N (G_k + (\omega_k^f / \omega_k^i) \bar{G}_k) \right] \left( 2 E_{rk} \omega_k^i \right)^{1/2} (\omega_k^i)^{-1} + \theta^* \sum_{k=1}^N \ln(\omega_k^f / \omega_k^i)$$

Приведенные выше соотношения справедливы и для процессов переноса электрона с электрода.

### 3. Плотность тока для процесса переноса электрона с полупроводникового электрода на примесные частицы внутри слоя Л-Б. Упрощенные модели.

Если пренебречь взаимодействием внутримолекулярных колебаний частицы с флуктуациями поляризации среды, то выражение для энергии активации существенно упрощается:

$$E_a = -\ln(\sin \pi \theta^*) + \theta^* (1 - \theta^*) E_r^m - \theta^* e \eta - \Delta F \theta^* + \sum_{k=1}^N E_{rk} \theta^* (1 - \theta^*) \omega_k^i \omega_k^f \left[ (1 - \theta^*) (\omega_k^i)^2 + \theta^* (\omega_k^f)^2 \right]^{-1}$$

Соответственно, уравнение для определения  $\theta^*$  принимает вид:

$$e \eta + \Delta F - \ln(\sin \pi \theta^*) + (1 - 2\theta) E_r^m + \frac{\partial}{\partial \theta} \sum_{k=1}^N \beta E_{rk} \frac{\theta (1 - \theta) \omega_k^i \omega_k^f}{(1 - \theta) (\omega_k^i)^2 + \theta (\omega_k^f)^2} = 0$$

Если кроме этого можно пренебречь внутримолекулярной реорганизацией частицы, или если частица – одноатомная, то

$$E_a = -\ln(\sin \pi \theta^*) + \theta^* (1 - \theta^*) E_r^m - \theta^* e \eta - \Delta F \theta^*$$

Приведенные выражения допускают простые оценки кинетических параметров процесса а рамках сильно упрощенных моделей.

Следует заметить, что кроме наличия пленки Л-Б (в качестве среды), можно учитывать наличие и электролита в ячейке. Все приведенные формулы сохраняют свой вид, модели для описания среды должны быть детализированы с точки зрения геометрических параметров и эффектов частотной и пространственной дисперсии каждой из компонент.

### 4. Процессы переноса заряда между примесными частицами внутри слоя Л-Б.

Для процессов, проходящих в ячейке, существенным является транспорт заряда в направлении, перпендикулярном плоскости электрода. Поэтому при вычислении вероятности переноса заряда и, соответственно, константы скорости процесса переноса, учитывает те процессы, которые существенны для функционирования ячейки. В первую очередь необходимо рассчитать константу скорости переноса электрона с примесной частицы в одном слое Л-Б на примесную частицу в другом, более удаленном от электрода,



სლოე ლ-ბ. კრომე ობიჩური პროცედური რასჩეტოვ კონსტანტი სკოროსტი ბიმოლეკულური რეაქციი სლედუეტ უჩესტ, ქოე ელექტროდო ვოდეისტუეტ ნა ქატიციე ვ სლოეხ ლ-ბ. პოსკოლკუ ელექტროდო (პრედპოლაკემ, ქოე ონ - პლსოკო-პარალელიური) ოკაზივუეტ რასჩილნიე ვოდეისტუეტო ნა ქატიციე ვ რასჩნიე სლოეხ, თო ვ სვობოდნიე ენერგიი პროცესო პოევიტსე სოდეისტუეტოე სლაკემოე.

კონსტანტი სკოროსტი პროცესო პერენოსო ელექტრონო ს პრემისი ვ სლოე კ ნა პრემისე ვ სლოე ლ ილი ნა მოლეკულუ სრედი იმეეტ ვიდ

$$K = \sum_{\sigma} \frac{|V_{n\sigma}^{\sigma}|^2}{\sqrt{|\psi_{\sigma}^{\sigma}|}} \phi_{\sigma} A_{\sigma} \exp\{-\beta \theta_{\sigma}^* \Delta F_{\sigma} - \psi_{\sigma}^m(\theta_{\sigma}^*) - \psi_{\sigma}^v(\theta_{\sigma}^*) - \psi_{\sigma}^{mv}(\theta_{\sigma}^*)\}$$

Здесь  $\phi_{\sigma}$  - функция распределения реагентов,  $A_{\sigma}$  - предэкспоненциальный множитель, перевальная точка для  $\theta_{\sigma}^*$  определяется из уравнения:

$$\beta \Delta F_{\sigma} + \frac{\partial}{\partial \theta_{\sigma}} [\psi_{\sigma}^m(\theta) + \psi_{\sigma}^v(\theta) + \psi_{\sigma}^{mv}(\theta)]$$

$\sigma=1$  - соотвествует процессу переноса электрона между примесью в слое k на примесь в слое l (соответственно,  $\phi_1$  - бинарная функция распределения),  $\sigma=2$  - процессу переноса электрона между примесью и частицей среды ( $\phi_2$  - унарная функция распределения).

$\psi_{\sigma}^m$  - вторая производная по  $\theta$  от выражения в экспоненте.  $V_{n\sigma}^{\sigma}$  - матричный элемент по волновым функциям начального и конечного состояния системы от оператора взаимодействия, приводящего к процессу переноса заряда.  $\psi_{\sigma}^m$  - функция реорганизации среды.

Функция  $\psi^v$  - описывает эффекты реорганизации колебательной подсистемы реагирующих частиц в процессе переноса заряда. Для простоты выражение приводим в классическом приближении:

$$\psi^v = -\beta \sum_{n=1}^N E_m^{\sigma} \frac{\theta_{\sigma} (1 - \theta_{\sigma}) \omega_{n\sigma}^i \omega_{n\sigma}^f}{(1 - \theta_{\sigma}) (\omega_{n\sigma}^i)^2 + \theta_{\sigma} (\omega_{n\sigma}^f)^2}$$

Функция  $\psi^{mv}$  существенна только для тех процессов, в которых необходимо учитывать эффекты взаимодействия внутримолекулярных колебаний с флуктуациями поляризации молекул пленки л-б:

$$\psi^{mv} = \theta^* \ln \left[ \sum_k \left\{ 1 + \beta (G_{rk} + \bar{G}_{rk}) \frac{\omega_k^f}{\omega_k^i} \right\} \times \frac{2(E_{rk} \omega_k^i)^{1/2}}{\omega_n^f} \right]$$

Предэкспоненциальный множитель вычисляется для конкретных примесных молекул с учетом геометрии частиц, их пространственной ориентации и расстояния переноса электрона.

### 5. Константа скорости процесса переноса заряда между примесными частицами внутри слоя л-б. Упрощенные модели.

Если пренебречь взаимодействием внутримолекулярных колебаний частицы с флуктуациями поляризации среды, то выражение для энергии активации существенно упрощается:

$$E_{\sigma} = \theta^* (1 - \theta^*) E_r^m - \Delta F \theta^* + \sum_{k=1}^N E_{rk} \theta^* (1 - \theta^*) \omega_k^i \omega_k^f \left[ (1 - \theta^*) (\omega_k^i)^2 + \theta^* (\omega_k^f)^2 \right]^{-1}$$

Соответственно, уравнение для определения  $\theta^*$  принимает вид:

$$-\Delta F + (1 - 2\theta) E_r^m + \frac{\partial}{\partial \theta} \sum_{k=1}^N \beta E_{rk} \frac{\theta(1 - \theta) \omega_k^i \omega_k^f}{(1 - \theta) (\omega_k^i)^2 + \theta (\omega_k^f)^2} = 0$$

Если в ходе процесса переноса электрона структура примесных частиц меняется несильно (равновесные длины химических связей и частоты колебаний практически не меняются), то эта величина может быть достаточно малой, по сравнению с функцией  $\psi_{\sigma}^m$ .

$$E_{\sigma} = \theta^* (1 - \theta^*) E_r^m - \Delta F \theta^*$$

Приведенные выражения допускают простые оценки кинетических параметров процесса в рамках сильно упрощенных моделей. При этом можно рассчитывать кинетические параметры процессов переноса электрона с применением усредненных величин по концентрациям примесей, и, соответственно, получать усредненные значения параметров. Однако, если размер молекул пленки Л-Б большой и концентрации примесей в разных слоях – различные, другой метод может дать более точные результаты. Рассчитываются параметры процессов для конкретных переходов заряда с частицы в определенном слое на все остальные и затем суммируются вероятности. Дело в том, что как энергия реорганизации среды, так и коэффициент симметрии Бренстеда и свободная энергия процесса зависят от ориентации примесей, структуры пленки Л-Б, ее толщины и т.д. В результате применение средних величин может сильно исказить значения кинетических параметров.

При оценках кинетических параметров следует учитывать, что прямой перенос заряда реально осуществляется в пределах 30 Å, и то за счет туннелирования электрона. Перенос заряда через промежуточные состояния, естественно, возможен, однако вероятность конечного процесса будет равна произведению вероятностей всех элементарных актов переноса электрона. Это позволяет оценить примерное количество слоев Л-Б, при котором устройство с такой пленкой будет функционировать наиболее эффективно.

## 6. Константа скорости процесса переноса электрона между примесной частицей внутри слоя Л-Б и частицей в растворе электролита с излучением фотона.

Расчет вероятности процесса переноса заряда с излучением и поглощением фотонов может быть проведен в общем виде, в тех же модельных приближениях, что и для термических процессов переноса электрона.

В результате для константы скорости процесса переноса электрона с излучением фотона получаем следующее выражение:

$$K = \sum_{\sigma} \frac{|L_{\sigma}^{\sigma}|^2}{\sqrt{|\psi_{\sigma}^{\sigma}|}} \phi_{\sigma}^{\nu} A_{\sigma}^{\nu} \exp \left\{ -\beta \theta_{\sigma}^* \Delta F_{\sigma} - \beta \theta_{\sigma}^* \hbar \omega_k - \psi_{\sigma}^m(\theta_{\sigma}^*) - \psi_{\sigma}^{\nu}(\theta_{\sigma}^*) - \psi_{\sigma}^{m\nu}(\theta_{\sigma}^*) \right\}$$

Это выражение описывает процессы с излучением фотона как при переносе электрона между частицами, так и при переходе электронно-возбужденной частицы в основное состояние с излучением фотона частоты  $\omega_k$ . Параметры в формуле имеют такой

же смысл, как выше. Естественно, под функцией реорганизации среды надо понимать реорганизации обеих подсистем. Величина  $L_{\beta}^{\sigma}$  - представляет собой дипольный момент перехода (матричный элемент от взаимодействия примесных молекул и молекул среды с полем фотонов, вычисленный с помощью волновых функций конечного и начального состояний системы).

Для упрощенных моделей получаем аналогичные вышеприведенным в предыдущих разделах выражения.

Более обширная информация может быть получена из формы кривой поглощения или испускания фотонов системой как функции от частоты фотона. Если ввести понятие коэффициента экстинкции для процессов поглощения или испускания фотонов в ходе процесса переноса электрона между частицами или на частице. Для процесса испускания фотона при переходе электрона с примесной частицы в пленке на примесную частицу в растворе получается следующее выражение

$$\epsilon_k = \frac{2\pi\omega_k}{3} \frac{|L_{\beta}^{\sigma}|^2}{\sqrt{|\psi^m|}} \phi^{\nu} A^{\nu} \exp\{-\beta\theta^* \Delta F - \beta\theta^* \hbar\omega_k - \psi^m(\theta^*) - \psi^{\nu}(\theta^*) - \psi^{m\nu}(\theta^*)\}$$

Использование этого соотношения позволяет проводить анализ для широкого спектра процессов. Для этого необходимо выбрать конкретную модель, в рамках этой модели упростить аналитически общие выражения и из сопоставления с экспериментальными данными получить численные значения энергий реорганизаций, дипольного момента перехода, реорганизации квантовой подсистемы и т.д.

**7. Константа скорости процесса переноса энергии между примесными частицами внутри слоя Л-Б**

Процесс переноса энергии возбуждения между примесными частицами внутри пленки Л-Б проще всего представить на примере двух взаимодействующих осцилляторов, в результате чего энергия от одного осциллятора передается другому. Для двухуровневой системы достаточно ввести понятие матрицы плотности, диагональные элементы которой описывают относительную заселенность уровней. Для случая одинаковых частиц (что соответствует переносу энергии с примеси на примесь внутри пленки Л-Б, в предположении, что окружение примесей примерно одинаковое) параметры процесса отличаются в зависимости от энергии взаимодействия.

1. Случай сильного взаимодействия частиц, при котором матричный элемент взаимодействия  $V_{\beta}$ , рассчитанный с помощью волновых функций конечного и начального состояний системы, достаточно большой для выполнения условия

$$\Omega = \frac{2|V_{\beta}|}{\hbar} \gg \frac{1}{\tau_a}, \frac{1}{\tau_b}, \frac{1}{T_2},$$

где  $\tau_a$ ,  $\tau_b$  – продольные времена релаксации систем а и б (они обеспечивают спонтанные переходы между уровнями),  $T_2$  – поперечное время (оно связано с полуширинами уровней соотношением  $2/T_2 = \Delta\omega_a + \Delta\omega_b$ ), которое характеризует частоту перехода.

Для этого случая диагональный элемент матрицы плотности состояний [11, 12] удовлетворяет осцилляторному уравнению

$$\dot{\rho}_1 + \Omega^2 \rho_1 = const$$

если только  $\Delta E = E'_a - E_a - E'_b + E_b = 0$ . При этом получаем симметричную картину для заселенностей, однако надо учесть начальное условие, при котором заселенным в начальный момент времени является состояние  $\rho_1(t=0) = 1$ .

При этом интенсивность спонтанного излучения системой а составляет

$$I_a(t) = \frac{n_a}{\tau_a} \rho_1(t),$$

где  $n_a$  – общее количество систем а.

Для одинаковых систем  $\tau_a = \tau_b = \tau$ ,  $\Delta E = 0$ , при малых временах поперечной релаксации

$$\rho(t) = 0.5 \exp(-t/\tau)(1 + \exp(\Omega^2 T_2 t))$$

С ростом времени  $t$  получим заселенность 0.5 и дальнейшее затухание по экспоненциальному закону.

Наконец, случай малого значения  $T_2$  и малого значения времени жизни во второй системе ( $T_2 \ll \tau_a \ll \tau_b$ ) соответствует концепции переноса энергии как необратимого процесса. При этом получается

$$\rho_1(t) = \exp(-t/\tau_a) \exp(-Wt),$$

где

$$W = \frac{2|V_{\beta}|^2 T_2 / \hbar^2}{1 + (T_2 / \hbar)^2}$$

представляет собой скорость переноса энергии возбуждения или вероятность переноса энергии в единицу времени.

Как показывают экспериментальные данные [11], при учете диполь-дипольного взаимодействия частиц расстояние сильного взаимодействия достигает  $R_0 = 50 \text{ \AA}$ .

Для очень слабых взаимодействий теория Ферстера [13] позволила обобщить двухуровневую модель переноса энергии на случай широкого спектра на основе теории возмущений для переходов в непрерывный спектр. Для константы скорости процесса было получено

$$W = \frac{9\chi^2 c^4}{8\pi N_b \tau_a R^6} \int F_a(\omega) \mu_b(\omega) \frac{d\omega}{\omega^4},$$

где  $N_b$  – число молекул акцептора в единице объема (в  $1 \text{ см}^3$ ),  $F_a(\omega)$  – нормированный спектр излучения,  $\mu_b(\omega)$  – показатель поглощения в законе Ламберта-Бугера-Бэра в  $\text{см}^{-1}$ . Наконец,  $\chi$  – определяет взаимную ориентацию дипольных моментов частиц. Если все ориентации – равновероятны, то  $\chi^2 = 2/3$ , в остальных случаях эту величину для фиксированных ориентаций можно выразить через углы Эйлера.

Характерное расстояние, на котором вероятность перехода равна вероятности спонтанного перехода в молекуле донора совпадает по оценке с соответствующим значением для двухуровневой системы.

**Благодарность.** Авторы выражают благодарность фонду НТЦУ за финансирование проекта GR77, в рамках которого были полученные приведенные в статье результаты.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Рожницкий Н.Н., Бых А.И., Красноголовец М.А.* Электрохимическая люминесценция. ХТУРЕ, Харьков, 2000, 320 с.
2. *Блинов Л.М.* Успехи физических наук. 1988, т. 155, вып. 1, с. 443.
3. *Мельников М.Я., Иванов В.Л.* Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. Москва, 2004, Изд. МГУ, 125 с.
4. *Fu Y., Forman M., Leznoff C.C., Lever A.B.P.* J. Phys. Chem., 1994, v. 98, p. 8985.
5. *Гольденберг Л.М.* Успехи химии, 1997, т. 66, № 12, с. 1141.
6. *Арсланов В.В.* Успехи химии. 1994, т. 63, №1, с. 3.
7. *Fu Y., Jayaraj K., Lever A.B.P.* Langmuir, 1994, v. 10, p. 3836.
8. *Абрикосов А.А., Горьков Л.П., Дзялошинский И.Е.* Методы квантовой теории поля в статистической физике. Москва: Физматгиз, 1962, 444 с.
9. *Платцман Ф., Вольф П.* Волны и взаимодействия в плазме твердого тела. Москва: Мир, 1975, 436 с.
10. *Dogonadze R.R., Marsagishvili T.A.* The chemical physics of solvation. Part A. Amsterdam: Elsevier, 1985, p. 39-76.
11. *Агранович В.М., Галанин М.Д.* Перенос энергии электронного возбуждения в конденсированных средах. Москва: Наука, 1978, 383 с.
12. *Ермолаев В.Л., Бодунов Е.Н., Свешников Е.Б., Шахвердов Т.А.* Безызлучательный перенос энергии электронного возбуждения. Ленинград: Наука, 1977, 311 с.
13. *Forster Th.* Fluoreszenz organischer Verbindungen. Gottingen, 1951.

მუხტისა და ელექტრონების ალგზნების ენერგიის გადატანის პროცესებში ელექტროქიმილუმინესცენციურ სისტემებში

თამაზ მარსაგიშვილი, მარინა მაჭავარიანი, ნიკოლაი როჟიტსკი\*  
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი  
\* ზარკოვის რადიოელექტრონიკის ნაციონალური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ჩატარებულია მუხტისა და ელექტრონების ალგზნების ენერგიის გადატანის პროცესების ანალიზი მოცულობით ელექტროქიმილუმინესცენციურ სისტემებში, კერძოდ, ბლოჯეტ-ლანგმუირის ფირების მქონე სისტემებში. პროცესები, რომლებიც მიმდინარეობს საკვლევი სისტემაში იყოფა რამოდენიმე ჯგუფად. პირველი ჯგუფი – მუხტის გადატანისა და ფოტოადატანის პროცესები ნაწილაკებს შორის და ელექტროდსა და ნაწილაკს შორის კონდენსირებულ გარემოში. მეორე ჯგუფი – ცალკეული ნაწილაკების ელექტრონული ალგზნების პროცესები, ელექტრონული ალგზნების ენერგიის გადატანა ნაწილაკებს შორის კონდენსირებულ გარემოში. მიღებულია ანალიზური გამოსახულებები ბლოჯეტ-ლანგმუირის შრეში მინარევი ნაწილაკებს შორის მუხტისა და ელექტრონული ალგზნების გადატანის პროცესების კინეტიკური პარამეტრებისათვის.

CHARGE TRANSFER AND ELECTRONS' EXCITATION ENERGY TRANSFER PROCESSES IN ELECTROCHEMILUMINESCENT SYSTEMS

Tamaz A. Marsagishvili, Marina N. Machavariani, Nikolai N. Rozhitskii\*  
Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry  
\*Kharkov National University of Radioelectronics

SUMMARY

Analysis of the processes of charge transfer and electrons' excitation energy transfer in homogeneous electrochemiluminescent systems, particularly in the systems with Blodgett-Langmuir films, is carried out. The processes passing in investigated system may be divided into several groups. First group - charge transfer and phototransfer processes in condensed medium between the particles and between electrode and particle. Second group - processes of electron excitation of separated particles, electron excitation energy transfer between the particles in condensed medium. Analytical expressions for kinetic parameters of charge transfer processes and electron excitation transfer processes between impurity particles inside Blodgett-Langmuir layer are obtained.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОПТОХЕМОТРОННЫХ СЕНСОРОВ ПРИ НИЗКОЙ ИНТЕНСИВНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ

Т.Марсагишвили, Р.Чиковани, Т.Мхеидзе, И.Берегчян, Г.Татишвили, М.Мачавариани, Н.Рожицкий\*

*Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И.Агладзе*

*\* Харьковский национальный университет радиоэлектроники*

Современное состояние развития науки и технологии требует все большей точности при проведении анализов химических систем вместе с миниатюризацией аналитических приборов и уменьшением времени, затрачиваемом на анализы [1-6]. Одним из более радикальных подходов при проведении анализов при сверхнизких концентрациях искомого вещества – использование систем регистраций, ориентированных на использование достижений современной науки в области атомно-молекулярных превращений. Среди таких систем в первую очередь можно отметить оптохемотронные сенсоры, ориентированные на излучение света при химических или электрохимических превращениях веществ. Использование эффекта люминесценции при химических или электрохимических превращениях веществ позволяет при анализе растворов измерение концентрации того или иного вещества в растворе свести к регистрации оптического сигнала на определенной частоте. Это в свою очередь позволяет использовать достижения микроэлектроники для регистрации слабого и сверхслабого оптического сигнала с определенной фиксированной частотой излучения [7-8]. Устройство и функционирование подобных систем связано с использованием на электродах сенсоров пленок Ленгмюра-Блоджетт (ПЛБ). Если излученные фотоны меняют ток в сенсоре, то система регистрации еще более упрощается.

В работе проведены исследования некоторых оптических свойств электродов оптохемотронных сенсоров при слабых и сверхслабых сигналах излучения люминофоров. Для оптических исследований использована аппаратура, собранная из отдельных блоков комплекса спектрального вычислительного универсального (КСВУ-6), трехпризменного спектрографа ИСП-51 и самодельных блоков. В качестве электродов были исследованы образцы, покрытые пленкой Б-Л с рубреном (10, 20 и 40 слоев) и комплексом рутения (10, 20 и 40 слоев). Образцы электродов освещались светом светодиодов различного спектрального состава. Удалось зарегистрировать люминесценцию всех исследуемых электродов.

Для значительного увеличения чувствительности системы к сверхслабым сигналам излучения была разработана улучшенная, самодельная система синхронного детектирования, построенная на современных высококачественных функциональных элементах. Блок-схема системы дана на рисунке 1.

Установка регистрации спектров функционирует следующим образом: сигнал с монохроматора подается на фотоэлектронный умножитель ФЭУ-100 (1), на выходе которого установлен операционный усилитель (2), с высоким входным сопротивлением порядка  $10^{12}$  ом, что позволяет фиксировать весьма слабые токи.

Данный операционный усилитель имеет широкий диапазон входных напряжений и дает возможность непосредственно подсоединять фотоэлектронный умножитель к операционному усилителю. Коэффициент усиления можно регулировать в широких пределах, от 1 до 50000.







## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Рожинский Н.Н., Бых А.И., Красноголовец М.А.* Электрохимическая люминесценция. ХТУРЕ, Харьков, 2000, 320 с.
2. *Блинов Л.М.* Успехи физических наук. 1988, т. 155, вып. 1, с. 443.
3. *Мельников М.Я., Иванов В.Л.* Экспериментальные методы химической кинетики. Фотохимия. Москва, 2004, Изд. МГУ, 125 с.
4. *Fu Y., Forman M., Leznoff C.C., Lever A.B.P.* J. Phys. Chem., 1994, v. 98, p. 8985.
5. *Гольденберг Л.М.* Успехи химии, 1997, т. 66, № 12, с 1141.
6. *Арсланов В.В.* Успехи химии. 1994, т. 63, №1, с 3.
7. *Fu Y., Jayaraj K., Lever A.B.P.* Langmuir, 1994, v. 10, p. 3836.
8. <http://www.medlinks.ru/article.php?sid=27532>.

ოპტოქემოტრონული სენსორების ოპტიკური თვისებების კვლევა გამოსხივების დაბალი ინტენსივობის დროს

თამაზ მარსაგიშვილი, რაფაელ ჩიქოვანი, თენგიზ მხეიძე, ივანე ბერეგჩიანი, გიორგი ტატიშვილი, მარინა მაჩავარიანი, ნიკოლაი როჰიშკი\*  
*რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი*  
 \*ხარკოვის რადიოელექტრონიკის ნაციონალური უნივერსიტეტი

## რეზიუმე

ჩატარებულია ოპტოქემოტრონული სენსორების ელექტროდების ზოგიერთი ოპტიკური თვისებების გამოკვლევა ლუმინოფორების გამოსხივების სუსტი და ზესუსტი სივანლების დროს. ოპტიკური კვლევებისათვის გამოყენებული იყო აპარატურა აწყობილი უნივერსალური გამოთვლითი სპექტრალური კომპლექსის (KCBV-6) ცალკეული ბლოკებისაგან, სამპრიზმიანი სპექტროგრაფისაგან ИСП-51 და თვითნაკეთი ბლოკებისაგან. ელექტროდების სახით გამოყენებული იყო ნიმუშები დაფარული რუბრენის (10, 20 და 40 შრე) და რუთენიუმის კომპლექსის (10, 20 და 40 შრე) შემცველი ბ-ლ ფირით. ელექტროდების ნიმუშები ნათდებოდა სხვადასხვა სპექტრალური შემადგენლობის ფოტოდოდების სინალით. მოხერხდა ყველა გამოსაკვლევი ელექტროდის ლუმინესცენციის რეგისტრირება.

INVESTIGATION OF OPTICAL PROPERTIES OF OPTOCHEMOTRONIC SENSORS AT LOW INTENSITY OF RADIATION

Tamaz Marsagishvili, Rafael Chikovani, Tengiz Mkhaidze, Ivane Bereghchian, Giorgi Tatishvili, Marina Machavariani, Nikolai Rozhishkii\*  
*Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry*  
 \*Kharkov National University of Radioelectronics

## SUMMARY

Investigation of some optical properties of electrodes of optochemotronic sensors at weak and superweak signals of luminophores radiation are carried out in the work. Equipment assembled from special blocks of spectral computing universal complex (KSVU-6), three-prism spectrograph ISP-51 and custom-made blocks was used for optical investigations. Samples covered with B-L film with rubrene (10, 20 and 40 layers) and ruthenium complex (10, 20 and 40 layers) were used as electrodes. Samples of electrodes were illuminated by photodiodes light of various spectral composition. Luminescence of all investigated electrodes was registered.



скоростью 0,2 В/с по следующей программе: после предварительной выдержки при потенциале 0,1 В задавали развертку потенциала в катодном направлении до потенциала -0,8, -0,9, -1,2, -1,4 и -1,5 В поочередно и в обратном направлении до потенциала 0,8, 1,4, 1,5 В.

При проведении исследований в указанных выше условиях не наблюдаются пики тока, соответствующие электрохимической активности веществ, нанесенных на поверхность электродов. Вольтамперные кривые имеют тот же характер, что и на платиновом электроде, однако плотность тока значительно ниже. Измерения, проведенные в тех же условиях, но при облучении электродов, покрытых рубреном, фотонами зеленого фотодиода показали, что при  $n=10$  облучении электрода заметно увеличивает скорость реакции (см. таблицу 1 и рисунок 1), при  $n=20$  и 40 облучение дало меньший эффект. Такой же эффект был получен при повторном проведении эксперимента на тех же электродах.

Вольтамперные кривые, полученные на электроде, покрытом комплексом рутения, количество слоев  $n = 10, 20, 40$ , идентичны кривым, полученным на предыдущих электродах с рубреном. Измерения, проведенные при облучении электрода фотонами зеленого фотодиода показали, что в последнем случае скорость процессов, происходящих на электроде увеличивается (см. таблицу).

Надо отметить, что после отключения облучения величина тока увеличивается, т.е. как бы происходящие при облучении на электроде изменения катализируют процесс как в растворе KCl, так и  $Na_2SO_4$ .

Повторные измерения, проведенные на тех же электродах, покрытых комплексом рутения ( $n = 10, 20$  и 40), показали, что, несмотря на уменьшение катодного тока во времени, облучение несколько увеличивает скорость катодного процесса.

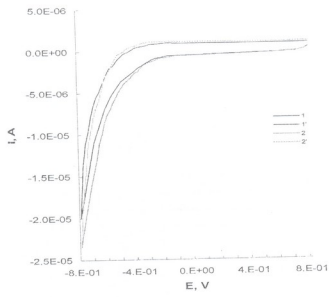


Рис. 1. Вольтамперограмма смеси ПММА и рубрена на полупроводниковом электроде в растворе 0.5 М  $Na_2SO_4$ ,  $n=10$ . Потенциалы относительно Ag/AgCl.  
 1 и 1' – без облучения, 2 и 2' – при облучении фотонами зеленого фотодиода.

На основе анализа экспериментальных данных, полученных так же при облучении фотонами синего цвета, можно однозначно судить о влиянии облучения на скорость процессов на электродах с ПЛБ с люминофорами.

Таблица 1. Данные электрохимических и фотоэлектрохимических исследований

Электрод	n	S, см <sup>2</sup>	Облучение	i, A/см <sup>2</sup>		Примечание
				E <sub>к</sub> = -1,2 В	E <sub>а</sub> = 1,3 В	
Ru	10	1,05	-	1,60E-04	4,95E-05	При циклировании величина катодного тока уменьшается
			+	1,54E-04	6,29E-05	
			+	1,45E-04	8,38E-05	
			+	1,66E-04	8,76E-05	
	20	0,75	-	1,81E-04	7,43E-05	При циклировании величина катодного тока возрастает
			+	E <sub>к</sub> = -1,2 В	E <sub>а</sub> = 1,5 В	
			+	1,44E-04	1,49E-04	
			+	1,44E-04	6,13E-05	
	40	0,64	+	1,47E-04	3,73E-05	
			+	1,73E-04	3,47E-05	
			-	E <sub>к</sub> = -1,2 В	E <sub>а</sub> = 1,5 В	
			-	3,38E-04	4,38E-04	
-			3,13E-04	1,88E-04		
+			3,13E-04	8,59E-05		
+			3,13E-04	9,38E-05		
+			3,20E-04	1,09E-04		
Рубрен	10	0,7	+	3,44E-04	1,09E-04	При циклировании величина катодного тока возрастает
			+	3,28E-04	1,33E-04	
			-	E <sub>к</sub> = -0,8 В	E <sub>а</sub> = 0,8 В	
			-	4,96E-05		
			-	6,45E-05		
			-	8,29E-05		
			-	2,43E-05		
			-	E <sub>к</sub> = -1,2 В	E <sub>а</sub> = 1,5 В	
			-	1,20E-04	6,29E-05	
			+	1,40E-04	5,71E-05	
	20	0,75	+	1,29E-04	5,71E-05	
			+	1,29E-04	6,29E-05	
			+	1,37E-04	5,43E-05	
			-	1,29E-04	6,29E-05	
			-	E <sub>к</sub> = -1,4 В	E <sub>а</sub> = 1,5 В	
			+	3,71E-04	6,00E-05	
			+	4,20E-04	7,43E-05	
			+	4,74E-04	7,71E-05	
40	1,05	+	5,06E-04	6,86E-05	При циклировании величина катодного тока уменьшается	
		-	5,11E-04	8,00E-05		
		-	E <sub>к</sub> = -1,2 В	E <sub>а</sub> = 1,5 В		
		-	2,51E-04	1,47E-04		
		+	2,19E-04	1,65E-04		
		+	2,24E-04	1,76E-04		
		+	2,27E-04	1,97E-04		
		+	2,53E-04	1,95E-04		
		-	2,48E-04	2,13E-04		
		-	E <sub>к</sub> = -1,2 В	E <sub>а</sub> = 1,5 В		
+	1,33E-04	4,00E-05				
+	1,26E-04	3,43E-05				
+	1,24E-04	3,81E-05				
+	1,28E-04	4,48E-05				
+	1,24E-04	5,62E-05				



**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ РАДИКАЛОВ ИЗОМЕРНЫХ ДИЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ БЕНЗОЛА НА ХАРАКТЕР РАЗДЕЛЕНИЯ ИХ СМЕСЕЙ**

Л.Г.Эприкашвили, Т.Н.Кордзахия, Н.В.Пирцхалава, М.Г.Зауташвили, М.А.Дзагания, И.М.Рубашвили

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*

На примере разделения четырехкомпонентных смесей изомерных дизамещенных производных бензола показано, что природа радикала, входящего в состав молекулы бензола ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_2$ ) определяет последовательность элюирования орто-, мета- и пара-изомеров. Найдено, что степень разделения пара- и мета- изомеров зависит от природы радикала – заместителя и предопределяет возможность разделения смеси орто-, мета- и пара-изомеров. Наилучшие результаты по разделению смесей изомеров получены при использовании неподвижной жидкой фазы ПЭГА (полиэтиленгликольадипинат), нанесенной на твердый носитель Хроматон N-AW.

Разделение изомерных ксилолов, этилтолуолов и других производных ароматических углеводов на насадочных колонках с обычными, традиционными неподвижными фазами является сложной, трудноосуществимой задачей, что обусловлено близкими величинами времен удерживания соединений с радикалами в мета- и пара- положении [1].

В ранних работах [2-4] указано, что для разделения таких смесей на стандартных неподвижных фазах необходимо использование колонок длиной от 5 до 15 м, с эффективностью 8500 т.т. Обычно для всех стационарных фаз характерна следующая последовательность элюирования изомеров: пара- мета- орто. В настоящее время для разделения подобных смесей предложено использование так называемых селективных фаз (насадок): жидких кристаллов [4], органоглины [4,5] и цеолитов [6-8].

Авторами работы [9] показано, что жидкие кристаллы проявляют селективное сродство по отношению к линейным молекулам и удерживают пара-замещенные соединения бензола сильнее, чем орто- или мета-изомеры. Однако, в дальнейшем было установлено, что эти фазы (п,п'-дигексоксиазоксибензол, п,п'-дигептоксиазоксибензол) селективны к орто-изомерам ксилола и при разделении смеси изомеров этого соединения элюируются в последовательности: мета-, пара-, орто-изомер [10]. В работе [11] приводятся сведения о том, что жидкие кристаллы могут проявлять селективность как по отношению к пара-, так и к орто-изомерам ксилола. По-видимому, это зависит не только от природы жидкого кристалла, но и от природы замещающего радикала в молекулах ароматических углеводов.

Что касается Бентона-34 (органоглина), то для него, за редким исключением, характерна селективность к мета-изомерам алкилзамещенных ароматических углеводов за счет проявления стерического эффекта, отличного от любого другого, который достигается на других жидких фазах или адсорбентах. Это же относится и к другим замещенным ароматическим соединениям [5].

При использовании этого наполнителя в большинстве случаев отмечена следующая последовательность элюирования изомеров: пара-, орто-, мета-. В случае использования цеолитов и цеолитоподобных материалов, обладающих молекулярно-ситовыми свойствами, наблюдается противоположный эффект. Эти вещества не поглощают мета- и орто- изомеры и суперселективны по отношению к пара-изомерам [6-8]. Наилучшие результаты по разделению таких смесей получены при использовании цеолитов (молекулярных сит) в сочетании с газо-жидкостной хроматографией [6,7].



Целью настоящего исследования было определение влияния природы радикала в изомерных дизамещенных производных бензола на процесс их хроматографирования на колонках невысокой эффективности, заполненных неподвижными фазами универсального назначения.

### Экспериментальная часть

Объектом исследования служили две неподвижные жидкие фазы (НЖФ): неполярная-диметилсиликоновый каучук (торговая марка SE-30) и полиэтиленгликольадипинат (ПЭГА, торговая марка LAC-13R-741) с полярностью по Роршнайдеру (P) 72-74 [10]. Фазы, в количестве 15% (растворитель-хлороформ), наносились на твердые носители диатомитового происхождения (зернение 0.25-0.315 мм) Целит 545 (США) и Хроматон N-AW (Чехословакия), которые близки по физико-химическим свойствам [12]. Эксперимент выполнялся на примере разделения модельных систем, состоящих из изомеров дизамещенных производных бензола: 1. бензол, о-ксилол, м-ксилол, п-ксилол; 2. бензол, о-хлортолуол, м-хлортолуол, п-хлортолуол; 3. бензол, о-дихлорбензол, м-дихлорбензол, п-дихлорбензол, 4. бензол, о-нитротолуол, м-нитротолуол, п-нитротолуол.

Разделение первых двух систем осуществлялось при температуре нагрева хроматографической колонки 100°C, а третьей и четвертой систем при 180°C (режим изотермический). Длина хроматографической колонки 2.85 м, внутренний диаметр 3 мм; детектор – катарометр; расход газа-носителя (азота) 50 мл/мин; хроматограф марки ЛХМ-80.

Для определения разрешающей способности колонки относительно перечисленных выше модельных систем, на основе полученных экспериментальных данных, были рассчитаны следующие хроматографические характеристики: относительные времена удерживания  $t'_r$  (по бензолу); коэффициенты асимметричности ( $K_a$ ), разделения ( $K_p$ ) и селективности ( $K_s$ ) отдельных бинарных смесей; число теоретических тарелок в пересчете на 1м длины колонки, (эффективность колонки, N), а также критерий равномерности разделения ( $\Delta$ ) четырехкомпонентной смеси [13].

### Результаты и их обсуждение

В таблицу 1 сведены значения относительных времен удерживания отдельных компонентов модельных систем, коэффициентов асимметричности отдельных пиков на хроматограмме, а также эффективности хроматографической колонки для каждого из исследованных адсорбатов. Величины времен удерживания отдельных компонентов разделяемых смесей в некоторой степени предопределяют возможность четкого и полного разделения анализируемых соединений. Как видно из таблицы 1, времена удерживания п-, м-ксилолов и п-, м-хлортолуолов близки друг другу и не разделяются в условиях настоящего эксперимента. Разница в величинах удерживания м- и п-изомеров дихлорбензола и нитротолуола достаточно велика, что предопределяет возможность их разделения. Определенное воздействие на этот показатель оказывает и природа твердого носителя. Так, на Хроматоне N-AW, характеризующемся большей адсорбционной емкостью, чем Целит 545 [12], происходит повышение значений времен удерживания адсорбатов по сравнению с теми же компонентами в системе НЖФ-Целит 545. Эта тенденция характерна для обеих неподвижных жидких фаз, как неполярной, так и полярной. С другой стороны, при использовании твердого носителя Хроматона N-AW несколько увеличена асимметричность кривых разделения, что также отрицательно сказывается на четкости разделения анализируемых смесей.

Особо следует отметить влияние природы замещающего радикала в изомерных производных бензола на порядок элюирования отдельных компонентов смеси. Так, для изомеров ксилола характерна следующая последовательность элюирования: п-, м-, о; для хлортолуолов – о-, п-, м; для дихлорбензолов – м-, п-, о и для нитротолуолов – о-, м-, п.



Такая последовательность вымывания имеет место на обеих неподвижных фазах независимо от природы твердого носителя. Эффективность хроматографической колонки по индивидуальным углеводородам практически идентична и колеблется в диапазоне 2500-3000 т.т. на метр колонки и наиболее высока для нитротолуолов.

Таб. 1. Влияние природы неподвижной фазы на величины относительных времен удерживания ( $t_R'$ ) коэффициенты асимметрии пиков ( $K_a$ ) на хроматограммах исследуемых соединений и на эффективность хроматографической колонки ( $N^*$ )

Модельная система	Неподвижная жидкость LAC-13R-741					
	Твердый носитель Целит-545			Твердый носитель Хроматон N-AW		
	Температура хроматографической колонки 100 <sup>0</sup> C					
	$t_R'$	$K_a$	N	$t_R'$	$K_a$	N
бензол	1.00	0.87	2532	1.00	0.85	2502
п-ксилол	2.21	0.80	2565	2.46	0.77	2558
м-ксилол	2.30	0.78	2571	2.57	0.75	2565
о-ксилол	2.85	0.75	2581	3.23	0.73	2573
о-хлортолуол	4.35	0.73	2603	5.11	0.70	2582
п-хлортолуол	4.67	0.67	2622	5.25	0.65	2616
м-хлортолуол	4.68	0.70	2614	5.26	0.67	2606
	Температура хроматографической колонки 180 <sup>0</sup> C					
бензол	1.00	0.90	2625	1.00	0.88	2620
м-дихлорбензол	2.47	0.65	2631	3.00	0.67	2638
п-дихлорбензол	2.66	0.63	2648	3.20	0.65	2698
о-дихлорбензол	2.96	0.60	2766	3.67	0.62	2775
о-нитротолуол	7.61	0.57	2913	9.98	0.60	2934
м-нитротолуол	9.67	0.55	2959	12.38	0.56	2965
п-нитротолуол	10.49	0.53	2965	13.74	0.54	2976
	Неподвижная жидкость SE-30					
Модельная система	Твердый носитель Целит-545			Твердый носитель Хроматон N-AW		
	Температура хроматографической колонки - 140 <sup>0</sup> C					
	$t_R'$	$K_a$	N	$t_R'$	$K_a$	N
	бензол	1.00	0.88	2573	1.00	0.86
о-нитротолуол	5.09	0.53	2892	5.88	0.57	2925
м-нитротолуол	6.02	0.50	2924	6.97	0.55	2957
п-нитротолуол	7.04	0.45	2945	7.60	0.50	2965

В таблице 2 приведены коэффициенты разделения и селективности отдельных пар соединений, входящих в состав анализируемых систем. Это наиболее важные показатели, которые, исходя из уравнения Пернелла [14], по сути, определяют возможность

\* В расчете на один метр длины хроматографической колонки



использования той или иной неподвижной жидкой фазы (НЖФ), для разделения смесей, в состав которых входят эти соединения. Как видно из данных таблицы 2, наиболее четко отделяется от изомерных соединений бензол, для которого коэффициент разделения от последующего элюируемого компонента колеблется в диапазоне от 2.29 – 3.25, в зависимости от природы неподвижной жидкости, природы твердого носителя и состава разделяемой бинарной смеси соединений. Для наиболее трудно разделяемой бинарной смеси мета- и пара- изомеров, этот коэффициент для дихлорбензолов колеблется в диапазоне 1.10 – 1.12 в зависимости от природы твердого носителя, для нитротолуолов 1.02 – 1.13 в зависимости от полярности неподвижной жидкости и природы твердого носителя. Наибольшее значение этого коэффициента характерно для полярной неподвижной жидкости и твердого носителя Хроматон N-AW  $K_p = 1.13$ ;  $K_c = 0.13$ .

Tab. 2. Коэффициенты разделения ( $K_p$ ) и коэффициенты селективности ( $K_c$ ) отдельных бинарных смесей

Бинарная смесь	Неподвижная жидкость IAC-13R-741			
	Твердый носитель Целит-545		Твердый носитель Хроматон N-AW	
	Температура хроматографической колонки 100°C			
	$K_p$	$K_c$	$K_p$	$K_c$
бензол – (m+p)-ксилол (m+p)-ксилол – o-ксилол	2.34	0.84	2.29	0.78
	1.16	0.22	1.07	0.20
бензол – o-хлортолуол o-хлортолуол – (m+p)-хлортолуол	2.57	0.75	2.40	0.70
	1.08	0.10	1.02	0.07
бензол – m-дихлорбензол m-дихлорбензол – p-дихлорбензол p-дихлорбензол – o-дихлорбензол	Температура хроматографической колонки – 180°C			
	2.55	0.84	2.60	0.89
	1.03	0.07	1.09	0.10
	1.10	0.10	1.12	0.13
бензол – o-нитротолуол o-нитротолуол – m-нитротолуол m-нитротолуол – p-нитротолуол	3.27	0.53	3.34	0.63
	1.19	0.24	1.23	0.29
	1.08	0.10	1.13	0.13
Бинарная смесь	Неподвижная жидкость SE-30			
	Твердый носитель Целит-545		Твердый носитель Хроматон N-AW	
	Температура хроматографической колонки 140°C			
	$K_p$	$K_c$	$K_p$	$K_c$
бензол – o-нитротолуол o-нитротолуол – m-нитротолуол m-нитротолуол – p-нитротолуол	3.13	0.40	3.25	0.47
	1.10	0.16	1.16	0.18
	1.02	0.10	1.10	0.10

Таким образом, наилучшее разделение этих бинарных смесей имеет место при использовании полярной жидкости, нанесенной на твердый носитель Хроматон N-AW, что предопределяет наилучшее разделение четырехкомпонентной смеси именно при использовании неподвижной фазы LAC-13R-741.

В таблице 3 приведены критерии равномерности разделения ( $\Delta$ ) четырехкомпонентных смесей, подтверждающие высказанное выше предположение. Для первой и второй модельных систем из четырех компонентов разделяются только три компонента; мета- и пара-изомеры элюируются в виде одного пика на хроматограмме. Третья и четвертая модельные системы разделяются на четыре компонента. Наиболее полно разделяются пара- и мета-изомеры дихлорбензол ( $\Delta = 0.76$ ) и пара- и мета-изомеры нитротолуола ( $\Delta = 0.27$ ) на НЖФ LAC-13R-741, нанесенной на твердый носитель Хроматон N-AW.

Tab. 3. Критерий равномерности разделения многокомпонентных смесей ( $\Delta$ )

Модельная смесь	Неподвижная жидкость LAC-13R-741	
	Твердый носитель Целит-545	Твердый носитель Хроматон N-AW
	Температура хроматографической колонки 100°C	
бензол – (м+п)-ксилол – о-ксилол	0.28	0.23
бензол – о-хлортолуол – (м+п)-хлортолуол	0.16	0.14
	Температура хроматографической колонки 180°C	
бензол – м-дихлорбензол – п-дихлорбензол – о-дихлорбензол	0.72	0.76
бензол – о-нитротолуол – м-нитротолуол – п-нитротолуол	0.21	0.27
Модельная смесь	Неподвижная жидкость SE-30	
	Твердый носитель Целит-545	Твердый носитель Хроматон N-AW
	Температура хроматографической колонки 140°C	
бензол – о-нитротолуол – м-нитротолуол – п-нитротолуол	0.13	0.16

Таким образом найдено, что природа радикала в дизамещенных производных бензола определяет возможность разделения пара- и мета-изомеров, а также изменяет последовательность элюирования компонентов анализируемых смесей.



## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Король А.Н.* Неподвижные фазы в газо-жидкостной хроматографии. Москва: «Химия», 1985, 240 с.
2. *Шингляр М.* Газовая хроматография в практике. Москва: «Химия», 1964, 195 с.
3. *Нигаре С.Д., Джувет П.С.* Газо-жидкостная хроматография. Ленинград: «Недра», 1966, 420 с.
4. *Гольберт К.А., Видергауз М.С.* Введения в газовую хроматографию. Москва: «Химия», 1990, 352 с.
5. *Березкин В.Г., Гавричев В.С., Коломиец Л.И.* и др. Газовая хроматография в нефтехимии. Москва: «Наука», 1975, 271 с.
6. *Цицишвили Г.В., Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г.* Доклады АН СССР, 1988, т. 301, № 6, 1401 с.
7. *Andronikashvili T.G., Eprikashvili L.G., Pirtskhalava N.B. Kirov G.N., Valtchev V.P.* Chromatographia, 1994, v. 38, № 9/10, p. 613.
8. *Андроникашвили Т.Г., Эприкашвили Л.Г., Пирихалава Н.В., Зәуташиვი М.Г.* Журнал аналитической химии, 2007, т. 62, № 1, с. 12.
9. *Мак-Нейр Г., Бонелли Э.* Введение в газовую хроматографию. Москва: «Мир», 1970, 277 с.
10. *Коцев Н.* Справочник по газовой хроматографии. Москва: «Мир», 1976, 200 с.
11. *Андроникашвили Т.Г., Арустамова Л.Г., Султанов Н.Т., Маркарян К.Г.* Жидкие кристаллы в капиллярной хроматографии. Тбилиси: «Мешниереба», 1982, 98 с.
12. *Березкин В.Г., Пахомов В.П., Сакодынский К.И.* Твердые носители в газовой хроматографии. Москва: «Химия», 1975, 200 с.
13. *Видергауз Н.С.* Расчеты в газовой хроматографии. Москва: «Химия», 1978, 247 с.
14. *Березкин В.Г.* Высокоэффективная газовая хроматография. Москва: «Знание», 1987, № 10, 48 с.

რადიკალის ბუნების გავლენა ბენზოლის ორნაანაცვლებული იზომერული წარმოებულების ნარევის დაყოფის მახასიათებლებზე

ლუბა ეპრიკაშვილი, თეიმურაზ კორძახია, ნინო პირტხალავა, მარინე ზაუტაშვილი, მაია ძაგანია, იმედა რუბაშვილი

პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

## რეზიუმე

ბენზოლის ორნაანაცვლებული იზომერული წარმოებულების ოთხკომპონენტური ნარევის დაყოფის მაგალითზე ნახეხება, რომ ბენზოლის მოლეკულის შემადგენლობაში შემავალი რადიკალის ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_2$ ) ბუნება განსაზღვრავს ორთო-, მეტა- და პარა-იზომერების ელუირების თანმიმდევრობას. ნაოენია, რომ პარა- და მეტა-იზომერების დაყოფის ხარისხი დამოკიდებულია ჩანაცვლებული რადიკალის ბუნებაზე და პარა-, მეტა- და ორთო-იზომერების დაყოფის შესაძლებლობას იძლევა. იზომერების ნარევის დაყოფის უკეთესი მარეხებელი მიღებულია მყარ სარჩულზე ქრომატონ N-AW დაფენილ უძრავ თხევად ფაზაზე, პოლიეთილენგლიკოლადიპინატი.

INFLUENCE OF THE NATURE OF THE RADICALS OF THE BISUBSTITUTED BENZENE DERIVATIVES ON THE CHARACTER OF THE SEPARATION OF THEIR MIXTURE

Luba Eprikashvili, Teimuraz Kordzakhia, Nino Pirtskhalava, Marine Zautashvili, Maia Dzagania, Imeda Rubashvili

Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

## SUMMARY

On the example of a four-component mixture of the benzene derivatives, it has been shown that the nature of the radicals ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{NO}_2$ ) in a benzene molecule composition determines the sequence of elution of ortho-, meta-, and para- isomers. It has been found out that the separation of para- and meta-isomers depends on the substitution nature of these radicals. A better separation of the above isomers has been obtained on the solid support Chromaton N-AW coated with a liquid phase polyethylene glycol adipinate.

## ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫХ ИЗОСТРУКТУРНЫХ ЦЕОЛИТОВ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ

В.Г.Цидишвили, Г.П.Цинцкаладзе, Т.В.Шарашенидзе, Н.О.Буркишвили

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*

Методом ИК-спектроскопии исследованы и выявлены структурные различия, посредством которых возможна идентификация некоторых изоструктурных цеолитов различных типов.

Изоструктурными принято называть цеолиты с одинаковым строением алюмосиликатного каркаса Т-атомов, при этом природа как Т-атомов (Si, Al, Ge, ...), так и компенсирующих катионов (Na, Ca, ...), а также число молекул воды, входящих в кристаллическую решетку, не имеют значения. В то же время, в минералогии такие природные цеолиты считаются самостоятельными минералами. К примеру, филлипсит и гарматом имеют одинаковое строение каркаса, но отличаются как по содержанию катионов, так и соотношением Si/Al и распределением атомов алюминия. Другой подобный пример – клиноптилолит и гейландит. Изоструктурными цеолитами являются натролит, сколецит и мезолит, представляющие, соответственно, натриевую, кальциевую и смешанную натриево-кальциевую формы одного и того же каркаса. Томсонит и гонардит, анальцит и вайрацит имеют одинаковое строение каркаса, но разный химический состав и распределение основных Т-атомов, Si и Al. Шабазит и гершелит различаются по составу и, в некоторой степени, по распределению Si и Al [1]. Разумеется, топология каркаса играет основную роль в определении молекулярно-ситовых свойств цеолитов, однако наличие различных Т-атомов и их пространственное распределение, а также взаимодействие с компенсирующими катионами различной природы являются весьма важными факторами. Особый интерес в этом смысле представляет сравнение молекулярно-ситовых и других свойств природных цеолитов и их синтетических аналогов, которые, с данной точки зрения, следует рассматривать как изоструктурные цеолиты.

Инфракрасная спектроскопия является простым и надежным методом идентификации изоструктурных цеолитов в силу того, что для каждого данного цеолита регистрируется характерный спектр в средней ИК-области (от 200 до 1300  $\text{см}^{-1}$ ), соответствующей частотам основных колебаний тетраэдров  $\text{TO}_4$ , составляющих каркасы любых цеолитов. При этом в спектрах цеолитов с одинаковым типом структуры, принадлежащих к одной структурной группе и содержащих одинаковые структурные элементы, наблюдаются характерные особенности, дающие полезную информацию о структурных характеристиках каркасов цеолитов.

В данной работе методом ИК-спектроскопии исследованы и выявлены структурные различия, посредством которых возможна идентификация некоторых изоструктурных цеолитов различных типов.

В качестве объектов исследования были выбраны три группы (таблица 1): природный цеолит фожазит и изоструктурные синтетические цеолиты типа X и Y (группа FAU), а также две пары природных изоструктурных цеолитов – гейландит и клиноптилолит (группа HEU), сколецит и натролит (группа NAT).

Различия между цеолитами первой группы можно охарактеризовать следующим образом: природный фожазит с характерным сложным катионным составом имеет то же значение алюмосиликатного модуля ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), что и монокатионный синтетический цеолит типа Y, имеющий, к тому же, большее число молекул воды в кристаллической

решетке; существенно выделяется монокатионный цеолит типа X, характеризующийся наименьшими значениями модуля  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и содержания молекул воды.

Таблица 1. Химический состав изученных изоструктурных цеолитов

Цеолит	Химический состав
Фожазит	$(\text{Na}, \text{Ca}, \text{Mg}, \text{K})\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
Цеолит X	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Цеолит Y	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,5\text{SiO}_2 \cdot 8,9\text{H}_2\text{O}$
Гейландит	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Клиноптилолит	$(\text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$
Натролит	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Сколецит	$\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

На рисунке 1 приведены ИК-спектры фожазита и цеолитов типа X и Y в области частот колебаний алюмокремнекислородного каркаса. На первый взгляд, наблюдается практически полное совпадение ИК-спектров, однако более детальное рассмотрение спектров позволяет выделить различия, выражающиеся в небольших сдвигах частот ряда полос поглощения. Например, характерная и наиболее интенсивная в спектрах алюмосиликатов полоса антисимметричных валентных колебаний Si-O-Si(Al) в области около  $1000 \text{ см}^{-1}$  в спектре цеолита Y и фожазита характеризуется частотой  $1040\text{-}1045 \text{ см}^{-1}$ , в то время как в спектре цеолита X она составляет  $1020 \text{ см}^{-1}$ . Сдвиг частоты этого колебания в низкочастотную область, как было установлено ранее [2], происходит в алюмосиликатах с увеличением относительного содержания алюминия.

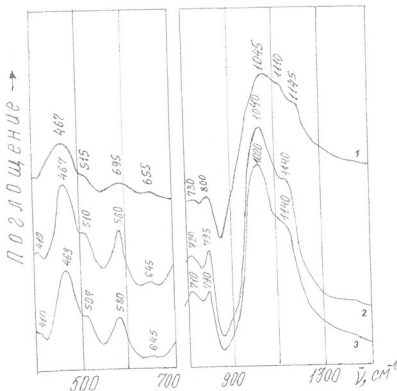


Рис. 1. ИК-спектры фожазита (1) и цеолитов типа Y (2) и X (3)

Аналогичные закономерности были обнаружены после изучения ИК-спектров природных изоструктурных цеолитов гейландита и клиноптилолита. Как видно из рисунка 2, в спектре клиноптилолита антисимметричные валентные колебания Si-O-Si(Al) характеризуется частотой  $1062\text{ см}^{-1}$ , в то время как в спектре гейландита она понижена до  $1044\text{ см}^{-1}$ . Ранее нами была установлена линейная зависимость частоты полосы антисимметричных валентных колебаний Si-O-Si(Al) в цеолитах от значения модуля  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  для некоторых природных цеолитов, принадлежащих к различным группам [3].

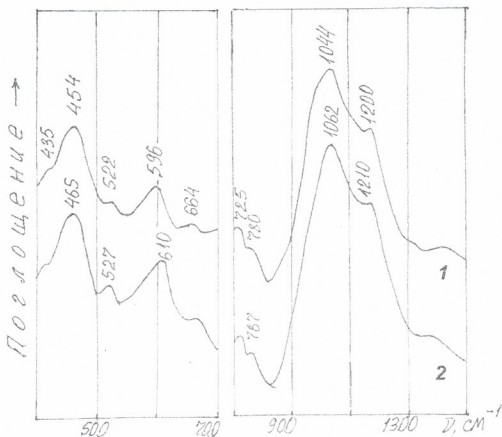


Рис. 2. ИК-спектры гейландита (1) и клиноптилолита (2)

Если не считать, что в природном фозазите полосы ИК-поглощения более широкие, чем в ИК-спектрах цеолитов типа X и Y, влияние катионов на изменение структуры в цеолитах групп FAU и HEU не проявляется. По всей вероятности, это происходит из-за довольно широких каналов и жесткой структуры каркаса цеолитов этих групп.

В ИК-спектрах других изоструктурных цеолитов, в частности – натролита и сколецита (группа NAT), картина изменяется диаметрально. Несмотря на различия в составе элементарных ячеек и в симметрии, натролит и сколецит имеют одинаковую структуру каркаса, состоящую из соединенных цепей тетраэдров. Натролит и сколецит являются, соответственно, Na- и Ca-формами одной и той же каркасной структуры, в элементарной ячейке которой сохраняется суммарное число катионов и молекул воды (см. таблицу 1) таким образом, что  $\text{Na}_2(\text{H}_2\text{O})_2$  замещается на  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_3$ , и при этом происходит изменение симметрии каркаса цеолита. Следует также учитывать, что в этих цеолитах размеры каналов малы и катионы занимают значительную долю их объема [4].

На рисунке 3 приведены ИК-спектры натролита и сколецита, из которых видно, что различие в катионно-водном составе существенно меняет структуру цеолитов и ИК-спектры отличаются не только в области деформационных, но и в области валентных колебаний. Что касается самих молекул воды, вне зависимости от их количества, в средней ИК-области наблюдаются полосы поглощения примерно при  $1680 \text{ см}^{-1}$ .

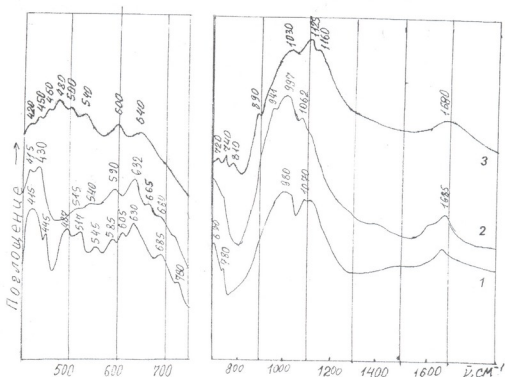


Рис. 3. ИК-спектры сколецита (1), натролита (2) и сколецита, обработанного Zn раствором NaCl (3)

Интересно, что после обработки исходного сколецита Zn раствором NaCl, ИК-спектры изменяются и становятся похожими на ИК-спектры третьего изоструктурного цеолита этой группы – мезолита, структура которого рассматривается как промежуточная между натролитом и сколецитом при соотношении  $\text{Na}/\text{Ca}=1$ . По всей видимости, после обработки сколецита соевым раствором, в нем уменьшается содержание катионов кальция за счет внедрения катионов натрия [5], в силу чего в ИК-спектре цеолита появляются новые полосы при  $420, 440, 445, 1040$  и  $1160 \text{ см}^{-1}$ , характерные для мезолита. Разумеется, наряду с изменением катионного состава цеолита может иметь место изменение взаимодействия катионов и каркаса с молекулами воды, но непосредственно изучить этот вопрос методом ИК-спектроскопии по ряду причин весьма сложно.

В заключение следует отметить, что применение метода ИК-спектроскопии для характеристики изоструктурных цеолитов не ограничивается возможностью определения различий по модулю ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ), используемой для целого ряда природных цеолитов [3], и общей характеристикой влияния обменных катионов и молекул воды на структурные изменения цеолитов. Рассмотренные нами примеры касаются также рассмотрения степени деформации колец цеолитовой микропористой структуры в зависимости от размерности кольца – показаны качественные различия в деформации 12- (группа FAU), 10- (группа HEU) и 8-членных (группа NAT) колец.



## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Схиртадзе Н.И.* Осадочные цеолиты Грузии. Тбилиси: Изд-во Тбилисск. гос. ун-та, 1991. 143 с.
2. *Flanigen E.M.* Zeolites and Molecular Sieves. In: Introduction to Zeolite Science and Practice. Amsterdam: Elsevier, 2001, 1062 p.
3. *Цицишвили Г.В., Цицкаლაძე Г.П., Цицишвили В.Г., Цицкаლაძე З.П.* Зависимость частот ИК-полос от отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолитах. Химический журнал Грузии, 2005, т. 5, № 2, с. 140-143.
4. *Gottardi G., Galli E.* In: Natural Zeolites, Berlin: Springer-Varlay, 1985, 410 p.
5. *Цицкаლაძე Г.П., Урताძე С.Л., Осипова Н.А., Квернаძე Т.К.* ИК-спектры сколецита Грузии. Украинский химический журнал, 2003, т. 69, № 8, с. 101-103.

## ზოგიერთი იზო-სტრუქტურული ცეოლიტების შესწავლა იწ სპექტროსკოპიის მეთოდით

ვლადიმერ ციციშვილი, გიორგი წინწკალაძე, თინათინ შარაშენიძე, ნინო ბურკიაშვილი  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

## რეზიუმე

დადგენილია, რომ იწ სპექტროსკოპიის მეთოდით იზო-სტრუქტურული ცეოლიტების დახასიათების დროს შესაძლებელია განისაზღვროს არა მარტო  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  სხვაობა და მიმოცვლითი კათიონებისა და წყლის მოლეკულების გავლენა სტრუქტურულ ცვლილებებზე ბუნებრივ და სინთეზურ ცეოლიტებში, არამედ სტრუქტურული რგოლების ზომების გავლენა ცეოლიტების მიკროფორული სტრუქტურის დეფორმაციულ ცვლილებებზე, რაც ნაჩვენებია 12-წევრიანი (ჯგუფი FAU), 10-წევრიანი (ჯგუფი HEU) და 8-წევრიანი (ჯგუფი NAT) რგოლების მაგალიტებზე.

## INVESTIGATION OF SOME ISO-STRUCTURAL ZEOLITES BY IR SPECTROSCOPY

Vladimer Tsitsishvili, Giorgi Tsintsikaladze, Tinatin Sharashenidze, Nino Burkiashvili  
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

## SUMMARY

Application of IR spectroscopy for characterization of iso-structural zeolites gives possibility not only to distinguish difference in the  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ratio and to describe impact of exchangeable ions and water molecules on the structural alteration in natural and synthetic zeolites, but to determine the role of structural ring sizes in deformation changes in zeolite microporous structures, that has been shown on examples of 12-membered (zeolite group FAU), 10-membered (group HEU), and 8-membered (group NAT) rings.

## КИНЕТИКА ИОННОГО ОБМЕНА НА ЛОМОНТИТЕ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

В.Г.Цицишвили, С.Л.Уротадзе, Н.А.Осипова, Т.К.Квернадзе

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*

Изучена кинетика ионного обмена, протекающего в динамических условиях на природном ломоните, и рассмотрен вопрос корреляции времен установления обменного равновесия и величины ионного радиуса "входящего" катиона. Получены значения основных кинетических параметров обмена – констант скоростей внешне- и внутридиффузионных процессов, а также эффективных коэффициентов диффузии.

В предыдущем сообщении [1] были представлены результаты исследования характера кинетики ионного обмена различных катионов на природном сколеците. Была показана возможность оценки константы скорости внешедиффузионного процесса  $R$ , а также эффективного коэффициента диффузии  $D'$  в рамках общего описания гетерогенного ионообменного процесса на основе экспериментальных кинетических кривых, общий характер которых показан на рисунке 1.

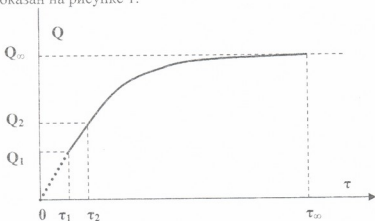


Рис. 1. Зависимость относительной степени удерживания обменивающегося катиона  $Q$  от времени протекания гетерогенного ионообменного процесса  $\tau$

Информативность кинетических кривых в общем определяется возможностью регистрации степени удерживания  $Q$  в интервале времени  $[0, \tau_1)$ , когда в процессе ионного обмена доминирует внешедиффузионный механизм, а также точностью регистрации степени удерживания в интервале  $(\tau_1, \tau_2)$ , в течение которого происходит установление обменного равновесия на поверхности цеолита и в процессе доминирует внутринеффузионный механизм; в целом важным параметром является значение времени  $\tau_{\infty}$ , соответствующее установлению полного равновесия между раствором и цеолитом. Очевидно, что для определения ионообменных возможностей данного цеолита, наряду с количественными параметрами ( $R$  и  $D'$ ) для каждого конкретного катиона, интерес имеет сравнительный анализ времен  $\tau_{\infty}$ ,  $\tau_2$ , и, при возможности –  $\tau_1$ .

Исследование кинетики ионного обмена на ломоните, как и в случае сколецита [1], проводилось в "стандартизированных" динамических условиях: 0,5-нормальный водный раствор хлорида соответствующего металла со скоростью 5 мл/мин и при температуре 20°C пропусклся через 55 грамм зерен (фракция 0,5–0,65 мм) ломонита (процентное содержание металлов в оксидной форме: CaO – 4,6, Na<sub>2</sub>O – 2,4, K<sub>2</sub>O – 1,02), загруженных в стеклянную колонку 200 x 20 мм; содержание катионов в отобранных пробах (10 мкл) определялось на хроматографе "Цвет-3006" в двухколоночном варианте.

Проведенные ранее исследования динамической обменной емкости и селективности ломонтита в зависимости от природы катиона и условий проведения обмена [2-4] в целом показали, как и следовало ожидать, ярко выраженную селективность ломонтита к крупным, сравнительно слабо гидратированным катионам, при этом был установлен характерный для ломонтита ряд селективности по убыванию степени удерживания катиона:  $Cd > Cu > Mn > Ba > Sr = Cs > Co = Rb > Zn = Ca > NH_4 > Ni > Cr = Li^*$ .

Включение в данный ряд кальция обусловлено следующим обстоятельством. В отличие от сколецита, для которого катионы  $Ca^{2+}$  при ионном обмене выступают в качестве основных “вымываемых” катионов, в составе природного ломонтита значительно содержание натрия и калия в качестве компенсирующих катионов, которые в первую очередь вымываются в фильтрате. Разумеется, “положение” кальция в приведенном ряду селективности следует считать достаточно условным, так как во всех других случаях сам катион  $Ca^{2+}$  является “вымываемым”.

В отличие от сколецита, динамическое ионообменное равновесие в случае ломонтита устанавливается медленнее, причем это касается внешнедиффузионных процессов в большей степени, нежели внутреннедиффузионных процессов, при этом временные рамки доминирования того или иного процесса определить также довольно трудно.

Сравнительно медленное достижение равновесия внешнедиффузионного процесса позволяет с более высокой точностью оценить константу скорости этого процесса, используя известную формулу  $R=(dQ/dt)/CK$ . За исключением ионообменных процессов с участием “маленьких” катионов лития и магния, скорость поглощения входящего катиона ( $dQ/dt$ ) имеет значение не выше  $0,1C$  в минуту, что позволяет с достаточной точностью фиксировать изменения  $C$  – концентрации обменивающегося катиона в растворе, и тем самым, определить  $K$  – равновесный коэффициент распределения если не во всем интервале времени  $[0, \tau_1]$ , то хотя бы в конце этого интервала.

Во всех случаях возможно определение значения  $\tau_2$  – времени установления равновесия обмена между ионами на поверхности и в структуре ломонтита, причем это касается и катионов переходных металлов, что в случае сколецита было возможно, при этом – только на уровне оценки, только для таких “крупных” катионов, как  $Cd^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ .

Время  $\tau_2$ , как кинетический параметр гетерогенного ионообменного процесса, может быть определено различным образом, поэтому и для ломонтита использовано экспоненциальная аппроксимация кинетической кривой  $C(Me^{n+}) = C(0)\exp(-\tau/\tau_2)$ , где  $C(Me^{n+})$  – зависящая от времени протекания процесса  $\tau$  (включая интервалы  $[0, \tau_1]$ ,  $(\tau_1, \tau_2)$  и  $\tau > \tau_2$ ) концентрация иона  $Me^{n+}$  в фильтрате, а  $C(0)$  – начальная концентрация.

Зависимость оцененных в рамках подобного приближения значений времен  $\tau_2$  и  $\tau_{\infty}$  от ионного радиуса катиона показана на рисунках 2 и 3. В отличие от сколецита, в случае которого какая либо корреляция между значением  $\tau_2$  от ионным радиусом катиона отсутствовала (см. рисунок 2 в [1]), для ломонтита линейная зависимость времени установления равновесия обмена между ионами на поверхности и в структуре цеолита имеет место для катионов как щелочных (треугольные символы), так и для щелочноземельных (квадратные символы) металлов, включая процесс “обогащения” кальцием структуры цеолита за счет “вымывания” катионов натрия и калия.

Однако отмеченная строгая закономерность нарушается для катионов переходных металлов, для которых значения времени  $\tau_2$  лежат в интервале от 10 минут до одного часа и возрастают в следующем ряду:  $Cr < Ni < Co < Zn < Mn = Cu < Cd$ . Наряду с нарушением корреляции для “триады”  $Ni - Co - Zn$ , следует отметить, что в случае наиболее крупного из исследованных катионов,  $Cd^{2+}$ , для описания кинетической кривой неприменима

\* Для сравнения – аналогичный ряд селективности сколецита:  $Sr > Ba > Rb > Cs > Cd > Cu > K > Mg > Mn > Zn > Co > Na > Ni > Li$ .

экспоненциальная аппроксимация, так как в интервале времени ( $\tau_1, \tau_2$ ) и при  $\tau > \tau_2$  кинетическая кривая скорее имеет S-образный характер. Очевидно, что сопоставление простых геометрических характеристик – размеров входных окон цеолитов, с одной стороны, и идеализированных ионных радиусов негидратированных катионов, с другой стороны, недостаточно даже для поверхностного описания процессов с участием катионов переходных металлов. К подобному выводу приводит и то, что время  $\tau_{\infty}$ , в случае ломонтита составляющее от одного до двух часов, возрастает в ряду  $Ni < Co < Cu \approx Mn < Cr < Zn < Cd$  (см. таблицу 1), коррелирует с ионным радиусом только для катионов щелочных и щелочноземельных металлов (см. рисунок 3)\*.

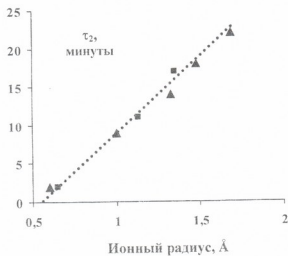


Рис. 2. Время установления равновесия обмена между ионами на поверхности и в структуре сколецита в зависимости от ионного радиуса “входящего” катиона

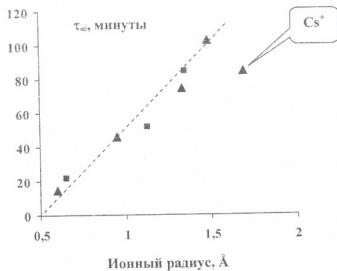


Рис. 3. Время установления динамического равновесия обмена между жидкой и твердой фазами в зависимости от ионного радиуса “входящего” катиона

\* Как и в случае сколецита, из корреляции “выпадает” катион цезия, однако для ломонтита эта “аномалия” сохраняется и при высоких температурах, то есть при ионообменной фильтрации сравнительно горячих ( $80^{\circ}\text{C}$ ) растворов.

Оцененные значения констант скорости внешнедиффузионного процесса  $R$ , рассчитанные\* эффективные коэффициенты диффузии  $D'=\pi(rQ_t/6Q_\infty)^2/\tau$  и константы скорости внутريدиффузионного процесса  $B=\pi^2 D'/r^2$ , а также значения динамических обменных емкостей (ДОЕ) приведены в таблице 1.

Tab. 1. Кинетические параметры обмена на природном ломонтите

Входящий ион	ДОЕ, мг.экв/г	$\tau_2$ , мин	$\tau_\infty$ , мин	$R$ , $\text{с}^{-1}$	$D'$ , $\text{см}^2/\text{с}$	$B$ , $\text{с}^{-1}$
$\text{Cs}^+$	2,8	18	103	$4,5 \cdot 10^{-4}$	$5,3 \cdot 10^{-9}$	$1,5 \cdot 10^{-7}$
$\text{Rb}^+$	2,6	18	85	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$8,2 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
$\text{NH}_4^+$	2,4	14	75	$9,6 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-8}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$
$\text{Li}^+$	1,9	2	35	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$5,5 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ba}^{+2}$	2,9	20	85	$3,7 \cdot 10^{-3}$	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$
$\text{Sr}^{+2}$	2,8	10	52	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-8}$	$4,1 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ca}^{+2}$	2,5	10	32	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$2,4 \cdot 10^{-8}$	$6,6 \cdot 10^{-5}$
$\text{Mg}^{+2}$	2,1	2	22	$9,3 \cdot 10^{-3}$	$3,4 \cdot 10^{-8}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cd}^{+2}$	3,4	55	120	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-9}$	$5,8 \cdot 10^{-6}$
$\text{Cu}^{+2}$	3,3	35	70	$2,8 \cdot 10^{-4}$	$\approx 1,0 \cdot 10^{-8}$	$\approx 2 \cdot 10^{-6}$
$\text{Mn}^{+2}$	3,0	35	72	$2,7 \cdot 10^{-4}$	$9,6 \cdot 10^{-9}$	$2,6 \cdot 10^{-7}$
$\text{Co}^{+2}$	2,6	26	85	$3,4 \cdot 10^{-4}$	$8,5 \cdot 10^{-9}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$
$\text{Zn}^{+2}$	2,5	23	65	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$4,4 \cdot 10^{-5}$
$\text{Ni}^{+2}$	2,0	10	60	$7,2 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	$6,1 \cdot 10^{-5}$
$\text{Cr}^{+2}$	1,9	9	80	$\approx 1,0 \cdot 10^{-2}$	$9,2 \cdot 10^{-9}$	$2,5 \cdot 10^{-7}$

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Цицишвили В.Г., Уротаძე С.Л., Осипова Н.А., Квернаძე Т.К. Известия НАК Грузии, 2007, т. 33, № 2, с. 198-203.
2. Urotadze S., Skhirtladze N., Andronikashvili T., et al. Bull. Georgian Acad. Sci., 2000, v. 162, № 1, p. 92-93.
3. Urotadze C.L., Osipova H.A., Kvernadze T.K. Georgian Eng. News, 2000, № 3, с. 125-126.
4. Цицишвили Г.В., Уротаძე С.Л., Квернаძე Т.К., Осипова Н.А. Украинский хим. журн., 2002, т. 68, № 9-10, с. 26-28.

ლომონტიტზე მიმდინარე იონიზაციის კინეტიკა დინამიკურ პირობებში  
ვლადიმერ ციციშვილი, სპარტაკ უროტაძე, ნანა ოსიპოვა, თამარ კვერნაძე  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

#### რეზიუმე

შესწავლილია ბუნებრივ ლომონტიტზე დინამიკურ პირობებში მიმდინარე იონიზაციის კინეტიკა. განხილულია იონიზაციის დროის დადგენის და მათი კორელაცია და "შემავალი" კატიონების ონურ რადიუსებს შორის კორელაციის საკითხი. დადგენილია გარე- და შიგნითური პროცესების კონსტანტები და დიფუზიის ეფექტური კოეფიციენტები.

#### ION EXCHANGE KINETICS ON LAUMONTITE IN DYNAMIC CONDITIONS

Vladimer Tsitsishvili, Spartak Urotadze, Nana Osipova, Tamar Kvernadze  
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

#### SUMMARY

Kinetics of ion exchange on natural laumontite has been studied in dynamic conditions. Correlation between times of ion exchange equilibrium establishment and sizes of "incoming" ions is considered. Rate constants of outer and inner diffusion, as well as effective diffusion coefficients are determined.

\* Используя значения  $r$  – радиуса частиц цеолита,  $Q_t$  и  $Q_\infty$  – текущей и равновесной степени удерживания.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ СМЕСИ ОКСИДОВ $\text{Cr}_2\text{O}_3$ и $\text{SiO}_2$

Г.Г.Гвелесиани, Д.И.Багдаვაдзе, И.С.Джанелидзе, К.З.Уклеба  
Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе

Проведен полный термодинамический анализ системы Cr-Si-O-C для четырех составов с различным содержанием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и C. Основные результаты для всех составов представлены в виде диаграмм, показывающих зависимость содержания компонентов от температуры в интервале 800-2000 К.

В настоящей работе проведен полный термодинамический анализ (ПТА) системы Cr-Si-O-C для следующих составов:

1.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 0,5 \text{SiO}_2 + 4 \text{C}$ ;
2.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 1,5 \text{SiO}_2 + 6 \text{C}$ ;
3.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2,5 \text{SiO}_2 + 8 \text{C}$ ;
4.  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4,0 \text{SiO}_2 + 11 \text{C}$ .

Сведений о ПТА рассматриваемой системы в литературе нами не обнаружено.

Расчеты проведены на ЭВМ с применением программы ASTRA 4 [1]. Они выполнены при атмосферном давлении (101 МПа) в интервале температур 800-2000 К с шагом  $50^\circ$ . При этом учтены конденсированные (C, Cr, Si,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , SiC,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ , CrSi,  $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_9$ ) и газообразные (Ar, O,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , C,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{C}_4$ ,  $\text{C}_5$ , CO,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_3\text{O}_2$ , Cr,  $\text{Cr}_2$ , CrO,  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrC}_2$ , Si,  $\text{Si}_2$ ,  $\text{Si}_3$ , SiO,  $\text{SiO}_2$ ) компоненты.

На рисунке 1 представлена термодинамическая модель процесса углетермического восстановления смеси  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в интервале температур 800-2000К для первой реакции. Восстановление хрома начинается при  $\sim 1200$  К с образованием  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  и газовой фазы CO; при  $\sim 1350$ -1400 К наблюдается выделение металлического хрома и  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ .

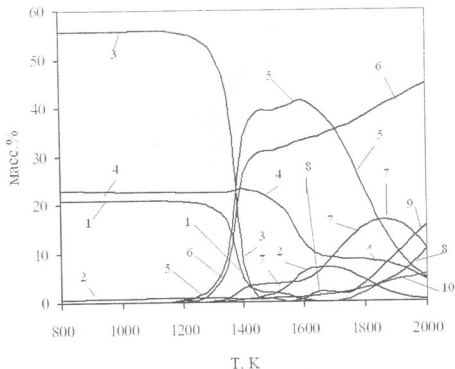


Рис. 1. Зависимость содержания компонентов от температуры для состава 1: 1-C; 2-SiO<sub>2</sub>; 3-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4-Cr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>; 5-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; 6-CO; 7-Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>; 8-Cr; 9-Cr<sub>3</sub>Si; 10-Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>

Количество  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в системе резко снижается начиная с  $\sim 1200$  К и при  $\sim 1500$  К оксид полностью исчезает. Примерно при  $1650$  К конденсированный углерод также исчезает.  $\text{Cr}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  в системе образуется ниже  $800$  К и до  $\sim 1300$  К его количество не изменяется; с повышением температуры достигает максимума ( $\sim 1400$  К) и далее резко уменьшается до  $1650$  К. Выше этой температуры плавно снижается и при  $\sim 2000$  К достигает  $\sim 4$  масс.%. При температурах  $\sim 1450$  К в системе наблюдается наличие незначительного (ниже 1%) количества  $\text{SiO}_2$ . Примерно до  $\sim 1700$  К имеет место его увеличение, в дальнейшем (до  $2000$  К) плавное снижение (ниже 1%). В системе  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  достигает максимума при  $\sim 1600$  К (41 масс.%). В условиях более высоких температур его количество снижается, и при  $2000$  К оно равно  $\sim 5$  масс.%. Количество  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  и  $\text{Cr}$  растет начиная с  $\sim 1300$  К и достигает максимума соответственно при  $\sim 1850$  К и  $\sim 2000$  К. В данной системе силициды хрома ( $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{CrSi}$ ,  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ) выделяются начиная с температур  $\sim 1600$  К (особенно в большом количестве  $\text{Cr}_3\text{Si}$  и  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ ) и их количества возрастают до  $\sim 2000$  К. При  $2000$  К образуется металлический раствор состава:  $\text{Cr} - 87,33$  масс.%;  $\text{Si} - 9,51$  масс.%;  $\text{C} - 3,16$  масс.%.

Аналогичная картина наблюдается и для реакций 2 – 4 (см. рисунки 2-4). Начало восстановления с образованием  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ ,  $\text{Cr}_7\text{C}_3$ , изменение количеств оксидов и выделение в системе силицидов хрома одинаковы для всех систем. Разница заключается лишь в температурах и количествах образующихся компонентов.

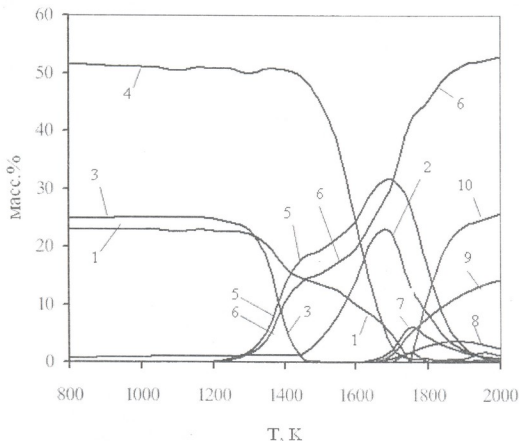
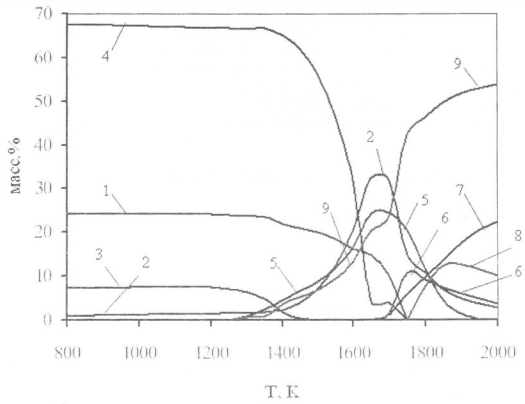
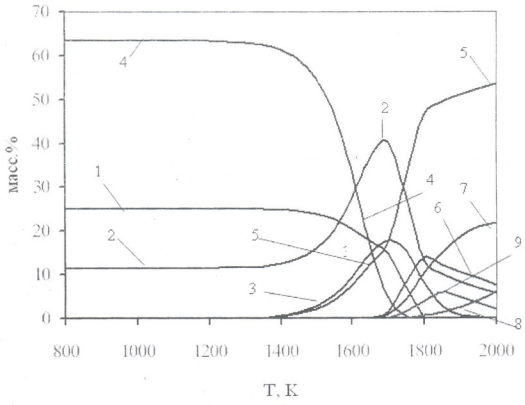


Рис. 2. Зависимость содержания компонентов от температуры для состава 2: 1-C; 2-SiO<sub>2</sub>; 3-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4-Cr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>; 5-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; 6-CO; 7-SiC; 8-Cr<sub>3</sub>Si; 9- CrSi; 10-Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>



რის. 3. Зависимость содержания компонентов от температуры для состава 3: 1-C; 2-SiO<sub>2</sub>; 3-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 4-Cr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>; 5-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; 6-SiC; 7-CrSi; 8-Cr<sub>3</sub>Si<sub>3</sub>; 9-CO



რის. 4. Зависимость содержания компонентов от температуры для состава 4: 1-C; 2-SiO<sub>2</sub>; 3-Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub>; 4-Cr<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>9</sub>; 5-CO; 6-SiC; 7-CrSi; 8-CrSi<sub>2</sub>; 9-Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>



Увеличение  $\text{SiO}_2$  в начальных составах шихт повышает количество образовавшегося в системе  $\text{SiC}$ , вследствие чего при высоких температурах снижается содержание карбида хрома, и для составов в реакциях 2 – 4 при 2000 К карбид кремния полностью исчезает.

При 2000 К металлический раствор представлен следующим составом:

состав 2. Cr - 72,9 масс.%; Si - 27,1 масс.%

состав 3. Cr - 65,3 масс.%; Si - 34,7 масс.%

состав 4. Cr - 59,35 масс.%; Si - 40,65 масс.%

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

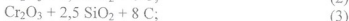
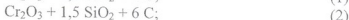
1. *Ватолин Н.А., Мусеев Г.К., Трусов Б.Г.* Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. Москва: «Металлургия», 1994, 352 с.

### $\text{Cr}_2\text{O}_3$ და $\text{SiO}_2$ ოქსიდების ნარევის კარბოთერმული აღდგენის თერმოდინამიკური ანალიზი

გურამ გველესიანი, ჯონდო ბაღდავაძე, ინგა ჯანელიძე, ქეთევან უკლება  
ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

#### რეზიუმე

შესრულებულია Cr-Si-O-C სისტემის სრული თერმოდინამიკური ანალიზი შემდეგ შედგენილობებისათვის:



ანალიზის ძირითადი შედეგები ყველა შედგენილობისათვის წარმოდგენილია დიაგრამების სახით (კომპონენტების შედგენილობის ტემპერატურისაგან დამოკიდებულება 800 – 2000 K ინტერვალში).

### THERMODYNAMIC ANALYSIS OF CARBOTHERMAL REDUCTION OF MIXTURE OF $\text{Cr}_2\text{O}_3$ AND $\text{SiO}_2$ OXIDES

Guram Gvelesiani, Jondo Bagdavadze, Inga Janelidze, Ketevan Ukleba  
*Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science*

#### SUMMARY

Complete thermodynamic analysis of the system Cr-Si-O-C has been carried out for the following structures:



The basic results for all structures are presented in the form of diagrams showing dependence of the contents of components on temperature in a range of 800-2000 K.

## ХАРАКТЕР ТРИБОХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ В ПОЛИФЕНИЛЕНОКСИДЕ ПРИ ТРЕНИИ

М.Б.Гургенишвили, Г.Ш.Папава, И.А.Читрекашвили, З.П.Молодинашвили,  
К.Г.Эбралидзе, Р.П.Цискаришвили, Т.Р.Дзигвашвили

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*

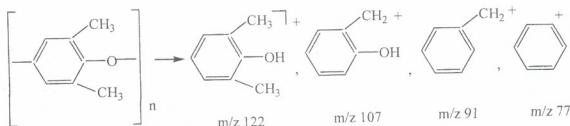
Среди известных гетероцепных полимеров, значительный интерес в качестве связывающего антрифрикционных пластмасс, вызывает ароматический простой полиэфир-полифениленоксид (ПФО). Строение элементарного звена полифениленоксида – сочетание ароматических фенильных ядер с «шарнирными» кислородными мостиками обуславливает низкое значение коэффициента трения, достаточно высокие тепло-, термостойкость, механическая прочность и способность перерабатываться в изделия в смеси с другими полимерами методом литья под давлением [1].

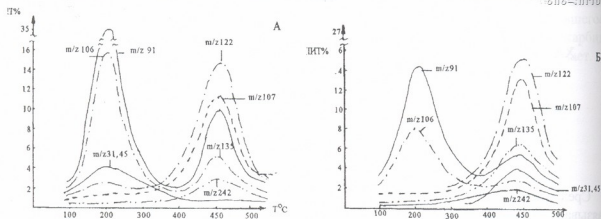
В качестве объекта исследования нами был выбран промышленный ПФО, с молекулярной массой 56 000 а.е. и характеристической вязкостью 0,47 дл/г. ПФО синтезируют дегидрополиконденсацией 2,6-ксиленола. Полимер хорошо растворяется в хлороформе. Переработка этого полимера проводилась компрессионным прессованием, при температуре 300°C и удельном давлении 500 кг/см<sup>2</sup>. В этих условиях возможно [2] начало термодеструкции полимера, что может сопровождаться изменением структуры и свойств ПФО. В связи с этим представлялось интересным в начале изучить термические свойства полифениленоксида.

Изучение термостойкости исходного и прессованного полифениленоксида проводилось методом масс-спектрометрии. Спектры снимали в интервале температур 25-500°C, через каждые 50°C. Энергия ионизирующих электронов равна 70 эВ. Приведенные на рисунке 1 результаты показывают, что термораспад исходного полифениленоксида происходит двухступенчато, максимумы выделения продуктов наблюдаются при температурах 200°C и 450°C. При 200°C происходит выделение ксилола (m/z 106) и толуола (m/z 91). Толуол используется в качестве растворителя при синтезе полифениленоксида и сохраняется в незначительных количествах в готовом продукте, а ксилол присутствует в толуоле в виде примеси.

Основной термораспад полифениленоксида наблюдается при 450°C, он сопровождается выделением продуктов с m/z 122, 1,7, 91, 135, 242.

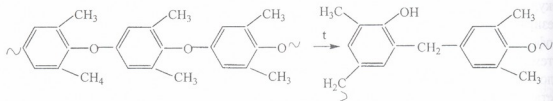
Сравнение полученных результатов с описанным в литературе [3] термораспадом модельных соединений (диметилбензол, 2,6- и 3,5-диметилфенол, дифенилметан, дифениловый эфир) показало, что в этих условиях происходит распад основной цепи полимера с образованием следующих продуктов:





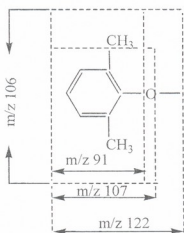
რის. 1. ელინე ტემპერატურა ნა სოვარ პროდუქტო დესტრუქციო იხოიო (A) ი პრესოვანოი პრი 300°C (B) პოლიფენილენოქსიდა

პოვლინე ნ სპექტრე პროდუქტო ს  $m/z$  135, ივიდნო ბოუსლოვლინო პროტეკანოი პერეგუპიროვკი ფირსა პრი ევოკი ტემპერატურე (450-500 °C) [4] პო სხე:



ნ თო ეე ერეა პრი თეროდესტრუქციო ივიდნოი პოლიმერო ნ სპექტრე იონ  $m/z$  135 ნე ნაბოლდნეა, ეო სვიდეტლსოვო ნ ბოლესი თერმიკოსი ეუსოივოტი პოლიმერო.

ტაკიმ ბოვარო, რეზულტატო ივლედოვანი სოივოთ პრომუშლენო ბოვარო პოლიმერო პოლიფენილენოქსიდა პოკაზო, ეო პრი თეროვოვოქტევი (450°C) პროიხოდოქ რასპად პოლიმერო პო ივონოი ეეი (რავრუშნეა სვიეზი ფენილ-ო-ფენილ)



პომიო ეოთო, ნ ეთიხ ეუსოვიახ ეოვოზნო პროტეკანოი პერეგუპიროვკი ფირსა (ევიდნეიო  $m/z$  135). პრისუტსოვოიხე ნ პოლიმერე ნივკომოლეკულარნიე პრიმესი: თოლუოლ, კსილოლ, ა ეაკე ნეზნაჩილენოი კოლიკოვო დიმეროვ ნ ტრიმეროვ, სნიჟნეა თერმოსოივოტი პოლიფენილენოქსიდა დო 200°C ნ მოგუტ ევიდოქტე ნ ივლენოი ეო სტრუქტურე პრი პერეპოვოტე.

ივლედოვანი მოლეკულარნო-მასოვოი ხარაქტერისტიკი პრომუშლენო პოლიფენილენოქსიდა პოსე პერეპოვოტე პრესოვანოი, პრი ტემპერატურე 300°C პოკაზო, ეო ნ ეთოთ სოვარე



наблюдается некоторое уменьшение характеристической вязкости полимера от 0,47 до 0,45 дл/г, незначительное увеличение его молекулярной массы от 56 000 до 65 000, что возможно обусловлено образованием разветвленной структуры у полимера. После прессования в полимере наблюдается образование гель-фракции в количестве до 4% [4].

Образование шитых структур в ПФО в процессе переработки может быть обусловлено за счет окисления боковой метильной группы, а также рекомбинации образующейся при термораспаде свободных макрорадикалов [5].

Таким образом, полученные данные по изучению поведения промышленного ПФО в процессе переработки свидетельствует о том, что в условиях прессования при 300°C, в полимере протекают две конкурирующие реакции деструкция-структурирование и перегруппировка Фриса, приводящие к разветвлению и сшивке макромолекул с образованием гель-фракции.

Одним из основных проблем при создании новых, износостойких материалов, является исследование физико-химических процессов протекающих на трущейся поверхности и выявление роли полимерного связующего, поскольку высокая температура окружающей среды, а также повышение температуры на поверхности при трении, приводят к значительному изменению не только физико-механических свойств материалов, но и химической структуры полимеров [6].

Изучение трибохимических процессов у образцов полифениленоксида было проведено на установке, размещенной в камере масс-спектрометра, в непосредственной близости от зоны ионизации [7], при скорости вращения барабана  $V=1\text{ м/сек}$  и давлении  $P=0,1\text{ МПа}$  (рисунок 2).

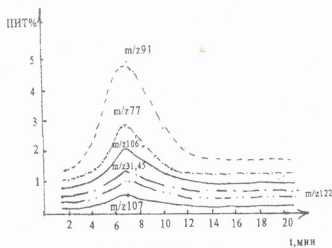


Рис. 2. Влияние продолжительности трения на выделение основных продуктов трибодеструкции из образца промышленного полифениленоксида (ПФО)

Исследование показало, что максимальное выделение летучих продуктов наблюдается в процессе приработки в первые 5-10 мин. С увеличением продолжительности трения количество выделяющихся продуктов уменьшается. Основными продуктами трибодеструкции являются бензилрадикал ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$ ,  $m/z$  91), фенилрадикал ( $\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $m/z$  77), ксилол ( $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$ ,  $m/z$  106), небольшое количество 2,6-ксилола ( $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2\text{OH}$ ,  $m/z$  122), а также продукты с массовыми числами  $m/z$  31 ( $\text{CH}_2\text{OH}$ ) и  $m/z$  45 ( $\text{COOH}$ ), появляющиеся, по-видимому, в результате окисления боковых метильных групп.

При сравнении трибо- и термораспада полифениленоксида, можно наблюдать, что в процессе трения, в основном, выделяются продукты, характеризующие низкотемпературный термораспад исходного ПФО ( $m/z$  106 и 91), происходящий, как было показано ранее, при 200°C. Можно полагать, что менее термостойкие продукты

низкомолекулярной фракции в первую очередь могут подвергаться трибодеструкции и выделяться в качестве летучих продуктов. В то же время, при трении ПФО наблюдается появление в масс-спектре небольших количеств ионов с  $m/z$  122,  $m/z$  107 и  $m/z$  45 и  $m/z$  31, что может свидетельствовать о том, что наряду с трибораспадом низкомолекулярной фракции, при трении происходит отрыв боковых метильных ( $-CH_3$ ) групп, а также возможна деструкция в основной цепи полимера [8].

При исследовании процесса трения ПФО, очищенного путем переосаждения из раствора в хлороформе ацетоном (рисунок 3) было установлено, что период приработки в этом случае возрастает от 6-7 мин. до 12-13 мин.

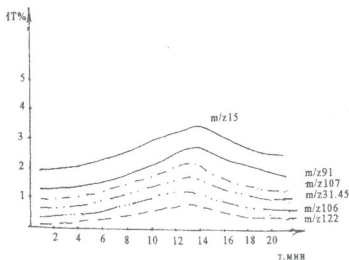


Рис. 3. Влияние продолжительности трения на выделение основных продуктов трибодеструкции из образца переосажденного полифениленоксида

В отличие от термораспада, основными продуктами трибораспада являются  $m/z$  15 ( $CH_3$ - группа),  $m/z$  91 (бензилрадикал),  $m/z$  107 (крезол), а также небольшое количество продуктов с  $m/z$  106 и 122. В спектре отсутствует фенилрадикал.

Полученные результаты показывают, что процесс трения очищенного полифениленоксида сопровождается в основном отрывом метильных групп. Основная цепь при этом разрушается в меньшей степени, по сравнению с промышленным полимером.

Отличие трибораспада от термораспада очищенного ПФО заключается в том, что в процессе трения образуется радикал крезола за счет отрыва метильной группы ( $m/z$  15), выделяется в значительном количестве бензил-радикал, в то время как при термораспаде основным продуктом деструкции является радикал ксиленола ( $m/z$  122). Это обусловлено по видимому, образованием в процессе трения «вторичной» термостойкой структуры у ПФО на поверхности трения за счет рекомбинации свободных радикалов, образующихся в результате термо- и механовоздействия. Отсутствие низкомолекулярной фракции в полимере, которая активно участвует в трибохимических реакциях, замедляет процесс трибораспада ПФО, что в итоге приводит к уменьшению износа.

На основании полученных данных можно полагать, что характер трибохимических процессов в промышленном полифениленоксиде обусловлен сложной структурой прессованных образцов, содержащих разветвленный, сшитый полимер и низкомолекулярную фракцию. Эта структура промышленного полифениленоксида обладает, по сравнению с другими полигетероариленами [9], более низким коэффициентом трения до  $120-150^{\circ}C$ , что создает реальную перспективу его применения в качестве связующего антифрикционных пластмасс.

## ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Коршаков В.В., Грибова И.А., Краснов А.П., Павлов С.В., Слонимский Г.А., Аскадский А.А. Химическое строение звена полигетероариленов и их износостойкость. ДАН СССР, 1985, 282, №8, с. 654-659.
2. Conley R.J. Studies of the stability of condensation polymers in Oxygen-Containing Atmospheres. Macromolecules, 1967, A1, №1, p. 81-106.
3. Эляшберг М.Е. Экспертные системы для установления структуры органических молекул спектральными методами. Успехи химии, 1999, 68, с. 579.
4. Iachowicz J., Krzyszewski, Kowalski P. Thermal Degradation of Poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylene Oxide). J. Appl. Polymer Sci., 1978, №10, p.2891-2901.
5. Kelleher P.G., Jassie L.B., Gesner B.D. Thermal Oxidation and Photo-oxidation of Poly-(2,6-dimethyl-1,4-phenylene Oxide)". J. Appl. Polymer Sci., 1967, 11, №1, p.137-144.
6. Краснов А.П., Федорова А.С., Грибова И.А., Афишчева О.В. Трибохимические процессы в покрытиях на основе смесей шпнтых полимеров. Трение и износ, 1997, т.18, №5, с.663-669.
7. Некрасов Ю.С., Жохов В.Е., Адериха В.Н., Сорокин Д.С., Грибова И.А., Краснов А.П., Коршаков В.В. Установка для исследования трибохимических процессов и жеткоцепных полимеров методом масс-спектрокопии». Трение и износ, 1983, 4, №1, с.33-43.
8. Попов В.А., Колубаев А.В. Анализ механизмов формирования поверхностных слоев при трении. Трение и износ, 1997, т.18, №6, с.818-827.
9. Коршаков В.В., Грибова И.А., Краснов А.П., Павлова С.А., Слонимский Г.А., Аскадский А.А. Химическое строение звена полигетероариленов и их износостойкость. ДАН СССР, 1985, 282, №8, с. 654.

## ტრიბოქიმიური პროცესების შესწავლა პოლიფენილენოქსიდის ხახუნის პროცესში

მარინა გურგენიშვილი, გივი პაპავა, ია ჩიტრეკაშვილი, ზაზა მოლოდინაშვილი, ქეთევან ებრალიძე, რუსუდან ცისკარიშვილი, თამარ ძიგვაშვილი  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

## რეზიუმე

მას-სპექტრომეტრული მეთოდით შესწავლილია პოლიფენილენოქსიდის სტრუქტურული ცვლილებები მისი თერმული გადაშლაების პროცესში. ნაჩვენებია, რომ 300°C-ზე პოლიმერში მიმდინარეობს დესტრუქციული-სტრუქტურირების პროცესები, რომლის დროსაც ადგილი აქვს მაკრომოლეკულების განტოტვას და გელ-ფრაქციის წარმოქმნას. შესწავლილია პოლიფენილენოქსიდის ტრიბოქიმიური პროცესები ხახუნის დროს. ნაჩვენებია, რომ პოლიმერში ტრიბოქიმიური პროცესების ხასიათი განპირობებულია შეხების ზედაპირზე ხახუნის შედეგად წარმოქმნილი რთული სტრუქტურით, რომელიც შეიცავს განტოტვილ, სტრუქტურირებულ პოლიმერს და დაბალმოლეკულურ ფრაქციას.

## STUDY OF TRIBOCHEMICAL PROCESSES DURING FRICTION OF POLYPHENYLENOXIDE

Marina Gurgenishvili, Givi Papava, Ia Chitrekashvili, Zaza Molodinashvili, Ketevan Ebralidze, Rusudan Tsiskarishvili, Tamar Dzigvashvili  
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

## SUMMARY

Structural changes of polyphenylene oxide undergone during treatment have been studied by the method of mass-spectrometry. It is shown that processes of destructurization and arrangement of new structure take place under conditions of treatment at 300°C, leading to branching of macromolecules and to formation of gel-fraction. The tribochemical processes according to the friction of polyphenylene oxide are studied. It is shown that the character of tribochemical processes in the polymer is conditioned by the complex structure formed in a result of friction on the boundary of surfaces of pressed samples, containing branched polymer and low-molecular fraction.

## АДСОРБЦИОННАЯ БЕНТОНИТОВАЯ ОСНОВА

К.М.Голетиани, Г.В.Цагареიшვილი

*Институт фармакохимии им. Иовела Кутателадзе*

Важной задачей современной фармации является разработка новых мазевых основ, которые позволили бы найти наиболее рациональную, для каждой отдельной прописи мази или для группы веществ, основу.

Среди вспомогательных химико-фармацевтических веществ, применяемых в технологии мягких лекарственных средств, особый интерес представляет бентонитовый препарат – тиха-аскане, получаемый из бентонитовой глины Асканского месторождения Грузии. Он может быть использован в качестве эмульгатора для получения эмульсионных систем типа масло/вода (м/в) и вода/масло (в/м) [1].

Вопросам применения бентонитов в фармацевтической практике посвящено много работ [1–7].

Обширный теоретический и экспериментальный материал, основанный на полном и глубоком изучении препарата тиха-аскане, позволяет проводить работы с целью ее внедрения в фармацевтическую промышленность на конкретных лекарственных препаратах.

Исследования показали, что мазевые основы, приготовленные на базе тиха-аскане, по своим свойствам, в некоторых случаях, значительно превосходят вазелиновые.

Применяемый в настоящее время в качестве основы вазелин имеет существенные недостатки – совершенно не всасывается кожей, плохо смывается, образует воздухо- и влагонепроницаемую пленку и поэтому иногда вреден при нанесении на большую кожу [7].

Одним из основных критериев эффективности мазей является их способность высвобождать лекарственное вещество. Из большого числа так называемых фармацевтических факторов, влияющих на скорость и полноту высвобождения лекарственных веществ из мазей, первостепенное значение имеют:

- физико-химические свойства лекарственных веществ и их концентрация в мази;
- природа и состав мазевой основы;
- степень дисперсности лекарственного вещества;
- выбор метода введения лекарственного вещества в мазь и др.

**Результаты исследования и их обсуждение.** Данная работа посвящена вопросам создания новой адсорбционной основы с помощью тиха-аскане. В качестве гидрофильных эмульгаторов использовались: Твин–80; ОС–20; ПЭГ–400; ПЕЭ–4000; эмульгатор №1, эмульсионные воска и др. Качество основы и главный его показатель – процент поглощения воды – оказался наиболее приемлемым для основы с ланолином следующего состава: тиха-аскане – 28,8 %, Ланолин – б/в – 46,8%, масло (сливочное, вазелиновое или касторовое) – 24,4%.

Поглощение воды основной происходит в несколько стадий. При добавлении от 5 до 20% воды она способна образовывать эмульсию второго рода (в/м). Основа при этом не теряет эластичность, цвет ее не изменяется, вязкость составляет примерно 236–245 спз. Основа разбавляется водой и лишь при соотношении 1:25 наблюдается процесс седиментации ее водного раствора. С момента прибавления воды от 20 до 25% в основе появляются беловатые тяжи, вязкость массы резко увеличивается, основа становится



творожистой, что указывает на границу предела ланолина, способного заэмульгировать (удержать) водную фазу.

При дальнейшем прибавлении водной фазы в процессе эмульгирования участвуют молекулы гидрофильной части тиха-аскане, которые впоследствии образуют эмульсию первого рода (м/в). Момент введения 50% водной фазы соответствует моменту обращения фаз эмульсии. Дальнейшее разбавление водой основы приводит к изменению ее консистенции, вязкость снижается прямо пропорционально введенному количеству водной фазы, цвет становится белый. При введении в основу 150–200% воды появляется текучесть. Отслоения масляной фазы не наблюдается даже при значительном разбавлении основы водой.

Нагревание основы, содержащей 60–70% воды, до 40<sup>0</sup>С в течение 15–20 мин. изменений не дает. Основа не теряет своей консистенции, что указывает на прочность образующегося эмульсионного каркаса. Длительное нагревание до 70–80<sup>0</sup>С приводит к отделению масляной фазы и к появлению "творожистой" массы, что объясняется потерей воды при длительном нагревании, вторичным обращением фазы и переходом к эмульсии второго рода.

Установлена зависимость вязкости в момент обращения фаз от концентрации и типа гидрофильных и гидрофобных эмульгаторов. Исследована зависимость вязкости основы от концентрации тиха-аскане, а также от концентрации водной фазы до наступления критического предела обращения фаз в эмульсии и после него. Изучены сроки годности основы при различных условиях хранения для различных составов.

Установлено, что от соотношения ланолина и масла зависит процент поглощаемости воды основной, что позволяет применять основу для создания как гидрофильных, так и гидрофобных мазей. Это объясняется выгодным сочетанием гидрофильных и гидрофобных компонентов, позволяющем получать эмульсии разного рода. При диспергировании частицы тиха-аскане своими олеофильными участками прилипают к капелькам масла, гидрофильные же участки остаются при этом свободными. При последующем добавлении воды (частями) гидрофильные участки тиха-аскане адсорбируют воду. Масса набухает, постепенно принимая мягкую мазеобразную консистенцию.

Разработана технология приготовления указанной адсорбционной основы на тиха-аскане.

Для изготовления мази используют или заранее приготовленную основу или ее компоненты. Вводить их в состав мази следует в соответствии с технологическим режимом, оставляя неизменным соотношение компонентов основы.

Нами на предложенной основе разработаны и предложены новые прописи стрептоцидовой и цинковой мазей.

Разработаны лабораторные методики их приготовления.

Изучена фармакологическая и противовоспалительная активность указанных препаратов, их ранозаживляющее действие и составлены показания к применению. При этом противовоспалительная активность стрептоцидовой и цинковой мазей в разных концентрациях изучалась в сравнении с противовоспалительной активностью мазей заводского производства.

Таким образом,

- составлена и предложена новая пропись адсорбционной основы на тиха-аскане;
- разработана метод приготовления стрептицидовой и цинковой мазей на указанной основе;
- разработаны лабораторные методики их приготовления.



## ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Цагареишвили Г.В. Некоторые итоги исследования и применения бентонитов Грузии в фармации и медицине. Тбилиси, 1974.
2. Кутателадзе И.Г. Тиха-аскане для медицинских целей. Тбилиси, 1953.
3. Глузман М.х., Башура Г.С., Цагареишвили Г.В. Поверхностно-активные вещества и их применение в фармации, Тбилиси, 1972.
4. Овчаренко Ф.Д. Гидрофильность глин и глинистых минералов. Киев, 1961, с. 291-294.
5. Сало Д.П., Авдонин А.Д. Способ получения органофильных бентонитов из природной кальциевой формы. Авт. Свид. № 329158, 09.11.1972.
6. British Pharmacopoeia; Bentonite, London, 1963.
7. Цагареишвили Г.В. Технологические аспекты повышения биологической доступности действующих веществ из лекарственных средств. Тбилиси: «Мецნიერება», 1986.

## აღსორბციული ბენტონიტური ფუძე

ქეთევან გოლეტიანი, გურამ ცაგარეიშვილი  
იველ კუთათელაძის ფარმაკოქიმიის ინსტიტუტი

## რეზიუმე

ფარმაცევტულ მრეწველობაში და სამედიცინო პრაქტიკაში ბენტონიტური თიხის პრეპარატის – თიხა-ასკანეს გამოყენების სფეროს გაზრდის შესაძლებლობათა გამოძიების და მალამოთა ფუძეების ასორტიმენტის გაფართოების მიზნით, დამუშავებულია აღსორბციული ფუძის რამდენიმე კომპოზიცია თიხა-ასკანეზე. შესწავლილია ამ ფუძეთა ფიზიკურ-ქიმიური და ბიოფარმაცევტული თვისებები, შემუშავებულია ამ ფუძეზე თუთიის ჟანგისა და სტრებტოციდის მალამოთა მომზადების ტექნოლოგია, შესწავლილია აღნიშნულ მალამოთა ფარმაკოლოგიური და ანთების საწინააღმდეგო თვისებები და დადგენილია მათი უპირატესობა ვაზელინზე დამზადებული თუთიის ჟანგისა და სტრებტოციდის მალამოთა მიმართ.

## ADSORBING BENTONITIC BASE

Kethevan Goletiani, Guram Tsagareishvili  
Ivel Kutateladze Institute of Pharmacochemistry

## SUMMARY

In pharmaceutical industry and medical practice, in order to discover the opportunities of development of the utilization sphere of the bentonitic clay preparation – clay-askane and to increase the assortment of ointments bases, several compositions of adsorbing base are processed on clay-askane. The physical, chemical and biopharmaceutical features of these bases are studied, the preparation technology of zinc rust and streptocide ointment on this base are processed, the pharmacologic and anti-inflammatory features of the above-mentioned ointments are studeid and their advantages towards the zinc rust and streptocide ointments made on vaseline are ascertained.

## УЛУЧШЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК НЕФТЯНЫХ ТОПЛИВ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

Т.Г.Учанейшвили, Н.П.Церодзе, Н.У.Ноникашвили, А.В.Долидзе

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*

За последние годы особенно возросли требования к экологическим показателям топлив и эта тенденция все более продолжает расти в сторону ужесточения требований к указанным показателям. Отметим, что из всех показателей качества топлива показатели экологического характера составляют большинство. Так, из мировой практики изъятые такие эффективные добавки, как тетраэтилсвинец, комплексные соединения марганца и железа, ограничено содержание бензола, суммарной ароматики и серы, которые в процессе эксплуатации транспорта загрязняют окружающую среду. С другой стороны повышены требования к эксплуатационным характеристикам топлив. Современные автомобильные бензины должны характеризоваться высокими октановыми числами, легкостью запуска двигателя, малым расходом на километр пробега, высокой мощностью, снимаемой с двигателя, т. е. оптимальным фракционным составом. Следовательно, для удовлетворения современных нормативных требований на автомобильные бензины становится обязательным внедрения дополнительных процессов. В этом направлении перспективным является проведение процессов изомеризации  $C_5 - C_7$  прямогонного бензина (н.к.-70 °C) и риформинга лигроновой фракции (70-200<sup>0</sup>) для получения базовых бензинов с нормативным содержанием бензола и суммарной ароматики.

В связи вышеуказанным, нами были разработаны катализаторы изомеризации и катализаторы риформинга бензиновых фракции с последующим изучением их каталитических свойств в отношении бензиновых фракций Самгори-сартчалинской нефти.

В качестве исходных образцов были использованы синтетические цеолиты NaM, H<sub>2</sub>VK и природные цеолитсодержащие туфы – морденит (Болнисский район, село Ратевани) и клиноптилолит (Каспский район, села Дзегви и Хекордула), а также их деактивированные формы.

Для проведения изомеризации бензино-газойлевых фракции Самгори-сартчалинской нефти были приготовлены палладиевые катализаторы промотированные редкоземельными элементами (РЗЭ). Катализаторы готовились методами пропитки и проверялись на модельной реакции изомеризации н-пентана.

Изучение влияния количества палладия и РЗЭ на изомерирующую активность и селективность катализатора, в реакции изомеризации н-пентана [1] показали, что при наличии в катализаторе палладия в количестве 0,5% мас. и РЗЭ 0,8% мас (от веса катализатора), выход изопентана максимален. Дальнейшее повышение содержания в катализаторе как палладия, так и РЗЭ, незначительно увеличивает селективность изомеризации н-пентана, а выход изопентана уменьшается.

Бензиновые фракции Самгори-сартчалинской нефти характеризуются высоким содержанием н-парафиновых углеводородов (таблица 1). Как показал хроматомасс-спектрометрический анализ (прибор GC/MS HP 6890/5973, колонка HP-5MS), основную долю н-парафиновых углеводородов составляют н-октан, н-нонан и н-декан, изопарафиновые углеводороды представлены менее разветвленными изомерами.

Из нафтеновых углеводородов циклогексановые преобладают над циклопентановыми и имеют длинные алкильные боковые цепи. Поэтому при денормализации бензиновой

фракции (н.к.-200<sup>0</sup>С) Самгори-сартчалинской нефти октановое число увеличивается всего на 14 пунктов (от 58 до 72, и.м.).

Таб. 1. Групповой состав узких бензиновых фракций Самгори-сартчалинской нефти

Пределы выкипания фракции <sup>0</sup> С	d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Выход фракции % мас.	Состав углеводородов, % мас.					Аромати- ческие
			парафиновые		нафтеновые			
			изо.-	н.-	С <sub>5</sub>	С <sub>6</sub>		
н.к. - 70	0,6781	6	29,0	66,0	1,8	2,7	0,5	
70 - 150	0,7441	73	26,7	30,3	9,6	22,0	11,4	
150 - 200	0,7709	21	32,8	22,5	3,2	6,3	35,2	
н.к. - 200	0,7458	-	28,1	30,8	7,8	17,5	15,9	

В таблице 2 представлены результаты каталитической изомеризации узкой бензиновой фракции (н.к.-70<sup>0</sup>С) Самгори-сартчалинской нефти на высококремне-содержащих модифицированных палладием и РЗЭ формах синтетических и природных цеолитов. Реакции проводились в установке проточного типа при температуре 300-400<sup>0</sup>С, V<sub>об</sub> = 0,5 ч<sup>-1</sup> Н<sub>2</sub>, фракция - 2:1мол.

Таб. 2. Каталитическая изомеризация бензиновой фракции (н.к.-70<sup>0</sup>С) Самгори-сартчалинской нефти

t, <sup>0</sup> С	Выход продуктов, % мас			Групповой состав углеводородов % мас.					Окта- новое число
	Жидкий катали- затор	Газ	Кокс	парафиновые		нафтеновые		аромати- ческие	
				н-	изо-	С <sub>5</sub> +	С <sub>6</sub> +		
<b>0,5 Pd 0,8 PЗЭ/НСВК (комн.)</b>									
300	72	26	1,2	42,7	52,0	1,8	2,5	1,0	-
350	69	28	2,0	20,0	74,2	1,6	1,8	2,4	-
400	62	35	2,1	15,7	75,5	1,4	1,4	6,0	83,4
<b>0,5 Pd 0,8 PЗЭ/НNaM</b>									
300	73	25	1,0	45,0	49,2	1,8	2,6	1,2	-
350	70	28	1,4	32,6	61,0	1,8	2,4	2,0	-
400	62	35	0,6	18,2	74,6	1,5	1,6	4,0	81,2
<b>0,5 Pd 0,8 PЗЭ/НКлТ</b>									
300	80	18	0,8	58,2	36,6	1,8	2,8	0,5	-
350	76	22	1,2	48,6	45,0	1,8	2,6	1,8	-
400	69	28	1,6	19,2	73,0	1,6	2,0	4,0	80,6

Как следует из данных таблицы 2, все изученные катализаторы характеризуются высокой изомеризирующей способностью. Октановое число изомеризатов по сравнению с исходной фракцией увеличилось на 27-29 пунктов. Приготовленный на основе декатионированного клиноптилолита (0,5Pd 0,8 PЗЭ НКлТ) катализатор проявил сравнительно низкую активность, однако на этом катализаторе газообразование идет в меньшей степени, а выход жидкого катализатора максимальный.

Для того, чтобы автомобильные бензины обладали высокими эксплуатационными свойствами, недостаточно изомеризации прямых бензинов или их узких фракций,



для этого требуется риформинг лигроиновой части бензина и последующее "купажирование" полученного изомеризата и риформата, а также добавка соответствующих присадок.

В современных процессах риформинга в основном применяются цеолитсодержащие катализаторы модифицированные металлами благородной группы (Pt, Pd). Процессы риформинга в основном, применяются для получения ароматических углеводородов и происходят под давлением водородсодержащего газа, который необходимо тщательно очистить от влаги и сернистых соединений. В целом, в технологическом оформлении процесс характеризуется большой металлоемкостью и дороговизной катализатора.

В связи с вышеизложенным, наше внимание было привлечено к алюмохромовым катализаторам [2-5], которые характеризуются достаточной дегидроциклизирующей способностью n-парафинов и не требуют применения водорода. Однако, эти катализаторы в процессе эксплуатации быстро дезактивируются. Для решения этой проблемы нами были приготовлены катализаторы ароматизации на основе высококремнистых синтетических и природных цеолитов ЦВК, КЛТ и НКЛТ, модифицированных ионами  $Cr^{3+}$ . Была проведена ароматизация как узких фракций (н.к.-70<sup>0</sup>С, 70-150<sup>0</sup>С, 150-200<sup>0</sup>С), так и широкой фракции (н.к.-200<sup>0</sup>С) Самгори-сартчалинской нефти, результаты испытаний приведены в таблицах 3 и 4.

Tab. 3. Каталитическая ароматизация узких и широкой фракций Самгори-сартчалинского бензина на  $Cr/CVK$ , при атмосферном давлении и  $V=0,2ч^{-1}$  объемной скорости

Температура, °С	Выход продуктов реакций, % масс.			Углеводородный состав жидкого катализата, % масс.						Степень ароматизации %
	Жидкий катализат	Газ	Кокс	Парафиновы		Нафтеновые		Ароматические	Предельные	
				Изо	Норм.	C <sub>5</sub>	C <sub>6</sub>			
фр. н.к. - 70 <sup>0</sup> С										
460	78,2	14,5	1,2	39,6	32,7	1,4	—	23,2	3,0	53,5
480	75,5	22,0	2,3	23,5	33,8	1,0	—	34,8	6,8	53,1
500	70,2	27,0	2,6	24,2	28,1	0,8	—	38,5	8,2	49,0
фр. 75-150 <sup>0</sup> С										
460	70,4	27,4	2,0	21,0	31,5	3,0	1,9	38,0	6,5	37,1
480	69,0	28,0	2,8	20,5	26,8	2,4	1,5	42,3	8,0	40,0
500	66,8	30,0	3,1	18,3	23,8	2,0	1,0	45,2	10,6	39,5
фр. 150-200 <sup>0</sup> С										
460	66,2	29,8	3,8	13,7	17,0	1,5	1,0	63,2	3,6	18,2
480	63,0	32,0	4,0	10,2	11,8	0,8	0,7	67,8	8,6	19,0
500	60,2	34,0	4,2	7,3	10,8	0,8	1,0	68,5	11,5	14,8
фр. н.к. - 200 <sup>0</sup> С										
460	70,0	27,2	2,4	24,5	29,3	1,8	1,2	37,5	5,7	25,5
480	68,2	28,6	3,2	19,5	27,7	1,0	1,2	42,0	8,6	30,8
500	65,6	30,8	3,5	17,8	24,8	0,8	0,7	45,3	10,6	28,1

Из полученных экспериментальных данных следует, что на всех изученных катализаторах выход ароматических углеводородов растёт с увеличением температуры.

Несмотря на это, выход ароматических углеводородов ниже содержания гексаметиленовых углеводородов в исходных фракциях, хотя последние почти целиком подвергаются конверсии. С другой стороны, в катализатах уменьшается содержание *n*-парафиновых углеводородов, а *изо*-парафиновых – увеличивается. Эти результаты свидетельствуют о том, что источником образования ароматических углеводородов являются *n*-парафины, а уменьшение соотношения *n*-парафины / *изо*-парафины, по нашему мнению, объясняется раскрытием циклопентановых колец. Вместе с тем надо отметить, что все катализаторы, модифицированные ионами  $\text{Cr}^{3+}$ , проявляют максимальную ароматизирующую способность при  $480^\circ\text{C}$ . При сравнении модифицированных ионами  $\text{Cr}^{3+}$  синтетических (СЦВК) и природных цеолитов (СгКлТ) видно, что СгЦВК, по сравнению с СгКлТ, характеризуется более высокими ароматизирующими и крекирующими свойствами, вследствие чего селективность по ароматическим углеводородам у обоих катализаторов практически одинакова.

Таб. 4. Каталитическая ароматизация Самгори-сартичалинской бензиновой фракции (н.к.  $200^\circ\text{C}$ ) на модифицированных формах природного клиноптилолита, при атмосферном давлении,  $V=0,2\text{ч}^{-1}$  объемной скорости

Температура, $^\circ\text{C}$	Выход продуктов реакций, % масс			Состав жидкого катализата, % масс				Степень ароматизации, %
	Жидкий катализат	Газ	Кокс	Парафиновые	Нафтеновые	Ароматические	Непредельные	
НКлТ								
460	81,8	16,7	1,4	50,2	20,2	20,6	9,0	6,0
480	80,5	17,0	2,5	48,6	18,8	22,2	10,4	11,0
500	78,0	18,2	3,6	47,2	12,0	27,0	13,8	22,4
СгКлТ								
460	78,2	17,8	3,8	50,8	11,0	26,6	11,6	21,0
480	73,4	22,5	4,2	48,8	8,4	30,0	12,2	31,4
500	70,0	25,2	4,6	41,3	6,0	34,2	18,5	24,4

Таким образом, в результате изомеризации узких фракций прямогонного бензина (н.к.  $70^\circ\text{C}$ ) на цеолитовых катализаторах (0,5Pd 0,8P3O HЦВК,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 45$ ) достигнут 62%-ый выход *изо*парафинов, что на 11-14% выше по сравнению с исходным сырьем, в котором количество *n*-парафинов составляет 48-51%. Процесс изомеризации узкой фракции бензина ( $\text{C}_5\text{-C}_6$ ) в присутствии цеолитового катализатора протекает при сравнительно низкой температуре. Наряду с этим, образование кокса на катализаторе незначительно. При испытании полученных катализаторов на антидетонационные свойства установлено, что октановое число увеличилось на 27-29 единиц.

При каталитической ароматизации узких фракций Самгори-сартичалинского бензина в присутствии модифицированного ионами  $\text{Cr}^{3+}$  высококремнистого синтетического и природного цеолитов, основным источником образования ароматических углеводородов являются *n*-парафиновые углеводороды, входящие в эти фракции. Нафтеновые углеводороды в основном претерпевают раскрытие кольца, вследствие чего в катализатах

растёт содержание изопарафинов. Степень ароматизации низкокипящей фракции (н.к.-70°C) достигает 49,0-53,5%.

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Церодзе Н. П., Ломтадзе О.Г., Долидзе А.В., Учанеишвили Т.Г. Каталитическая изомеризация пентан-гептановой фракции прямогонного бензина Самгори-сартчалинской нефтесмеси. Химический журнал Грузии, 2006, т. 6(4), с. 379-380.
2. Тимофеева Е.А. Шушкин Н.И. Добрынина Т.П. Дегидрогенизация углеводородов на алюмохромовых и алюмохромоксилиевых катализаторах различных способов приготовления. Известия АН СССР, ОХН, 1960, с. 292-299.
3. К.И. Сновецкая, А.М. Рубинштейн, С.А. Тимофеева, Э.Г. Алинин, В.Э. Иванковский. Влияние окиси калия на дегидрирующие активные центры алюмохромовых катализаторах.
4. Пансевич Л. В., Коляда Н.Ф. Каталитические свойства цеолитов содержащих хром. Журнал физ. химии, 1966, №10, с. 2383-2389.
5. Pines H, Goetschel C.I. Radical Skeletal Rearrangement of Butylbenzenes over Chromia-Alumina Catalyst, J.Amer. Chem. Soc., 1965, v. 87. p. 4207.

## ნავთობური საწვავების ეკოლოგიური მახასიათებლების გაუმჯობესება კატალიზური მეთოდებით

თეიმურაზ უჩანეიშვილი, ნანა წეროძე, ნინო ნონიკაშვილი, ავთანდილ დოლიძე  
 პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

### რეზიუმე

პირდაპირნახადი ბენზინის ვიწრო ფრაქციის ( $C_5-C_6$ ) იზომერიზაციით კატალიზატორზე  $0,5Pd\ 0,8P3\ \bar{E}\ HClBK$ ,  $SiO_2/Al_2O_3=45$ , მიღწეულია იზოპარაფინების 62%-ანი გამოსავალი, რაც 11-14%-ით მეტია საწყის ნედლეულთან შედარებით, რომელშიც ნ-პარაფინების რაოდენობა 48-51%-ია. ბენზინის ვიწრო ფრაქციის ( $C_5-C_6$ ) იზომერიზაციის პროცესი სხვა თანაბარ პირობებში ცეოლითურ კატალიზატორზე შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე მიმდინარეობს. სამგორი-სართიჭალის ბენზინის ვიწრო ფრაქციების კატალიზური არომატიზაციისას  $Cr^{3+}$  იონებით მოდიფიცირებული მაღალსილიციუმშემცველი სინთეზური და ბუნებრივი ცეოლითების თანაობისას. არომატიზაციის ხარისხი დაბალმულარე ფრაქციაში (დ.დ.-70°C) 49,0-53,5% აღწევს.

## CATALYTIC IMPROVEMENT OF ECOLOGICAL PARAMETERS OF OIL FUELS

Teimuraz Uchaneishvili, Nana Tserodze, Nino Nonikashvili, Avtandil Dolidze  
 Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

### SUMMARY

The yield of iso-paraffines at a level of 62% was obtained by isomerization of narrow fraction ( $C_5-C_6$ ) of straight-run gasoline on zeolite catalyst  $0,5Pd\ 0,8REE\ H-HSiZ$ ,  $SiO_2/Al_2O_3=45$ ; in comparison with starting crude oil, that contains 48-51% of n-paraffines, reached yield is higher by 11-14%. Isomerization of gasoline narrow fraction ( $C_5-C_6$ ) carried out on zeolite catalyst in standard conditions proceeds at comparatively lower temperature. Aromatization in low-boiling fractions (70%) of the Samgori-Sartichala crude reaches the level of 49-53,5% by application of high-silicon synthetic and natural zeolites modified by  $Cr^{3+}$  ions.

საქართველოში ბაზმარბისებული პესტიციდების მარაგის გაუმჯობესების  
შესაძლო მეთოდები

ავთანდილ დოლიძე, ვლადიმერ ციციშვილი, თამარ დგებუაძე, ირმა მიქაძე, ლიპარიტ დოლიძე  
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

FAO\* სახელმძღვანელო რეკომენდაციებში გაუვარგისებული პესტიციდების მარაგის მართვისა და მათი ლიკვიდაციის შესახებ [1,2] წარმოდგენილია შემდეგი ეტაპები:

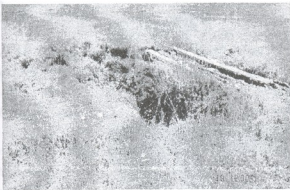
- მარაგების ინვენტარიზაცია;
- უბნის მოწყობა მარაგების დროებითი შენახვისთვის;
- მარაგების ლიკვიდაცია;
- გამოუსადეგარი პესტიციდების მარაგების დაგროვების თავიდან აცილება.

უნდა აღინიშნოს, რომ ამჟამად მსოფლიოში განვითარებად ქვეყნებში დაგროვილია ასეულ ათასობით ტონა გაუვარგისებული პესტიციდი. მათ შორის არის ძლიერმოწამვლელი და სახიფათო ინსექტიციდები. საკმაოდ დიდია აკრძალული პესტიციდების რაოდენობაც. მათ შორის წარმოდგენილია მდგრადი ორგანული დამაბინძურებლებიც (POPs). ჩვენს ქვეყანაში გასული საუკუნის მეორე ნახევრისთვის დაგროვდა გაუვარგისებული პესტიციდების დიდი რაოდენობა, რაც გახდა საფუძველი საქართველოში პესტიციდების ცენტრალიზებული სამარხის ორგანიზებისათვის. საქართველოში აღნიშნული ცენტრალიზებული სამარხის განლაგება შერჩეულ იქნა საბჭოთა კავშირში მოქმედი ინსტრუქციების სრული შესაბამისობით. რამდენიმე წლის საქმიანობის შედეგად ქალაქ რუსთავის მახლობლად იაღლუჯის მთის კალთებზე შეიქმნა შემაღლებული დაუსახლებელი ადგილი, სადაც ნიადაგი კლდოვანია ცხიმოვანი თიხის არანაკლებ 10 მ-იანი სისქის ზედა ფენით, რაც განაპირობებს პირობითი ზოლაციას და არის გარანტია პესტიციდების გაუონვის თავიდან ასაცილებლად. სამარხისათვის გამოყოფილ 4 ჰა-ზე ბუნკერები განლაგდა ისე, რომ გაბატონებული ქარის მიმართულებით (ჩრდილო-დასავლეთი) შესაძლო აორთქლება სამარხიდან პრაქტიკულად ვერ აღწევს დასახლებულ პუნქტებს.

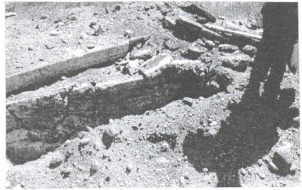
საბჭოთა ინსტრუქციის მიხედვით, აღნიშნული სამარხის ტერიტორიაზე განლაგდა 10 ბუნკერი ძლიერმოქმედი მოწამვლელი ნივთიერებების შესანახად. ეს ბუნკერები აგებული იყო რკინა-ბეტონისაგან 5X8 მ და გადახურული იყო ასევე რკინა-ბეტონის ფილებით. საბჭოთა კავშირის დაშლის შემდეგ, საშუაზაროდ, მოხდა გაუვარგისებული პესტიციდების არასანქცირებული ამოღება. ამასთან ერთად, ადგილობრივმა მოსახლეობამ ფილებიდან რკინის არმატურის გამოღების მიზნით დაშლა ბუნკერების გადახურვა (იხ. სურათი 1,2).

ჩვეულებრივ, დასაწყობებულ ნარჩენებში პესტიციდების შემცველობა შედარებით მაღალია, ვიდრე ნიადაგში მათი სასოფლო-სამეურნეო გამოყენების შედეგად წარმოქმნილი კონცენტრაციები. ხშირ შემთხვევაში ნარჩენები წარმოადგენს სხვადასხვა პესტიციდების ნარევს, რაც ართულებს მათ ლიკვიდაციას. სასოფლო-სამეურნეო პრაქტიკაში მიღებული ნორმებით პესტიციდების ნარჩენები ექვემდებარება ნიადაგში სხვადასხვა მიკროორგანიზმებით დაშლას. ამასთან ერთად, ნიადაგში პესტიციდების კონცენტრაციის გაზრდასთან ერთად აღნიშნული დაშლა მიმდინარეობს მნიშვნელოვნად ნელა [3], იმის გამო, რომ ზდება ნიადაგების მიკროორგანიზმების სიცოცხლისუნარიანობის დათრგუნვა [4]. აქედან გამომდინარე, გაუვარგისებული პესტიციდების მნიშვნელოვანი მარაგების ლიკვიდაციისთვის კომპოსტირების გამოყენება პრაქტიკულად შეუძლებელია.

\* Food and Agricultural Organization of the United Nations – გაერთიანებული ერების კვებისა და სოფლის მეურნეობის ორგანიზაცია (FAO).



სურ. 1. ბუნკერის დღევანდელი მდგომარეობა



სურ. 2. ბუნკერის დაშლილი გადახურვა

პესტიციდების ნარჩენებთან მართებული მუშაობა და მათი ოპტიმალური ლიკვიდაცია ბევრ ქვეყანაში განისაზღვრება შესაბამისი კანონმდებლობით. ხშირ შემთხვევაში, გამოყენებიდან ამოღებული პესტიციდები წარმოადგენს ტოქსიკურ და სახიფათო ნარჩენს, რაც ქმნის მათი ლიკვიდაციის დროს დამატებით სირთულეებს.

თუ ნიადაგი დაბინძურებულია ისეთი პესტიციდით, რომელიც წარმოადგენს სახიფათო ნარჩენს, მაშინ ნიადაგიც სახიფათოდ ითვლება. ასეთ ნიადაგთან მოპყრობა ისეთია, როგორც სახიფათო ნარჩენთან, ვიდრე მასში არის სახიფათო პესტიციდი. აქედან გამომდინარე, სახიფათო ნარჩენების შემთხვევაში აუცილებელია ყველა ოპერაციის დოკუმენტირება: ტრანსპორტირების, შენახვისა და გადამუშავების დროს.

ნებისმიერი ნარჩენის მართვის საუკეთესო სტრატეგია შეიძლება იყოს უნარჩენო ან მინიმალურად მცირე ნარჩენის წარმოქმნა. ფაქტიურად პესტიციდის ნარჩენების ლიკვიდაციის სტრატეგიის ვარიანტის შესარჩევად გამოიყენება შემდეგი: ნარჩენი პესტიციდის ინფიციენტობის შემდეგ მიიღება გადაწყვეტილება ან მის გამოყენებაზე პირდაპირი ღანიშნულებით ან მისი რეციკულაციის შესახებ. თუ გამოყენება ან რეციკულაცია არ არის მისაღები, მაშინ უნდა შეირჩეს ნარჩენის ლიკვიდაციის ერთ-ერთი ვარიანტი. ნარჩენების ლიკვიდაციის ალტერნატიული ვარიანტები უნდა შეფასდეს ადამიანისა და გარემოს უსაფრთხოების თვალსაზრისით (რისკის შეფასება), ამასთან ერთად უნდა განხილულ იქნას რისკის მართვის ფაქტორები (სოციალური, პოლიტიკური და იურიდიული). რასაკვირველია, ნარჩენების ლიკვიდაციის უპირატესად მისაღები ვარიანტი შეირჩევა ასევე მისი განხორციელების ღირებულების გათვალისწინებითაც.

გაუვარგისებული პესტიციდების ლიკვიდაციის ოპტიმალური ხერხის შერჩევისას აუცილებელია გამოყენებულ იქნას მონაცემები ნარჩენების ხარისხობრივ და რაოდენობრივ შემადგენლობაზე. რასაკვირველია, აქ გამოყენებულ უნდა იქნას ინსტრუმენტალური მეთოდები. პირველ ეტაპზე აუცილებელია ჩატარდეს მთლიანი ინვენტარიზაცია და განისაზღვროს მომქმედი ნივთიერებების სახეობა. რასაკვირველია, მიღებულ უნდა იქნას ზომები პესტიციდების დროებითი შენახვის პირობების გაუმჯობესებისთვის. ჩვეულებრივ ეს სამუშაო დაკავშირებულია პესტიციდების გადატანასთან ისეთ კონტეინერებში, რომლებიც უზრუნველყოფენ გამოუსადეგარი პესტიციდების უსაფრთხო შენახვას.

გაუვარგისებული პესტიციდების მარაგების ლიკვიდაციისთვის გამოიყენება სამი კატეგორიის მეთოდი: თერმული, ფიზიკურ-ქიმიური და ბიოლოგიური. უნდა აღინიშნოს, რომ ზოგადად გაუვარგისებული პესტიციდების მარაგები წარმოადგენენ სხვადასხვა ნივთიერებების ნარეუს. ამასთან დაკავშირებით უნდა გამოინახოს მათი ლიკვიდაციის უნივერსალური მეთოდი, რომელიც უნდა შეესაბამებოდეს უსაფრთხოების მოთხოვნებს. გაუვარგისებული პესტიციდების მარაგების ლიკვიდაციისთვის ყველაზე ეფექტურია მათი დაწვა სპეციალურ მაღალტემპერატურულ ღუმელებში. ასეთი დანადგარები გამოიყენება შეზღუდული რაოდენობით



მაღალგანვითარებულ ქვეყნებში. [5]. ლიკვიდაციის ეს მეთოდი უკეთესია პერსისტენტული მაღალქლორირებული პესტიციდებისთვის, მაგ. DDT და დილდრინი.

არსებობს გავრთიანებული ერების ორგანიზაციის პროგრამა, რომელიც სპონსორობას უწევს გაუვარვისებული პესტიციდების მარაგების შეფუთვისა და გადატანის განვითარებადი ქვეყნებიდან დასავლეთ ევროპაში მათი საბოლოო განადგურებისთვის [6]. ასეთი სახის სამუშაოები ბოლო წლებში ჩატარდა საქართველოშიც, კერძოდ კახეთში. იგეგმება გაუვარვისებული პესტიციდების შეფუთვა და დასაწყობება ასევე ქართლშიც.

პესტიციდების ნარჩენების მაღალტემპერატურული დაწვა წარმოადგენს თერმულ-ფანავით პროცესს, რომლის შედეგად ქიმიური ნივთიერება იშლება გაზებად და უწვად მარ ნაწილაკებად, როგორცაა ნაცარი და შლაკი. წვის გაზობრივი პროდუქტები – წყალი, ნახშირორჟანგი, მჟავები, ოქსიდები და სხვა, შეიძლება გასუფთავდეს იმ შემთხვევაში თუ ღუმელს გააჩნია სკრუბერი და ელექტროსტატიკური ფილტრები. ჩვეულებრივ პესტიციდების მოქმედი საწყისები იშლება 500-900°C დიაპაზონში, მაგრამ ელემენტებად დაწვისათვის საჭიროა 800-1000°C, ზოგიერთ შემთხვევაშიც მეტიც.

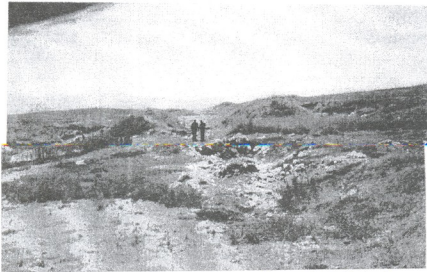
მაღალგანვითარებულ ქვეყნებში ამ ღუმელების მუშაობა და მათ მიერ ნორმების დაცვა კონტროლირდება სახელმწიფო დონეზე. მაღალტემპერატურული დაწვის მეთოდი ამავე დროს ყველაზე მეტად ძვირადღირებულია და ფაქტიურად არ არის ხელმისაწვდომი განვითარებადი ქვეყნებისთვის. ასეთ ქვეყნებში იყენებენ ცემენტის ღუმელებს, რისთვისაც საჭირო ხდება მათი გადაკეთება. ცემენტის ღუმელებში ტემპერატურა აღწევს 1400-2000°C, რაც სრულიად საკმარისია ნებისმიერი პესტიციდის დაშლისთვის. ამასთან ერთად წარმოქმნილი მჟავა გაზები და ქლორი ადსორბირდება ცემენტით და ამასთან ერთად მისი ხარისხი არ უარესდება [7].

უნდა აღინიშნოს, რომ გაუვარვისებული პესტიციდის მარაგის დაწვის დროს აუცილებელია კონტროლი ღუმელიდან გამოძვალ ემისიებზე, ვინაიდან ისინი შეიძლება შეიცავდნენ ტოქსიკურ გაზებს და ორგანულ ნივთიერებებს, ამიტომ აუცილებელია სკრუბერებისა და ფილტრების გამოყენება.

მიუხედავად იმისა, რომ გაუვარვისებული პესტიციდების ლიკვიდაციისათვის დაწვა ყველაზე მეტად ეფექტური მეთოდია, მისი გამოყენება მრავალ განვითარებადი ქვეყანაში არარეალურია და მიზანშეწონილია გაუვარვისებული პესტიციდის მარაგის ლიკვიდაციის ალტერნატიული ხერხების დამუშავება. უმეტესობა პესტიციდების მარაგი შედგება ფოსფორორგანული ნაერთებისა და კარბამიტიებისაგან ან ქლორირებული ნახშირწყალბადებისაგან და ციკლოდიენებისაგან.

პირველი ორი ჯგუფი ძალზე ადვილად ჰიდროლიზდებიან ქიმიურად pH-8 დროს, თუმცა ბოლო ორი ჯგუფი შედარებით მდგრადია ქიმიური დაშლისადმი. ამასთან ერთად უნდა აღინიშნოს, რომ იმ შემთხვევაში თუ ქლორირებულ პესტიციდებს წინასწარ ჩავუტარებთ დექლორირებას, შედეგად წარმოქმნილი ნაერთები გაცილებით ადვილად განიცდიან ბიოდეგრადაციას. ვანსკუთერითი ეფექტურია ქიმიური დექლორირება იმ შემთხვევაში, თუ ქლორირებული ორგანული ნაერთების შემცველობა მთლიან ნარევი არ აღემატება 5 %-ს.

საქართველოში, იაღლეჯის მთაზე არსებული ცენტრალიზებული სამარხი თავის დროზე შედგებოდა 10 რკინა-ბეტონის ბუნკერისგან, რომელშიც განთავსებული იყო ძლიერმოქმედი ტოქსიკური პესტიციდი (ქლორორგანული) და ასევე 3 ტრანშეასგან, სივრძით 100 მ-მდე. ეს უკანასკნელი იყო ამოღესილი წყალგაუმტარი თიხისგან (იხ. სურათი 3,4,5). დღეისათვის თხრილები დაფარულია მხოლოდ ნარჩენებით, ხოლო ძირითადი მასა გაუვარვისებული პესტიციდისა უკონტროლოდის პირობებში ამოღებულია. დატოვებული მარაგი შეიძლება შეფასდეს მაქსიმალურად 500 ტ-მდე და საჭირო ხდება პესტიციდების ნარევის გადაფასოება და ლიკვიდაციის მეთოდის შერჩევა. მანამდე კი აუცილებელია გარემოზე ზემოქმედების შეფასება და ლიკვიდაციის შესაძლო მეთოდის რისკის შეფასება, რისი გამოცდილებაც გვაქვს.



სურ. 3. პირველი ტრანშეის დღევანდელი მდგომარეობა



სურ. 4. მეორე ტრანშეის მდგომარეობა



სურ. 5. მესამე ტრანშეის მდგომარეობა

საქართველოში არსებულ პირობებში ყველაზე უკეთესია ამ სამარხში დატოვებული მარცხენი მასის შეფუთვა კონტეინერებში, შენახვა უსაფრთხო ადგილას იმ მიზნით, რომ შემდგომში გადატანილ იქნას ევროპის ქვეყნებში.

ბაზელის კონვენციის მოთხოვნებით ძალზე გაძნელებულია ტოქსიკური ნარჩენების სხვა ქვეყანაში გატანა მაღალტემპერატურულ ლუმელებში მათი ლიკვიდაციისათვის. ალტერნატიულ მეთოდად შეიძლება განვიხილოთ პესტიციდების ნარევის თანდათანობითი შერევა და დაწვა ცემენტის მბრუნავ ლუმელებში გამავალი აირების დამატებითი გაწმენდის პირობებში. უნდა აღინიშნოს, რომ საქართველოში ამჟამად მოქმედი ცემენტის ლუმელები კერძო მეპატრონეების ხელშია და ასეთი სახიფათო სამუშაოს შესრულება საკმაოდ პრობლემატურია.

შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას არსებულ თხრილებში ბიორემედიაციული უბნის მოწყობა, რისთვისაც საჭიროა დარჩენილი მარაგის სელექტიური ამოღება, ქლორორგანული ნარჩენების შემცველი პესტიციდების დექლორირება, დექლორირებული პესტიციდების შერევა პესტიციდების დანარჩენ რაოდენობასთან, კომპოსტირება ჩამქრალი კირით (pH-7,2-7,8), შემდგომ ტორფით და ჩალით და ფენებად განლაგება უკვე არსებულ ერთ-ერთ ტრანშეაში. ასეთ შემთხვევაში შესაძლებელია გამოყენებულ იქნას ადგილობრივი მიკროორგანიზმების გააქტიურების პირობები და ბიომასის გაზრდასთან ერთად მოხდება ბიოდეგრადაციის პროცესის ინტენსიფიკაცია, რაც საბოლოო ჯამში გააუმჯობესებს გამოუსადეგარი პესტიციდების მარაგს. დამატებით გამოყენებულ უნდა იქნას ფიტორემედიაციის მეთოდი ყაბაყის, ლობიოს და საზამთროს დათესვით, რომლებიც სარწმუნო მონაცემებით იღებენ ქლორნაწარმების

შესაძლო ნარჩენების 90%-ზე მეტს. უკანასკნელი მეთოდი გამოსადეგია შედარებით მცირე მოცულობის სამარხებისათვის, რომლებიც დიდი ხნის განმავლობაში არის მიტოვებული.

ნებისმიერი ალტერნატიული მეთოდის შერჩევამდე აუცილებელია FAO-ს რეკომენდაციის შესრულება, კერძოდ გაუვარგისებული პესტიციდების მარაგის ინვენტარიზაცია, შემდგომი დროებითი შენახვისათვის მათი გადაფასოება და უსაფრთხო შენახვის უზნის მოწყობა. ამ უკანასკნელ შემთხვევაში შესაძლებელია საქართველოს მინერალური ნედლეულის – ბუნებრივი ცეოლითების გამოყენება აღსორცისათვის, რაც ხელს შეუწყობს სამარხისა და შენახვის ადგილების საიმელო მართვას.

მაღალგანვითარებულ ქვეყნებში გაუვარგისებული პესტიციდების დიდი მარაგის გამო არსებობს სპეციფიკური მიდგომები, რომელთა პირდაპირი გადმოტანა მცირე რაოდენობის პესტიციდების გაუვნებლყოფის შემთხვევაში ნაკლებად ხელმისაწვდომია, საჭირო ხდება ადგილობრივი პირობებისა და შესაძლებლობების გათვალისწინებით მათი ლიკვიდაციის რაციონალური მეთოდის შემუშავება. რეაბილიტირებული დაბინძურებული ნიადაგი და მთლიანობაში იაღლევის ცენტრალიზებული სამარხის ტერიტორია იქნება მზად შემდგომი სამეურნეო გამოყენებისათვის.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Food and Agricultural Organization of the United Nations (FAO). Guidelines on Disposal of Bulk Quantities of Pesticides in Developing Countries. FAO, Rome, Italy, 1996.
2. Food and Agricultural Organization of the United Nations (FAO). Pesticide Storage and Stock Control Manual. FAO Pesticide Disposal Series 3. FAO, Roma, Italy, 1996.
3. Gan J. Y., Koskinen W.C. Pesticide Remediation in Soil and Water. Eds. Kearney P.C., Roberts T.R. Chichester: Wiley, 1998, p. 59-84.
4. Dzantor E.L., Felsot A.S. Environ. Toxicol. Chem., 1991, v.10, p. 649-655.
5. Schimpf W.A. Chemistry of Crop Protection. Progress and Prospects in Science and Regulation. Eds. Voss G., Ramos G. Weinheim: Wiley, 2003, p.40-53.
6. Jensen J.K. Pesticide Waste Management. Technology and Regulations. ACS Symposium Series, Washington: American Chemical Society, 1992., p. 20-28.
7. International Group of National Associations of Manufactures of Agrochemical Products. Disposal of Unwanted Pesticide Stock. Brussels, Belgium, 1991.

#### POSSIBLE METHODS OF NEUTRALIZATION OF THE STOCK OF OBSOLETE PESTICIDES IN GEORGIA

Avtandil Dolidze, Vladimer Tsitsishvili, Tamar Dgebuadze, Irma Mikadze, Liparit Dolidze  
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry

#### SUMMARY

The centralized burial place of obsolete pesticides in Georgia is located near of Rustavi on a slope of mountain Jagludja and executed under instructions of former Soviet Union. It consists of 10 iron-concrete bunkers for strong poison gases, and also 3 hydroisolated ground trenches. In connection with not authorized withdrawal of obsolete pesticides, now initial quantity of these substances sharply decreased. There are discussed possible methods of neutralization of residue quantities of obsolete pesticides.

#### ВОЗМОЖНЫЕ МЕТОДЫ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ЗАПАСА НЕПРИГОДНЫХ ПЕСТИЦИДОВ В ГРУЗИИ

А.В.Долидзе, В.Г.Цицишвили, Т.А.Дгебуадзе, И.И.Микадзе, Л.А.Долидзе  
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликшвили

#### РЕЗЮМЕ

Централизованное захоронение непригодных пестицидов в Грузии расположено около г.Рустави на склоне горы Яглюджа и выполнено по инструкциям бывшего Советского Союза. Захоронение состоит из 10 железобетонных бункеров для сильнодействующих отравляющих веществ, а также 3 гидроизолированных земляных траншей. В настоящее время первоначальное количество непригодных пестицидов резко уменьшилось в связи с несанкционированным изъятием этих веществ. Рассмотрены возможные методы обезвреживания оставшего количества непригодных пестицидов.

## PROBLEMS OF MILITARY ECOLOGY AND THEIR SOLUTIONS IN SMALL COUNTRIES

Avtandil Dolidze, Temur Akhalaia\*, David Supatashvili\*, Irma Mikadze, Ana Goletiani  
*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*  
*\*Scientific & Technical Centre "DELTA"*

Neutralization of whole quantity of liquid rocket fuel components – “Melange” and “Samin” (2001-2002); liquidation of 170 000 pieces obsolete munitions – 2003-2006; utilization in useful products of non-conditioned Napalm (~60 tones), liquid decontaminating agent PД-2, imitating mixture ИВ-2 (~10 tones) and smoke-screen containers (~63 tones) – 2003-2006; rehabilitation of 10 former military installations of Akhaltsikhe region - 2005 - 2006; construction of special plant for smelting of TNT from munitions – 2007, and utilization of dangerous chemicals from air forces storage (30 tones), liquidation of highly toxic substances and army poison-gas, beginning of inspection at Kopitnari former military airfield – 2007 were proceeded. Other future priorities are also presented.

Dangerous consequences caused by the military influence require special attention in order to prevent the increase of environmental pollution. Local population is troubled with the military waste which is frequently considered to cause health problems among the population as well as the negative changes in the environment.

During the Soviet period the network of military bases of different significance existed in Georgia. After the collapse of the USSR dangerous military waste was left on former military airfields, tank training areas, munitions and rocket fuel disposal areas, shooting grounds and in different training centers. It became necessary to solve the problems connected with disposal and utilization of the waste.

Military munitions – aircraft bombs, shells, mines and different explosives were liquidated to 170 000 pieces by the scientific and technical centre “Delta”. This work was funded by the NAMSА and OSCE in 2003-2006.

Nowadays, special plant is exploited for smelting TNT from munitions materials. Experimental batch was smelted from 1500 shells and 6 aircraft bombs of 1, 5 tones. It is considered that this plant will process munitions materials with TNT, existing in Georgia in case it is funded properly.

The problems connected with safe disposal of munitions materials and their utilization are settled by the centre “Delta” and the problems of liquid waste and generally those of environmental pollution are settled by the group from Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry (NGO “Monitoring”).

In 2002 the partial leakage of rocket fuel components: oxidizer – “Melange” and fuel “Samin” put the environment and the population under the risk. Dangerous situation was created due to the fact that those rocket components were stored in expired reservoirs. By that time there had been over 700 tones of “Melange” and 350 tones “Samin” in Georgia.

As a result of laboratory researches, the decision was made: to arrange neutralization process in diluted water solutions. “Melange” was diluted in water - 1:5 and more. On the other hand, the water solution of slack lime was prepared (20 percent in relation with lime) and the mixing took place in such speed that neutralization area temperature was under +40 °C. So, for the first time neutralization was realized without cooling that it is very important for conducting of high-tonnage works by the usage of low-cost technologies.

This material is a part of plenary lecture of professor Avtandil Dolidze, that was made on Workshop NATO-AVT-115/RTG “Environmental and security impact of munition and propellant disposal”, 12-14 September, 2007, Sofia, Bulgaria.

During Such kind of neutralization diluted calcium nitrate is received - so called "Norwegian Nitre" that could be used as a food additive to increase fertility of poor soil. This scheme is called "Georgian model" in OSCE documents. An Improved variant of this scheme was used in Armenia (2005-2007), where it became possible to neutralize "Melange" with slack lime in industrial plant. As far as in selected technological conditions nitrogen monoxide is completely oxidized to dioxide, it does not threaten the ecology. Professor Avtandil Dolidze was awarded by the Government of Armenia.

In Napalm existing in Georgia, due to of long storage, (over 20 years) solvents were mainly evaporated and non-conditioned napalm had jelly like consistence. Main warehouses of napalm were located in Akhaltsikhe base, as well as on Senaki airfield (almost 60 tones). When the Soviet Army left, in the areas of napalm disposal, the population started its unauthorized usage and it became dangerous to store it any longer. Within the limits of OSCE project napalm stored on the territory of Georgia was gathered and disposed on neutralization area of the Institute of Chemistry. The technologic line for its processing was worked out: shipping and characterization of non-conditioned napalm containers; lifting containers with the help of mechanic lifter; getting thickened napalm from lifted containers with the help of compressed air in mechanic mixer; mixing napalm with natural zeolite and its usage.

Bitumen modification with napalm promotes the improvement of tenacious materials quality; correspondingly, the material mixed with road concrete is better. With the increase of non-conditioned napalm, the bitumen density and softening temperature decreases and elasticity - increases significantly, consequently, the bitumen becomes more plastic (at low temperature). The mixture of road concrete mix, prepared with the usage of such modified bitumen is characterized with plasticity at negative temperature and consequently, with increased resistance. In this case the optimal quantity is adding 5 percents of napalm to the local environmental conditions ,as for the comparatively cold regions, it is recommended to use bigger amount of filler.

So, in bitumen, with the increase of non-conditioned napalm, the density and softening temperature decreases. Optimal mixture is: bitumen 80% and napalm - 20%. In case of long storage, as the result of evaporation, the main ingredient of non-conditioned napalm is polystyrene. Polystyrene addition to the bitumen increases the plasticity (at a negative temperature) that increases material resistance to the appearance of cracks.

For over 20 years from barrels with liquid decontaminating agent ПД-2 the above mentioned solvents were evaporated because of wrong storage, and for the moment of neutralization the main ingredients of degassing solution were chlorbenzene, spirits and alcoholates. Chlorbenzene, the most part of ПД-2 formulas, was distilled and used in synthesis of biologically active amines as well as for getting the substances having anti detonative character. It was interesting to work out the composition of technical washers from the part of the formula left after chlorbenzene exclusion by adding active surface materials (ОП-7 or ОП-10). Natural aluminium silicate gumbrine as well as natural zeolites were used as fillers. As the result of the experiments the special washer of strongly polluted military technical equipments were worked out that was very effective.

Imitating mixture - ИВ-2 mainly consist of chloropicrin (about 40%) and chloroacetophenone (about 25%), as well as contains other solvents. Chloroacetophenone and chloropicrin are highly toxic substances causing irritation and tear effects.

The experiments were conducted in order to ascertain usage possibility of the mixture ИВ-2 in order to get disinfestant-raticide compositions. Adding just small amount of ИВ-2 to the maize flour and vegetable oil mixture is enough to get disinfestant-raticide composition against rats and mice.



Besides, certain works were carried out to neutralize and liquidate smoke screen materials. The above mentioned useless military waste (63 tones) was stored in Vartsikhe aircraft technical warehouse.

In Tbilisi surroundings, on the territory of Storage Base No 7 over 30 tones of different useless chemicals were left. It became necessary and urgent to gather and process them because it was decided to build houses on that territory (32 hectares) in order to improve living conditions of military officers' families. Mainly, there were reagents for aerophotography and for checking of water quality, as well as other helpful materials.

The above mentioned materials were grouped on the neutralization area of the Institute of Chemistry, then they were neutralized with water solution of slaked lime and became Institutes' neutralizer. Some complexons and necessary reagents after certain processing were given to the corresponding laboratory of the Institute.

10 sites of former military bases were chosen in Akhaltsikhe region. On the basis of the data gathered through the analysis it can be said that heavy pollution by oil-hydrocarbon is detected on the territory of a garage, where was the maximum amount of oil-products. The small amount of oil-products is detected on the territory of chemical warehouse as well as on other sites. In case of heavy pollution, the soil layer was taken, burnt at a high temperature in rotating furnace, then it was composted with peat and lime.

On shooting-ground and other territories, in order to create optimal conditions for activation of local microorganisms, slightly polluted soils were plowed up to improve airing, the acidity was corrected with lime (pH 7.2-7.8) and fertility remediation with peat (the source of humin acids).

As the result of detailed analysis, it was found out that because of the specific location of different layers of local soils, after the leakage into the sand and gravel, oil products are deposited in fat loam. This serves as the natural barrier against subsoil water pollution.

So, because of the above-mentioned stratigraphic peculiarities of the region the subsoil water pollution was not detected.

The preparatory works are conducted to study polluted territories of former military airfields.

At the first stage it is planned to inspect the former Kopitnari military airfield on the basis of sample analysis by the usage of GC/MS and microbiological methods. As far as the funding is limited, the most polluted regions will be detected by visual analysis (underground and overground depots, fuel provision systems, buildings used for storing the explosives and so on). The assessment will be made by the localization method of polluted spots. In this way the reliable results will be received for the composition of the map for polluted spots. This work will serve the basis for ascertaining the expediency of future rehabilitation works.

The other priority is to inspect the pollution rate of Akhalkalaki military base (military town, Abuli and Kvarsha shooting-grounds, former military airfields and so on). This base will be given to Georgia this year and according to the existing data, there are a lot of useless military waste and polluted areas on its territory. Later, it will be necessary to inspect former military areas in Adjara too.

It is very important for Georgia to study chemically and technologically the waste produced from the processing of arsenic (main component of the former Soviet chemical weapons - lewisite) mine and ore as well as to work out the rational methods of its utilization.

At the boarder of Georgia and Russia, on the south slope of Caucasus, on the secret site of former Soviet Union there is the waste containing arsenic – about 80,000 tones. Existing primitive depots spoil and the highly toxic waste left in the open air threaten the environment and the population.

Everybody realize that these problems must be solved but proper funding that is necessary to eliminate them is still a great obstacle in Georgia. It is necessary to take into account local conditions of small counties for the purpose of gain experience of development countries.

### სამხედრო-პოლოგის პრობლემები და მათი გადაჭრის გზები პატარა ქვეყნებში

ავთანდილ დოლიძე, თემურ ახალაია\*, დავით სუპატაშვილი\*, ირმა მიქაძე, ანა გოლეტიანი  
*პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*  
*\*სამეცნიერო-ტექნიკური ცენტრი „დელტა“*

#### რეზიუმე

განხორციელებულია თხევადი რაკეტული საწვავის კომპონენტების – „მელანჟის“ და „სამინის“ ნეიტრალიზაცია (2001-2002); 170 000 ერთეულამდე სამხედრო აღჭურვილობის, არაკონდიციონირებული ნაპალმის (~60 ტონა), სადეგაზაციო ხსნარის რდ-2, იმიტაციური ნარევის – ივ-2 (~10 ტონა) და ბოლწარმოქმნელი საშუალებების (~63 ტონა) გარდაქმნა სასარგებლო პროდუქტებად (2003-2006); ასევე ახალქალაქის რეგიონში არსებული 10 ყოფილი სამხედრო ბაზის რეაბილიტაცია (2005-2006); 2007 წელს განხორციელებულია ტრინიტრო-ტოლუოლის (ტნტ) გამოდნობის დანადგარის შექმნა, საჰაერო ძალების საწყობიდან სახიფათო ქიმიური ნივთიერებების (~30 ტონა) უტილიზაცია, მაღალტოქსიკური სუბსტანციებისა და სამხედრო-მომწამვლელი აირის ლიკვიდაცია, გარდა ამისა, დაიწყო კოპიტნარის ყოფილი სამხედრო აეროდრომის ინსპექტირება. წარმოდგენილია, ასევე სხვა სამომავლო პრიორიტეტები.

### ПРОБЛЕМЫ ВОЕННОЙ ЭКОЛОГИИ И ПУТИ ИХ РЕШЕНИЯ В МАЛЫХ СТРАНАХ

Автандил Долидзе, Темур Ахалаия\*, Давид Супаташвили\*, Ирма Микадзе, Анна Голетиани

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили*  
*\*Научно-Технический Центр «ДЕЛЬТА»*

#### РЕЗЮМЕ

Осуществлены нейтрализация компонентов жидкого ракетного топлива «Меланж» и «Самин» (2001-2002 г.г.); проведена переработка в полезные продукты 170 000 единиц вышедшего из употребления снаряжения, некондиционного напалма (~60 тонн), дегазационного раствора рд-2, иммитационной смеси ив-2 (~10 тонн) и дымообразующих средств (~63 тонн) – 2003-2006 г.г.; а также реабилитация 10 бывших военных баз в регионе Ахалкалаки (2005-2006 г.г.); в 2007 году – сооружение аппарата для выплавления ТНТ из снаряжения, утилизация опасных химикатов (~30 тонн) из хранилищ военно-воздушных сил, ликвидация высокотоксичных субстанций и военно-отравляющего газа. В 2007 году также началось инспектирование бывшего военного аэродрома Копитнари. Представлены также будущие приоритеты.

## БИОПОЛИМЕР ДЛЯ МЕДТЕКСТИЛЯ

Н.О.Паилодзе, Е.П.Буадзе, М.Р.Шарабидзе, Р.И.Бочоришвили

*Кутаисский государственный университет им. Ак. Церетели*

Показана возможность применения биополимерной композиции для изготовления лечебных салфеток. С этой целью носителем лекарственного препарата предложен природный минеральный полимер – бентонит, который был выбран после сравнительного исследования свойств существующих многообразных аналогичных полимерных минералов. С целью получения желаемых свойств лечебных салфеток был подобран мягчитель и методом математического планирования эксперимента предложен рациональный состав биополимерной композиции

Известно, что текстильная промышленность прошла исторически сложный путь развития. Несмотря на достижения, полученные в результате длительных исследований, перед инженерами, химиками и технологами, работающими в области химической технологии текстильных материалов, остро стоят вопросы разработки новых современных технологий.

В последние годы в научной литературе стали появляться статьи о новых технологиях получения текстильных материалов для медицины, хотя они (в том числе перевязочные - марли, бинты, вата и материалы для халатов врачей и пациентов и т.д.) издавна и успешно применяются в медицине. Широкое распространение в последние годы получили различные лечебные салфетки из нетканых материалов, тканей и их пластырные формы, особенно с введением в текстильную основу препаратов, используемых для закрытия ран, порезов и ожогов, а также в онкологии [1].

Текстильные материалы с антимикробами широко используются для изготовления одежды, белья, перевязочных средств, санитарно-гигиенических изделий. Они эффективны в качестве защиты против инфекции [2].

В роли носителя лекарственного препарата или в роли «депо» нами предложен природный биополимер, которым богата Грузия. Это бентониты, а по простому глины, но особенные, имеющие свои ценные, специфические и неповторимые свойства.

С текстильными материалами в медицине все ясно, а вот бентониты? Проведем небольшой экскурс в этом направлении.

Глины издавна применялись для лечения различных заболеваний. В грузинских лечебных книгах феодальной эпохи (XI-XVI века) подробно излагается приготовление сложных лекарственных смесей, в состав которых вводились различные глины. С примесью глины готовились порошки для приема внутрь, аппликации, растворы для полоскания горла. Назначалась глина для лечения различных заболеваний, например, при расстройстве желудочно-кишечного тракта и болезней печени. Применялась глина в качестве стимулятора пищеварения, как кровоостанавливающее средство при кровотечениях из желудка и в других случаях. Известно, что бентониты Асканского месторождения применялись как «земля для мытья головы». Данные древней медицины о лечебном применении глин заслуживают пристального внимания.

Научное исследование лечебного действия грузинских бентонитов началось в 1951 году академиком Иовелом Кутателадзе, эти работы и сейчас проводятся в Институте фармакохимии им. И.Г.Кутателадзе. Можно привести еще много примеров использования глин в медицине. Исходя из выше сказанного можно сделать вывод, что текстильный материал и бентонит, которые по отдельности широко применялись и применяются в медицинской практике, являются интересными и нужными объектами исследований [3].





## Результаты эксперимента и их обсуждение

В нашей работе мы попытались объединить два необходимых в медицине материала – текстиль и бентонит – и применить их, конечно, с необходимыми лекарственными препаратами, для приготовления лечебных салфеток с заданными свойствами.

Условимся с начала же, что слово биополимер, которое мы применяем для бентонита, не совсем точно отражает словарный смысл этого слова, но так как его свойства, в данный момент, аналогичны свойствам и принципам действия биополимера, поэтому мы условно дали такое же название и нашему природному минеральному полимеру.

Приготовленная нами салфетка будет иметь три функциональных слоя, сформированных во время технологического процесса получения этого материала.

Первая текстильная основа. Она представляет собой материал со специально созданной структурой, являющимся носителем второго слоя – полимерного, то есть является «депо» для биополимера и распределенного в нем лекарства. Полимерный слой состоит из природного полимера – бентонита и введенного в него лекарства. Набухая под действием жидкости, выделяемой из раны, или жидкости, используемой для смачивания салфетки, бентонит превращается в гель, который за счет мягкого слоя, располагающегося между текстильной основой и раной, обеспечивает материалу атравматичность и делает перевязки менее болезненными. Гель способствует клеточной миграции из раны, эвакуирует раневые отделения, бактерии. Бентонит обладает противовоспалительным, ранозаживающим действием. Следовательно, основа второго – полимерного слоя салфетки не инертна, а является «пролекарством». Полимерный бентонитовый слой выполняет еще одну функцию – он является «депо» для введенного в него лекарства, т.к. неограниченно набухая, он обеспечивает выход физически иммобилизованного в нем лекарственного препарата из салфетки в рану.

Третий наружный слой салфетки – это лекарство, которое непосредственно располагается на поверхности салфетки и обеспечивает поступление в рану первой, «ударной» дозы лекарства.

В данной работе мы рассматриваем только лишь композицию двух первых слоев.

Как было сказано выше, бентонитов много и их разновидностей главным образом определяются обменными катионами, входящими в минералогический состав этих минералов. Поэтому нашей первой задачей было установить, какой вид бентонитов подходит для наших фармацевтических целей, а также изучить такие их свойства, как гелеобразование, водоотдача и водопоглощение.

Эти свойства необходимы для приготовления фармацевтических суспензий и гелей на основе которых будут изготовлены лекарственные композиции.

На данном этапе исследований мы работали с двумя разновидностями природного полимера – это их  $\text{Na}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  формы. Нами были сняты рентгенограммы (см. рисунок 1) бентонитов в сравнении с каолинитом, который широко применяется в фармацевтике.

На рентгенограммах видно, что натриевые формы обнаруживают уширение рентгеновских рефлексов, кальциевые формы не обнаруживают подобного уширения. Такое более «рыхлое» строение биополимеров  $\text{Na}^+$ -ой формы вызвано сравнительно слабой связью между слоистыми пакетами и наличием «свободного пространства», куда легко могут проникнуть вода и некоторые ионы, чем и объясняются важнейшие свойства бентонитов – их чрезвычайная набухаемость в воде, а также высокая способность к обменной реакции. Доказательством того, что катионы оказывают существенное влияние на пептизирующую способность глинистых минералов, является поведение биополимера в различных органических средах, где неорганические катионы проявляют малую сольватационную способность [4].

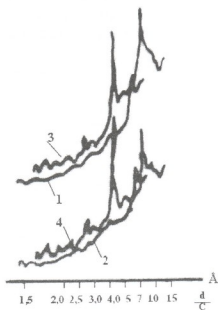


Рис. 1. Рентгенограммы биополимеров:

1.  $\text{Na}^+$ -бентонита, 2.  $\text{Ca}^{2+}$ -бентонита, 3.  $\text{Na}^+$ -каолинита, 4.  $\text{Ca}^{2+}$ -каолинита

В отличие от  $\text{Na}^+$ -частиц,  $\text{Ca}^{2+}$ -формы глинистых минералов окружены тонкими водными оболочками, вследствие чего они сливаются в крупные агрегаты. В водной среде кусочки таких форм почти не изменяются в объеме, разделяясь на отдельные довольно крупные агрегаты и не образуют однородных стабильных суспензий.  $\text{Na}^+$ -форма легко диспергируется и образует однородную массу имеющую тиксотропные свойства (см. рисунок 2).

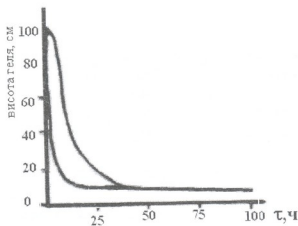


Рис. 2. Кинетика гелеобразования  $\text{Na}^+$  (1) и  $\text{Ca}^{2+}$  (2) форм бентонита

Таким образом, полученные нами результаты подтверждают, что глинистые частицы, несущие на своей поверхности обменные катионы, представляют собой соединения, способные к диссоциации, в результате которой глинистая частица превращается в сложный анион, окруженный диффузным слоем. Так как обменные катионы не входят в алюмосиликатное ядро бентонита, связь их с кристаллом слабее, чем у остальных ионов. Кроме того, в водной среде происходит еще и гидратация этих ионов, которая значительно ослабляет их связь с поверхностью частиц. Наиболее мощный диффузный

სлой образуют одновалентные, менее мощный – двухвалентные ионы. Чем выше валентность ионов диффузного слоя, тем сильнее электростатическое притяжение их к поверхности частиц, тем менее гидрофильны частицы, сильнее сжат диффузный слой и меньше его мощность.

Молекулы воды, поляризуясь, группируются вокруг глинистых частиц. Ионы в водной среде также, в той или иной степени, гидратированы и удерживаются поверхностью глинистых частиц, расположенных в диффузном слое. Поэтому на глинистой частице сорбируется вода, привлекаемая и удерживаемая у ее поверхности как непосредственно, благодаря ее отрицательному заряду и взаимодействию молекулярных сил, так и посредством катионов диффузного слоя.

Итак, свойства глин определяются их минеральным составом и активным физико-химическим взаимодействием с водой. Глинистые частицы в водной среде способны притягивать и прочно удерживать вокруг себя водную гидратную оболочку. Именно эта способность определяет характер взаимоотношения между глиной и водой, а также физико-механические свойства глинистых водных дисперсий [5]. Следовательно, гелеобразование и водоотдача – факторы, определяющие тип глинистого минерала и его катионную форму.

Вопрос исследования этих свойств нами был подробно изучен и представлен в работе [4]. В результате исследований в роли биополимера нами была выбрана  $Na^+$ -форма бентонита, характеризующаяся высоким гелеобразованием и водоотдачей.

После подбора конкретной формы бентонита необходимо было подобрать нужную концентрацию, которая обеспечила бы хорошие потребительские и санитарно-гигиенические свойства текстильного материала: драпируемость, капиллярность, жесткость. Предварительные исследования показали, что применяя только бентониты, желаемые свойства получить было трудно, так как ткань после пропитки становилась жесткой, не принимала необходимых форм. Поэтому встал вопрос о применении смягчителей и подбора их необходимой концентрации. С этой целью нами был применен метод математического моделирования эксперимента, в частности метод двухфакторного ротационного планирования второго порядка. Значения факторов и уровни их варьирования даны в таблице 1.

Tab. 1. Наименование факторов и уровни их варьирования

Наименование фактора	Уровни варьирования					Интервал варьирования
	-1,414	-1,0	0	+1,0	+1,414	
Концентрация бентонита, %	3,0	5,0	8,0	11,0	13,0	3,0
Концентрация смягчителя, %	0	0,3	0,8	1,3	1,6	0,5

Выходными параметрами были выбраны  $\bar{Y}_1$  – жесткость,  $\bar{Y}_2$  – драпируемость,  $\bar{Y}_3$  – капиллярность.

Данные, полученные после реализации эксперимента, представлены в таблице 2.

После статистической обработки были получены адекватные уравнения регрессии:

$$\bar{Y}_1 = 1,77 + 1,5X_1 + 0,2X_1X_2$$

$$\bar{Y}_2 = 29,6 - 4,57X$$

$$\bar{Y}_3 = 48,4 - 6,9X_1 - 11,6X_2$$

Анализ полученных уравнений дал возможность определить влияние на указанные показатели состава биополимера и подобрать рациональный его состав, который даст возможность получить медицинские салфетки с необходимыми свойствами.

Как было уже указано, важным свойством медтекстиля является его жесткость. Поэтому биополимерная композиция (бентонит и смягчитель) должна обеспечить

минимальную жесткость ткани. С помощью полученных уравнений регрессии были построены поверхности откликов жесткости (см. рисунок 3).

Таб. 2. Матрица планирования и показатели экспериментальных данных

	Факторы		$\bar{Y}_1$	$\bar{Y}_2$	$\bar{Y}_3$
	$X_1$	$X_2$			
1	+	+	2,0	28,0	30
2	+	-	1,5	34,7	51
3	-	+	1,2	31,0	38
4	-	-	1,54	38,0	65
5	+1,414	0	2,13	18,0	41
6	-1,414	0	1,6	39,0	64
7	0	+1,414	1,6	30,0	54
8	0	-1,414	1,78	21,5	85
9	0	0	2,0	28,0	56
10	0	0	2,0	31,0	45
11	0	0	1,8	33,0	42
12	0	0	1,6	32,0	40
13	0	0	1,7	28,0	68

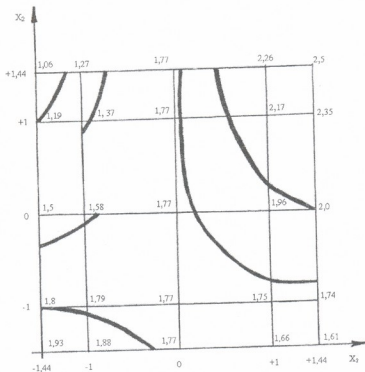


Рис. 3. Поверхности откликов жесткости

Из рисунка 3 видно, что при 3-5%-ой концентрации бентонита увеличение концентрации смягчителей вызывает уменьшение жесткости, и салфетка становится мягкой. Жесткость салфетки растет с увеличением концентрации бентонита. Этот показатель у необработанной ткани равен 1,8 мкН·см<sup>2</sup>. За рациональный состав биополимерной композиции можно выбрать такое соотношение компонентов, когда

жесткость меньше  $1,8 \text{ мкН}\cdot\text{см}^2$ . Такими участками являются центр эксперимента и малые концентрации бентонитов при добавке мягчителя в концентрации 0,8-1,6%.

При изучении такого важного показателя, как драпируемость, нами были построены поверхности откликов драпируемости (см. рисунок 4).

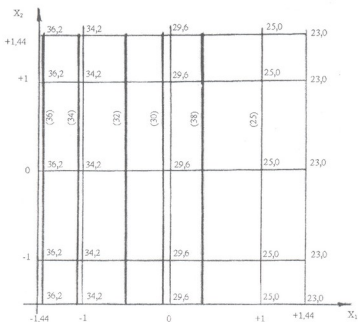


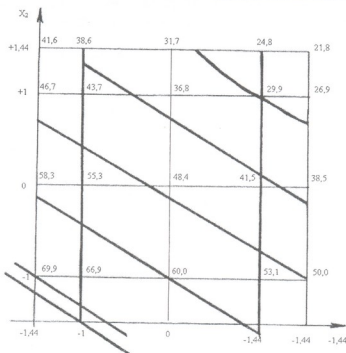
Рис. 4. Поверхности откликов драпируемости

Из рисунка 4 видно, что кривые представляют параллельные линии к вертикальной оси. Это означает, что драпируемость не зависит от количества мягчителя в композиции, она зависит от количества бентонита – чем меньше бентонита, тем выше драпируемость текстиля, то есть тем лучше салфетка ляжет на больное место и примет его форму. Примечательно, что драпируемость необработанной ткани равна 28%. Такая величина драпируемости, и даже выше, имеется у салфеток, обработанных композицией, содержащей 3-8% бентонита. Значит, для хорошего контакта с телом больного, а также, принимая во внимание жесткость, можно сказать, что лучший результат получен в центре эксперимента (8% бентонита и 0,8% мягчителя).

Следует отметить еще одно важное свойство, необходимое для медтекстиля, а именно – гигроскопичность, которая оказывает большое влияние на гигиенические свойства.

За показатели гигроскопичности приняты: влажность, водопоглащаемость, капиллярность. Мы изучили капиллярные свойства салфеток, обработанных в биополимерной композиции разного состава. И в этом случае, применяя уравнения регрессии, был построен график (см. рисунок 5).

Из рисунка 5 видно, что капиллярность уменьшается с увеличением концентрации бентонита и мягчителя. С одной стороны это вызвано тем, что при увеличении концентрации бентонита поры текстильного материала постепенно заполняются им и молекулам воды затруднительно попасть внутрь пор. В это же время, с другой стороны мягчитель, обладая гидрофобными свойствами, естественно передает их и текстильному материалу. Примечательно, что салфетки, обработанные в биополимерной композиции разного состава, имели капиллярность 22-75 мм, что существенно ниже по сравнению с необработанными образцами (168 мм). Однако, учитывая комплекс свойств, можно подобрать нужный состав, обеспечивающий наилучшие свойства медицинских салфеток.



რის. 5. Поверхности откликов капиллярности

### Заклучение

Итак, на данном этапе работы нами изучены такие необходимые для медицинского текстиля свойства как жесткость, драпируемость и капиллярность. В эксперименте использовалась салфетка, пропитанная лишь композицией бентонит – мягчитель (без лекарственного препарата), которая будет основой для введения необходимого лекарства.

С этой целью нами был применен метод математического моделирования эксперимента, в частности, метод двухфакторного рототабельного планирования второго порядка, и установлен оптимальный состав композиции биополимер – мягчитель; в частности, за рациональный состав композиции можно принять соотношения центра эксперимента (0,0) и близлежащие две точки (-1,0) и (0,-1), то есть 8% бентонита : 0,8 или 0,3% мягчителя, и 5% бентонита : 0,7% мягчителя.

Данная работа выполнена по проекту, который реализован при содействии Национального Научного Фонда Грузии (грант № GNSF\ST 06\7-061). Высказанные в данной работе мнения принадлежат авторам и, возможно, не отражают взгляды Национального Научного Фонда Грузии.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Олтаржевская Н.* Новые текстильные материалы для онкологии. Текстильная химия, 2002, №2.
2. *Макарева Н. и др.* Текстиль против микробов. Текстильная промышленность, 2003, №6.
3. *Будзе Е.* Бентониты в текстильной промышленности. Изд-во «Кутаисский издательский центр», 2005.

4. *Паилодзе Н., Буадзе Е., Шарабидзе М.* Исследование способности гелеобразования глинистых минералов. Труды Кутаисского научного центра Академии наук Грузии, 2005, т. XIV.
5. *Мерабшвили М.* Бентонитовые глины. Тбилиси: КИМС, 1979.

### ბიოპოლიმერი სამედიცინო ტექსტილისათვის

ნატო პაილოძე, ელიზავეტა ბუაძე, მაია შარაბიძე, რუსუდან ბოჭორიშვილი

*ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

#### რეზიუმე

შესწავლილია ნატურალური მინერალური პოლიმერების გამოყენების შესაძლებლობა ბიოპოლიმერულ კომპოზიციებში სამედიცინო საფენების წარმოებისათვის. პირველ სტადიაზე განხილულია ნატურალური პოლიმერული მასალების შერჩევის პროცესი. შესწავლილია აღნიშნული გელწარმოქმნისა და წყალშთანქმის მახასიათებლები. ექსპერიმენტის მათემატიკური დაგეგმარების მეთოდის გამოყენებით შერჩეულია საუკეთესო ბიოპოლიმერები. განხილულია საფეიქრო მასალების ისეთი მახასიათებლები როგორცაა სიხისტე, დრაპირების უნარი და კაპილარობა.

### BIOPOLYMER FOR MEDICAL TEXTILE

Nato Pailodze, Elizaveta Buadze, Maia Sharabidze, Rusudan Bochorishvili

*The Akaki Tsereteli Kutaisi State University*

#### SUMMARY

Possibility of applying natural mineral polymer in the process of development of biopolymer composition in order to manufacture medical diaper from textile materials have been studied. The first stage was dedicated to the selection of the natural polymer material. Gel-forming and water yield characteristics of material has been studied. Selection of best biopolymer was carried out by means of the mathematical modelling, taking into consideration such characteristics of textile material as toughness, draping property, and capillarity.

## ВЛИЯНИЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ НА СВОЙСТВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ЭМАЛЕЙ

И.Г.Бердзенишвили, В.В.Ерохин

*Грузинский технический университет*

*ОАО «Полтавский завод химического машиностроения»*

Современная химическая промышленность широко использует различные агрессивные среды: кислоты, щелочи, соли различных концентраций, органические соединения, газовые среды. Эти среды в процессе производства необходимо хранить, транспортировать, подвергать воздействию температур и давления. Химические реакции синтеза происходят с выделением тепла, выделением побочных продуктов, часто не менее агрессивных, чем исходные. Действие агрессивных сред, особенно при повышенных температурах и давлениях, приводит к значительной коррозии эмалированного химического оборудования. К причинам преждевременного выхода из строя оборудования относят и недостаточный уровень термомеханических свойств эмалевых покрытий.

В связи с этим у нас и за рубежом совершенствование химикоаппаратурных эмалей в последнее время ведется путем повышения их коррозионной устойчивости и термомеханических характеристик [1-5].

Цель настоящей работы – получение защитного стеклоэмалевого покрытия, выдерживающего более высокие температуры и механические нагрузки.

Обобщая результаты анализа составов и свойств ранее разработанных антикоррозионных покрытий, наиболее перспективными для защиты рабочей поверхности стального химического оборудования от воздействия разрушающих факторов при высоких температурах, представляется синтезируемая с использованием техногенного сырья марганецсодержащая циркониевосиликатная покровная эмаль МЭС-2-1 [6, 7]. Химический состав данной эмали следующий, мас. %:  $\text{SiO}_2$  – 59,2%,  $\text{ZrO}_2$  – 6,6;  $\text{TiO}_2$  – 0,1;  $\text{V}_2\text{O}_5$  – 3,5;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 2,0;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – 1,3;  $\text{MnO}$  – 6,0;  $\text{CaO}$  – 3,7;  $\text{MgO}$  – 0,4;  $\text{Na}_2\text{O}$  – 14,8;  $\text{K}_2\text{O}$  – 0,4;  $\text{Li}_2\text{O}$  – 2,0. Кислотощелочестойкость эмали МЭС-2-1 соответствует ISO стандартам, зеркальная гладкость поверхности обуславливает довольно низкий коэффициент трения и отсутствие адгезии высоковязких полимерных веществ и твердых выделений, термостойкость покрытия невысока – 200-220°C, а сопротивление удару – 4-5 Дж. Интервал обжига эмали составляет 760-860°C.

Одним из путей повышения эксплуатационных параметров ресурсных эмалевых покрытий является введение огнеупорных кристаллических наполнителей в стекловидную эмаль-матрицу [1-3, 8], т.е. сочетание свойств многокомпонентных силикатных стекол с тугоплавкими или химически стойкими добавками.

В качестве целевых добавок в настоящей работе было решено использовать природные минералы –  $\alpha$ -кварц и циркон. Основными критериями при выборе данных веществ являлись их дешевизна, широкий диапазон использования, а самое главное – коррозионная стойкость и резкое отличие тепловых и упругих свойств от матричной эмали.

При составлении композиций учитывалось, что покрытия, формируемые при температурах до 900°C, характеризуются высоким содержанием стекловидной фазы [1, 2, 5]. Вследствие этого состав композиции  $(100 - x)$  фритта +  $x$  наполнитель варьировался в следующих концентрационных пределах  $x = 10, 15, 20, 25, 30$  мас. %.





Синтез композиционных покрытий проведен по шликерно-обжиговой технологии на образцах из стали 08кп размером  $75 \times 50 \times 10$  мм, покрытых производственным грунтом 3132. К фритте покровной эмали на помол одновременно добавлялись тонкодисперсные порошки силиката циркония и  $\alpha$ -кварца, каждый в количестве от 5 до 15 мас.% с интервалом 5%. Целесообразность комбинированного введения огнеупорных добавок следует из [1, 2, 5, 8].

Формирование покрытий проведено в атмосфере воздуха при температуре до  $900^\circ\text{C}$  по режиму 2С/2F (2 слоя / 2 обжига). В процессе эмалирования визуально оценивали технологические свойства, интервал и оптимальную температуру обжига. Эти определения были необходимы для оценки возможности обжига композиционных эмалей без опасности деформации аппаратуры при этом, а также пережega или недожega эмалевого слоя в связи с реально существующим перепадом температуры в обжигowych печах.

Анализ результатов эксперимента позволил установить, что диоксид кремния и цирконий концентрат мельничных добавок в количестве 10-25 мас.% повышают оптимальную температуру оплавления покрытия на  $20-50^\circ\text{C}$ . Добавки более 25 мас.% увеличивают температуру обжига до  $900^\circ\text{C}$ .

При введении данных наполнителей наблюдается и рост вязкости расплава. Вязкость – наиболее характерное свойство эмали, оказывающее влияние на процесс формирования покрытия из расплава, возрастала пропорционально количеству введенного наполнителя и колебалась в пределах  $2200-6900$  н-сек/м<sup>2</sup>. Концентрационная зависимость вязкости, как правило, коррелирует с концентрационной зависимостью плавкости. Эта четкая зависимость соблюдается и в данном конкретном случае. Интервал плавкости, также как и соответствующий ему интервал вязкости, при введении  $\text{ZrSiO}_4$  и  $\text{SiO}_2$  несколько сужался и сдвигался в область более высоких температур.

Для дальнейших исследований были приняты только те составы, которые обеспечивали качественное покрытие в интервале температур, не превышающем  $850-860^\circ\text{C}$ . Данные составы содержали до 25 мас. % целевых добавок.

Качество покрытий оценивалось как путем визуального осмотра, так и методом оценки прочностных свойств и термостойкости с одновременным контролем сплошности покрытия.

Наблюдения показали, что композиции с суммарным содержанием циркона и  $\alpha$ -кварца в количестве 10, 15, 20 и 25 мас.% на грунте 3132 дают сплошные, ровные и плотные покрытия без дефектов.

Комбинированное введение кристаллических фаз до 25 мас% в химически стойкую стекловидную матрицу МЭС-2-1 положительно влияет также на химическую устойчивость и термомеханические параметры композиций. Термостойкость покрытий повысилась до  $300-320^\circ\text{C}$ , с сопротивлением удару на 3 Дж, по сравнению с показателями свойств исходной эмали. Композиции с низким содержанием наполнителей ( $x=10, 15$  мас.%) не эффективны.

Оценку коррозионной устойчивости проводили на основании потерь массы взаимодействующей поверхности образцов с реагентом. Циклические испытания при температурах до  $250^\circ\text{C}$  в кислых, до  $130^\circ\text{C}$  в щелочных и до  $150^\circ\text{C}$  в нейтральных средах констатируют резкое снижение скорости разрушения защитных покрытий в кислых и нейтральных средах. Щелочеустойчивость покрытий при этом практически не менялась.

В результате проведенных исследований отобраны 3 лучших вида композиции с оптимальным содержанием  $\alpha$  – кварца и циркона, отличающиеся повышенной устойчивостью к воздействию агрессивных сред с водородным показателем  $\text{pH}=2-12$ , сопротивлению истиранию, тепловому и механическому удару (см. таблицу 1). Соотношение фритта/наполнитель в данных составах колеблется в пределах 3-4.

Tab. 1. Составы и свойства разработанных композиций

Марка эмали	Состав смеси, мас. %			Температура обжига, °С	Термостойкость, °С	Прочность на удар, Дж
	фритта	α-кварц	циркон			
МЭС-2-1	100	-	-	800	220	5
МЭС-2-1-1	75	10	15	860	320	8,1
МЭС-2-1-2	75	15	10	850	310	8,1
МЭС-2-1-3	80	10	10	850	300	8,0

Представленные экспериментальные результаты позволили установить, что из числа исследованных опытных составов наилучшим оказалось покрытие МЭС-2-1-1.

Эмаль МЭС-2-1-1 прошла промышленное опробование в условиях полтавского завода химического машиностроения. На заводе «Полтавхиммаш», который на сегодняшний день остается монополистом на всей территории СНГ по выпуску крупногабаритного разнопрофильного химического оборудования, с эмалью МЭС-2-1-1 изготовлены опытные образцы эмалированных емкостей вместимостью 25 м<sup>3</sup>, испытанные в условиях эксплуатации.

Сравнительный анализ со стеклокерамиками ведущих зарубежных фирм – «Lampart» Венгрия, «Tuscon» Италия, «Shinko-Pfaunder Company LTD» Япония, «НИИЭмальхиммаш» Украина, сохраняющими приоритеты универсальных покрытий на мировом рынке емкостного оборудования, свидетельствует о высокой конкурентоспособности разработанного защитного покрытия МЭС-2-1-1 (см. таблицу 2).

Tab. 2. Максимально допустимые температуры эксплуатации стеклокерамических покрытий ведущих зарубежных фирм и разработанного покрытия

Марка покрытия, страна	Щелочные среды		Кислые среды		Нейтральная среда
	4% NaOH	0,4% NaOH	20% HCl	80% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
S-99 Венгрия	50	100	135	240	-
778 Италия	52	100	135	200	130
3300 Япония	50	100	130	230	135
УЭС-200 Украина	80	110	115	230	150
МЭС-2-1-1 Грузия	70	100	120	230	130

Данные взяты из рекламных проспектов [4, 9, 10].

Исходя из экспериментально определенных величин потерь массы покрытия при температуре кипения реагентов (соответственно 0,06 и 0,23 мг/см<sup>2</sup> в кислой и щелочной средах), рассчитана скорость коррозии МЭС-2-1-1, т.е. глубина разрушения в единицу времени при условии фронтального протекания процесса. Расчет кинетической характеристики коррозии покрытия произведен по формуле [10]:

$$v_k = \frac{\Delta m \cdot 8,76}{S \cdot d \cdot \tau}$$

где  $v_k$  – скорость коррозии, мм/год;

$\Delta m$  – потеря массы покрытия за время испытания, мг;

$S$  – площадь взаимодействия покрытия с реагентом,  $\text{см}^2$ ;

$d$  – плотность покрытия,  $\text{г/см}^3$ ;

$\tau$  – продолжительность испытания, час.

Скорость коррозии в 20% растворе HCl составила 0,05 мм/год, а в 4% растворе NaOH – 0,18 мм/год, т.е. во всех испытанных растворах химическая стойкость композиционной эмали МЭС-2-1-1 соответствует стандартам ISO 2743 и ISO 2745. Коррозионные потери в органических кислотах значительно ниже, чем в минеральных. Водостойкость эмали согласно ISO 2744 составляет 0,004 мм/год.

На основании результатов технологического опробования в условиях завода «Полтавхиммаш» защитное покрытие МЭС-2-1-1 рекомендовано к серийному внедрению в производство эмалированного оборудования больших объемов для химической и нефтехимической промышленности.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Брагина Л.Л., Зубехин А.П. (редакторы) Технология эмалей и защитных покрытий. Харьков: НТУ «ХПИ», 2003, 484 с.
2. Вензель Л.И., Кудрявцева Г.А., Руденко Л.В. Создание стеклокерамических покрытий с повышенными эксплуатационными характеристиками. Тезисы Всесоюзного научно-технического совещания «Защита металлов антикоррозионными эмалевыми покрытиями». Днепропетровск, 1980, с. 66-68.
3. Xiangchong Zhong, Hailei Zhao. High-temperature properties of refractory composites. Amer. Ceram. Soc. Bull. 1999, v. 78, p. 98-101.
4. News and Progress in the "Glass-Lining" World. Italian technology icp, March 2004, p. 36-45.
5. Еськов А.С. Эмалевые покрытия для химического оборудования. В кн.: «Оборудование с применением неметаллических материалов». Москва, 1979, с. 3-21.
6. ბერძენიშვილი ი. მინანქარი. საქართველოს პატენტის № 1429. 1998, 07.30 № 9.
7. ბერძენიშვილი ი.გ. Антиадгезионные защитные стекломалевые покрытия. Труды ГТУ № 4 (458), Тбилиси, 2005, с. 39-42.
8. Ржевская Т.Л., Ходский Л.Г. Исследование условий формирования композиционных покрытий. Стекло, ситаллы и силикаты, 1984, вып. 13, с. 121-124.
9. Glassemal Univer S-99.- Hungary: Lampart, 2005, 38 с.
10. Состояние и перспективы развития эмалированного оборудования, его производство и эксплуатация. НИИЭмальхиммаш. Цинтихимнефтемаш. Москва, 1987, 158 с.

კრისტალური შემაგსებლის გავლენა კომპოზიტურ მინანქრების თვისებებზე

ირინე ბერძენიშვილი, ვლადიმერ ეროჩინი

#### რეზიუმე

შესწავლილია  $\alpha$ -კვარცის და ცირკონის გავლენა დამცავი საფარების საექსპლუატაციო თვისებებზე. დადგენილია, რომ კომპოზიტური მინანქრების კოროზიული მდგრადობის და თერმომექანიკური მახასიათებლების ზრდა შესაძლებელია ქიმიურად მდგრადი მინისებრი მატრიცისთვის შემავსებლის მცირე რაოდენობის (20-25 მას. %) დამატებით.

#### INFLUENCE OF CRYSTAL FILLERS ON PROPERTIES OF COMPOSITE ENAMELS

Irine Berdenishvili, Vladimer Erochin

#### SUMMARY

The influence of  $\alpha$ -quartz and zircon on the field-performance data of protective coatings is studied. It is estimated, that increase of corosive resistance and thermomechanical properties is possible in case of addition of a few number of fillers (20-25 mas. %) to the chemical stable glass matrix.

**УСТАНОВЛЕНИЕ ВРЕМЕНИ СОХРАНЕНИЯ ЭФФЕКТА И ВОЗМОЖНОСТИ ВОССТАНОВЛЕНИЯ АНОМАЛИИ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РАСТВОРАМИ ПАВ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ КЛЕЕВ**

З.В.Копадзе, М.М.Шаламберидзе, Н.З.Ломтадзе

*Кутаисский государственный университет им. Ак. Церетели*

В настоящее время наибольшее распространение в производстве обуви для основных операций клеевого крепления низа получили полихлоропреновые клеи, которые представляют собой растворы полихлоропреновых каучуков в органических растворителях с добавками, регулируемыми их свойства [1].

Полихлоропреновые клеи-растворы имеют относительно низкую концентрацию (от 18 до 25%), то есть содержат большое количество растворителя. Повышение концентрации сопровождается опережающим ростом вязкости, затрудняющей нанесение клея на поверхность склеиваемых материалов.

В процессе изучения возможности повышения концентрации полихлоропреновых клеев [2], сохранения реологических свойств путем добавки водного раствора поверхностно-активного вещества, обнаружена аномалия, заключающаяся в том, что небольшие количества водных растворов ( $10^{-1}-10^{-2}$  г/г полимера) поверхностно-активных веществ (порядка  $10^{-3}-10^{-4}$  г/г полимера) резко снижают вязкость концентрированных полихлоропреновых клеев (см. таблицу 1).

Таб. 1. Снижение вязкости растворов полихлоропреновых клеев

№	Наименование клея на базе полихлоропренов	Первоначальная вязкость, Па·с	Вязкость после добавления водных растворов ПАВ (массовых частей на 100 массовых частей клея), Па·с				
			1	1,5	2	3	5
1	Наирит НТ	0,48	0,40	0,36	0,38	0,51	0,58
2	Наирит НТ-Н	0,44	0,36	0,31	0,37	0,47	0,54
3	Наирит ДКТ-80	0,45	0,37	0,33	0,36	0,46	0,52

Таким образом, эта аномалия общая для растворов всех полимеров в органических растворителях, различия отражаются лишь на количественной стороне аномалии: получается разная глубина уменьшения аномальной вязкости.

Как известно, все обувные клеи, из производственных соображений, могут подвергаться длительному хранению, поэтому нами исследован эффект стабильности аномальной вязкости во времени. Способность клея сохранять свои свойства при хранении определяли путем периодического измерения вязкости клея и испытания склеек обувных материалов в ходе хранения клея на прочность склеивания.

В работе ставился вопрос о применении высококонцентрированных полихлоропреновых клеев с пониженной вязкостью в обувной промышленности, поэтому был изучен тот интервал времени, в котором вышеуказанный клей после "легирования" сохраняет вязкость ниже вязкости 25%-ного клея.

Данные, полученные в результате исследования, приведены в таблице 2.

Tab. 2. Стабильность модифицированного полихлоропренового клея

№	Показатель	Срок хранения, сутки			
		1	2	3	4
1	Вязкость, Па.С.	0,35	0,38	0,40	0,41
2	Прочность склеивания, КН/м	5,8	5,8	5,8	5,6
3	Относительное возрастание вязкости, %	13	22	29	32
4	Относительное падение прочности, %	0	0	0	3,0

Анализ полученных результатов показывает, что модифицированный высококонцентрированный клей на протяжении четырех суток может быть использован без особых осложнений. Прочность склеивания клеем практически не изменяется (см. рисунок 1).

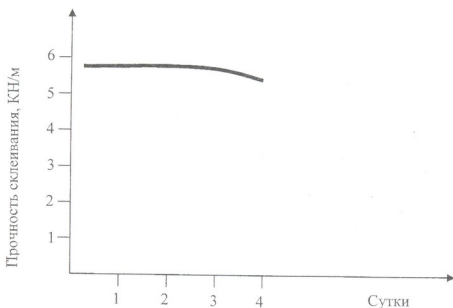


Рис. 1. Стабильность модифицированного полихлоропренового клея

Во второй части эксперимента был изучен вопрос о восстановлении аномалии, для чего по истечении 4 суток в модифицированный высококонцентрированный клей снова были добавлены водные растворы поверхностно-активного вещества в разных количествах. После эксперимента было установлено, что при добавлении 1,0 массовой части водного раствора поверхностно-активного вещества (анионного типа сульфонол НП-1) на 100 массовых частей клея получается неполное восстановление аномальной вязкости в размере 10-12% от первоначального.

## ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Технология производства обуви. Часть VII Рецептура клеев, отделочных и вспомогательных материалов. Методы их приготовления и применения. Москва: ЦНИИТЭИЛегпром, 1978, 89 с.
2. *Копадзе З.* Современные склеивания обувных материалов модифицированным полихлоропреновым клеем. Автореферат диссерт. канд. тех. наук, 1988, 28 с.



**ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების წყალსუნარებით მოდიფიცირებული პოლიქლოროპრენის წებოს ანომალური სიბლანტის ეფექტის შენარჩუნების დროისა და მისი აღდგენის შესაძლებლობების დადგენა**

ზურაბ კოპაძე, მერაბ შალამბერიძე, ნატალია ლომთაძე  
*ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

**რეზიუმე**

დადგენილია, რომ მოდიფიცირებული მაღალკონცენტრირებული პოლიქლოროპრენის წებო ოთხი დღე-ღამის განმავლობაში შეიძლება იქნას გამოყენებული ფეხსაცმლის ძირითადი შეწებების ოპერაციისათვის, ამასთან შეწებების სიმტკიცე ამ დროის განმავლობაში პრაქტიკულად არ იცვლება. აგრეთვე დამტკიცებულია, რომ წებოებზე ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების განმეორებითი დამატების შემდეგ (1,0 მასური ნაწილი ყოველ 100 მასურ ნაწილ წებოზე) შესაძლებელია ანომალური სიბლანტის არასრული აღდგენა.

**ESTABLISHMENT OF ANOMALY VISCOSITY EFFECT TIME HOLDING AND POSSIBILITIES OF ITS RECOVERY DURING APPLICATION OF POLYCHLOROPRENE GLUE, MODIFIED BY SURFACTANT SOLUTIONS**

Zurab Kopadze, Merab Shalamberidze, Natalia Lomtadze  
*The Akaki Tsereteli Kutaisi State University*

**SUMMARY**

According to the research work there was found out that modified high-concentrated polychloroprene glue can be used as one for primary operation of pasting up the boots over four days. During this period the firmness of the glue is unchanged. There was determined that if the surfacants will be added to the glue repeatedly (1,0 mass portion to each 100 mass portion of glue) partial reduction of anomaly viscosity is available.

მოდიფიცირებული პოლიქლოროპრენის წებოებისაგან დამზადებული ნაკერების სითბოსადმი და წყლისადმი მდგრადობის ამაღლების შესაძლებლობანი სამხედრო დანიშნულების ფხვსაცემელო

ზურაბ კოპაძე, მერაბ შალამბერიძე, ნატალია ლომთაძე  
ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

სამხედრო დანიშნულების ფხვსაცემელი მიეკუთვნება სპეციალურ ჯგუფს, რომელსაც, გამოდინარე თავისი სპეციფიკური მძიმე საექსპლუატაციო პირობების გამო წაყენება განსაკუთრებული მოთხოვნები [1]. თანახმად ამ მოთხოვნებისა, სამხედრო ფხვსაცემელი უნდა ხასიათდებოდეს მაღალი საექსპლუატაციო მაჩვენებლებით. საქართველოს კლიმატური პირობებიდან გამომდინარე, სამხედრო დანიშნულების ფხვსაცემლის ექსპლუატაცია ხდება მაღალი ტენისა და ტემპერატურის, ასევე მზის აქტიური ზემოქმედების პირობებში, რაც თავისთავად ცხადია უარყოფით გავლენას ახდენს საძირე და საზედაპირე მასალებზე და აგრეთვე მათი შეერთების სიმტკიცეზე.

გამოკვლევების საფუძველზე დადგენილი იქნა, რომ საფხვსაცემლე მასალების შეერთების მაღალ სიმტკიცეს განაპირობებს მოდიფიცირებული პოლიქლოროპრენის წებოების გამოყენება, სადაც ამოდიფიცირებულ ნივთიერებად გამოიყენება ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების განზავებული წყალხსნარები [2]. იმის გამო, რომ მოდიფიცირებული პოლიქლოროპრენის წებოს გამოყენება მაღალი ადჰეზიური მაჩვენებლების გამო შესაძლებელია სამხედრო დანიშნულების ფხვსაცემელში, მიზანშეწონილია მისგან დამზადებული წებოს ნაკერები გამოცდილი იქნას სითბოსადმი მდგრადობის თვალსაზრისით.

სითბოსადმი მდგრადობის პარამეტრის დასადგენად კვლევები ჩატარებულ იქნა საფხვსაცემლე ტრადიციული მასალებისათვის, კერძოდ შერჩეული იქნა საზედაპირე ტყავი იუფტა და რეზინა „კოჟვალონი“. წებოს ნაკერები დამზადებული იქნა 35% პოლიქლოროპრენის წებოს გამოყენებით, რომელსაც მოდიფიცირება ჩაუტარდა 1% ზედაპირულ-აქტიური ნივთიერების სულფანოლის წყალხსნარით (ყოველ 100 მასურ ნაწილ წებოზე დამატებული იქნა 1,5 მასური ნაწილი ზედაპირულ-აქტიური ნივთიერების 1%-იანი წყალხსნარით). ამ გზით მიღებული წებოს ნაკერების სითბოსადმი მდგრადობის მაჩვენებლის დადგენისათვის, ნიმუშები მოთავსებული იქნა თერმოსტატში 1 საათის განმავლობაში 50°C ტემპერატურის პირობებში. ნიმუშები გამოცდილი იქნა განშრევაზე და დადგინდა სიმტკიცის შემცირების მაჩვენებელი მაღალი ტემპერატურის მოქმედების გავლენის შესწავლის მიზნით.

ცხრილში 1 მოცემულია სიმტკიცის მაჩვენებლები საკონტროლოდ აღებული 25% პოლიქლოროპრენისა და 35% მოდიფიცირებული პოლიქლოროპრენის წებოებისათვის.

ცხრილი 1. საკონტროლო და მოდიფიცირებული პოლიქლოროპრენის წებოების სიმტკიცის მაჩვენებლები

№	წებოს ნაკერების წინააღმდეგობის უნარი განშრევაზე კნ/მ	მოდიფიცირებული პოლიქლოროპრენის წებო	ტიპური პოლიქლოროპრენის წებო
1	შეწებებიდან I დღე-ღამის შემდეგ	5,6	3,8
2	თერმოსტატში 1 სთ. დაყოვნების შემდეგ 50°C ტემპერატურაზე	4,9	3,4
3	სიმტკიცის ფარდობითი შემცირების მაჩვენებელი, %	10	11

ცხრილში 1 წარმოდგენილი მონაცემების ანალიზის საფუძველზე შეიძლება გაკეთდეს დასკვნა, რომ მოდიფიცირებული პოლიქლოროპრენის წებოს მაჩვენებლები მნიშვნელოვნად აღემატება საკონტოლო ტიპური პოლიქლოროპრენის წებოს ანალოგიურ მაჩვენებლებს მაღალი ტემპერატურის ზემოქმედების პირობებში.

განსაკუთრებით სამხედრო ფეხსაცმელზე და მასში გამოყენებულ ნაკერებზე, ექსპლუატაციის პერიოდში მოქმედებს ატმოსფერული ნალექები, წყალი, ოფლი, ამიტომ მოდიფიცირებული პოლიქლოროპრენის წებოების გამოყენებით დამზადებული იქნა წებოს ნაკერები და მათ ჩაუტარდა კვლევები წყლისადმი მდგრადობის მაჩვენებლის დასადგენად მიღებული მეთოდის შესაბამისად [3].

წებოს ნაკერის სიმტკიცის მაჩვენებლების ცვლილებები წარმოდგენილია ცხრილის 2 სახით. როგორც ცხრილიდან 2 ჩანს, ყველაზე მაღალი მაჩვენებელი წყლისადმი მდგრადობაზე გააჩნიათ წებოს ნაკერებს, რომლებიც დამზადებულია მოდიფიცირებული პოლიქლოროპრენის წებოთი, რომლის შემადგენლობაში შედის 2,0 მასური ნაწილი ზედაპირულ-აქტიური ნივთიერების – სულფანოლის წყალხსნარი, ყოველ 100 მასურ ნაწილ წებოზე გაანგარიშებით.

ცხრილი 2. წებოს ნაკერზე წყლის ზემოქმედების შემდეგ სიმტკიცის მაჩვენებლების ცვლილებები

№	წინააღმდეგობის უნარი წებოს ნაკერების განშრევებაზე, კნ/მ	ზედაპირულ-აქტიური ნივთიერებების შემცველობა მასურ ნაწილებში ყოველ 100 წონით ნაწილ წებოზე			
		0	1,5	2	5
1	შეწებებიდან 24 საათის შემდეგ	3,8	5,4	5,6	4,6
2	წყალში 24 საათის დაყოვნების შემდეგ	3,2	4,7	5,0	3,8
3	სიმტკიცის ფარდობითი შემცირება, %	16	13	11	18
4	24 სთ. დასველებიდან გამოშრობის შემდეგ	3,5	4,9	5,2	4,0
5	სიმტკიცის ფარდობითი შემცირება, %	8	10	8	14

ამგვარად, პოლიქლოროპრენის წებოები, რომლებიც მოდიფიცირებულია ზედაპირულ-აქტიური ნივთიერებების განზავებული წყალხსნარებით, წარმატებით შეიძლება იქნას გამოყენებული სამხედრო დანიშნულების ფეხსაცმელში, რაც ხელს შეუწყობს წებოს ნაკერების სიმტკიცის მაჩვენებლების ამაღლებას მაღალი ტემპერატურისა და წყლის ზემოქმედებისადმი.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 19137-89. Обувь из иуoftи для военнослужащих.
- Копадзе З.В., Шанамბერიძე М.М., Ломтаძე Н.З. Возможности повышения прочности клеевых соединений при применении модифицированных полихлоропреновых клеев для обуви военнослужащих. Новые технологии текстильной и легкой промышленности. Специальный выпуск журнала Georgian Engineering News. GFID, июнь 2007.
- Раяцкас В.Л. (редактор). Практикум по технологии изделий из кожи. Москва, 1981, 129 с.



**POSSIBILITY TO INCREASE HEAT AND WATER RESISTANCE OF GLUED COMPOUNDS ON APPLICATION OF MODIFIED, HIGH CONCENTRATED POLYCHLOROPRENE GLUE FOR MILITARY BOOTS**

Zurab Kopadze, Merab Shalamberidze, Natalia Lomtadze  
*The Akaki Tsereteli Kutaisi State University*

**SUMMARY**

According to the research work there was found out the features such as heat and water resistance of boots that were pasted up with modified, high concentrated polychloroprene glue are considerably exceed the similar characteristics of traditional polychloroprene glue. It can be concluded that modified, high concentrated polychloroprene glue successfully can be used in military boots manufacture.

**ВОЗМОЖНОСТИ ПОВЫШЕНИЯ ТЕПЛОСТОЙКОСТИ И ВОДОСТОЙКОСТИ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ПРИМЕНЕНИИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИХЛОРОПРЕНОВЫХ КЛЕЕВ ДЛЯ ВОЕННОЙ ОБУВИ**

З.В.Копадзе, М.М.Шаламберидзе, Н.З.Ломтадзе  
*Кутаисский государственный университет им. Акакия Церетели*

**РЕЗЮМЕ**

На основе проведенных исследований было показано, что обувные материалы, которые склеены модифицированным, высококонцентрированным полихлоропреновым клеем, своими показателями по теплостойкости и водостойкости значительно превышают аналогичные показатели традиционного полихлоропренового клея и можно сделать выводы о том, что модифицированные высококонцентрированные полихлоропреновые клеи успешно можно применять для производства военной обуви.

### ИССЛЕДОВАНИЕ СДВИГА НИТЕЙ В ШВАХ ДЛЯ ТКАНЕЙ ИЗ ВЫСОКОМОДУЛЬНЫХ ВОЛОКОН

М.В.Датуашвили, Н.А.Долидзе, Л.Г.Лурсманашвили, К.А.Чиргадзе, И.И.Угрехелидзе  
Кутаисский государственный университет им. Акакия Церетели (ni.dolidze@mail.ru)

Исходя из уникального сочетания прочности и легкости, в последнее время особенно приоритетным становятся композитные материалы на основе многослойных тканевых оболочек из высокомодульных волокон, элементарным компонентом которых является обыкновенная ткань [1].

В процессе эксплуатации армирующая оболочка берет на себя все основные и второстепенные нагрузки, испытывая сложный комплекс механических воздействий, при этом возникают различные виды деформации: растяжение, сжатие, изгиб, кручение и т.д.

При растяжении тканевых армирующих оболочек в элементарных слоях происходит сдвиг нитей основы и утки относительно друг друга. Процесс сдвига нитей своеобразно протекает в образцах со швом и без него. Из за того, что формовочные способности элементарных слоев оболочки ограничены [2], для достижения требуемой объемной формы конструкции используют дополнительные линии членения и, соответственно, виточные соединения. Так как в условии эксплуатации многослойных композитных материалов сдвиг нитей чаще всего наблюдается в области швов, стало необходимо исследовать характер поведения ниток в процессе растяжения.

Оценки показателей сдвига нитей нитки в шве в основном осуществляют двумя способами: либо определяют величину усилия, вызывающего сдвиг, либо величину сдвига нитей в шве под действием нормированной нагрузки [3].

Объектами исследования были выбраны: стеклоткань т/с 8/3 кто ГОСТ 6-11-216-76; ткань из пряжи кевлар-49 и, для сравнительного анализа, сорочечная Х/Б ткань арт.82167. Образцы изготавливались со стачными швами длиной стежка 4 мм, за оптимальную величину предварительного натяжения принято 50 с.Н [3].

Изменение величины деформации при многократном растяжении были исследованы на приборе FP(I) (Германия). Анализ результатов исследования приведении на рисунке 1.

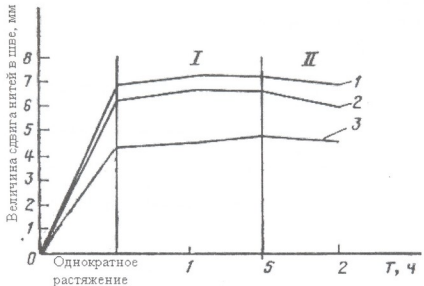


Рис. 1. Изменение величины деформации при многократном растяжении (зона I) и отдыхе (зона II) образцов: 1 – кевлар-49; 2 – стеклоткань; 3 – х/б ткань

Установлено, что сдвиг нитей в шве происходит сразу после включения прибора, что соответствует однократному растяжению, а затем, в течении 5 часов, увеличивается незаметно. После 2 часов отдыха величина сдвига нитей в шве практически соответствует величине сдвига при однократном растяжении.

Величину усилия, вызывающего сдвиг нитей, определяли двумя способами [3]: с помощью специального шаблона и по диаграмме нагрузка – удлинение. Среднеарифметические результаты исследований (исследовано по 5 образцов) приведены в таблице 1.

Tab. 1. Результаты исследований

Испытуемая ткань	Арт	Плотность г/см <sup>2</sup>	Величина усилия (да Н), вызывающая сдвиг нитей в шва на 4 мм, определяемая:	
			при помощи шаблона	по кривой нагрузка – удлинение
Х/б ткань	82167	45	10,6	10,5
Стеклоткань	т/с 8/3 кто	58	9,2	9,0
Кевлар-49	120	61	9,7	9,2

Коэффициент корреляции между двумя методами оценки раздвигаемости нитей в шве составляет 0,95, что свидетельствует о наличии линейной зависимости между обоими методами и возможности их равнозначного применения.

Комплексный анализ результатов исследования показал, что величины параметров сдвига нитей в швах в основном зависят от типа ткани. Несмотря на то, что ткани из высокомолекулярных волокон, по сравнению с х/б тканью, имеют чрезвычайно крутую диаграмму деформирования при растяжении [1], они характеризуются низким сопротивлением на сдвиг нитей в швах. Вышеупомянутое объясняется тем, что высокомолекулярные волокна имеют очень гладкую поверхность и, соответственно, сниженный коэффициент сцепления между собой.

Исходя из вышеизложенного, при прогнозировании эксплуатационных характеристик многослойных тканевых композитов необходимо учитывать низкое сопротивление на сдвиг нитей в швах тканей из высокомолекулярных волокон. Поэтому, при необходимости ниточных соединений этих материалов целесообразно в месте стачного шва использовать швы более сложной конструкции.

#### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Бабаевский П.Г.* Наполнители для полимерных композиционных материалов. Справочник. Москва: «Химия», 1981.
2. *Датуашвили М., Сергеева Н., Дolidze Н.* Способ проектирования деталей из ткани с учетом формовочных свойств материала. Georgian Engineering News, 2007, №2.
3. *Денисенко И.А., Беляева С.А.* Метод определения раздвигаемости нитей в шве. Швейная промышленность, 1987, №4.



**მაღალმოდულური ბოჭკოს შიმცველი ძსოვილების ნაკერებში ძაფების  
წანაცვლების კვლევა**

მერაბ დათუაშვილი, ნინო დოლიძე, ლია ლურსმანაშვილი, ქეთევან ჩირგაძე, ირინე  
უგრეხელიძე

*ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი (ni.dolidze@mail.ru)*

**რეზიუმე**

განხილულია გაჭიმვის პროცესში მაღალმოდულური ბოჭკოებისაგან დამზადებული ქსოვილების ნაკერებში ძაფების წანაცვლების ზეგავლენა მრავალშრიანი არმირებული საფეიქრო კომპოზიციური მასალების ფიზიკურ-მექანიკური და შესაბამისად, საექსპლუატაციო მახასიათებლებზე. კვლევის შედეგებმა აჩვენა, რომ ძაფების წანაცვლება ნაკერებში მიმდინარეობს გამჭიმვი ძალების ერთჯერადი ზემოქმედების საწყის ეტაპზე და შესვენების შემთხვევაში მისი მნიშვნელობა უცვლელია. საფეიქრო კონსტრუქციული გარსების ფიზიკურ-მექანიკური და საექსპლუატაციო მაჩვენებლების გაზრდის თვალსაზრისით, შემუშავდა რეკომენდაცია რთული კონსტრუქციის ნაკერების გამოყენების შესახებ.

**RESEARCH OF STRIKE STRINGS OF HIGH-DESIGNED FIBRES**

Merab Datuashvili, Nino Dolidze, Lia Lursmanashvili, Ketevan Chirgadze, Irina Ugrehelidze

*The Akaki Tsereteli Kutaisi State University (ni.dolidze@mail.ru)*

**SUMMARY**

In the work there is discussed the strike string tightening process while creahing the high-designed fibres on physico-mechanic data of the clothes. The research results showed that the tightning of the string occur while working and it is stopped when we don't work. To regrow the results of the sewing physico-mechanical showings white exploitation we get the recommends to use the difficult constructions in the sewing.

### მეხილეთა საქმეების მართვის დამზადებისათვის გამოყენებული მასალების კვლევა

ქეთევან ჩირვაძე, ნინო დოლიძე, მერაბ დათუაშვილი, ირინე უგრეხელიძე

#### ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

წარმატებული სამეწარმეო საქმიანობის ფუნქციონირების თვალსაზრისით ნებისმიერ განვითარებულ ქვეყანაში მოქმედებს შრომის დაცვის შესაბამისი ნორმები და სტანდარტები, რაც თავის მხრივ, მეცნიერულად დასაბუთებული ტექნიკური და სანიტარულ-ჰიგიენური ნორმების დადგენილი კრიტერიუმების დაცვას გულისხმობს. კომპლექსური კვლევების საფუძველზე შემუშავებული უსაფრთხოების ტექნიკისა და სიცოცხლისათვის აუცილებელ პირობების უზრუნველყოფა, შრომის ნაყოფიერების ამაღლების ერთ-ერთ ძირითადი წინაპრობაა.

პრაქტიკაში არსებული პროფესიული დაავადებების გამოწვევი მიზეზები სხვადასხვაა: ხმაური, მტვერი, გადაჭარბებული სიცხე ან სიციხე, რადიაციული გამოსხივება, ქიმიური რეაქტივების მოქმედება და სხვა.

ზემოხსენებულიდან გამომდინარე, საინტერესოა შესწავლილი იქნას საქართველოში საკმაოდ კარგად განვითარებული სოფლის მეურნეობის დარგში მომუშავე მეხილეთა პროფესიული ჯგუფის საქმიანობა, რომელთაც ხშირი კონტაქტი აქვთ ამ სფეროში გამოყენებულ შხამქიმიკატებთან.

აქედან გამომდინარე, ჩვენი სამუშაოს მიზანს წარმოადგენს მეხილეთაში გამოყენებული შხამქიმიკატების მოქმედებისაგან დამცველი სპეცტანსაცმლის დამზადებისათვის საჭირო მასალების კვლევა.

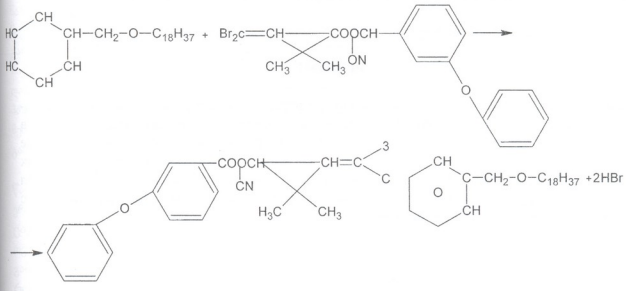
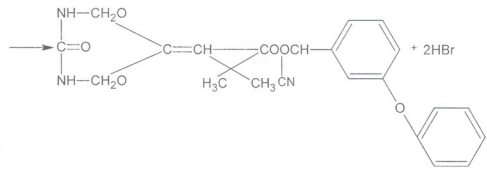
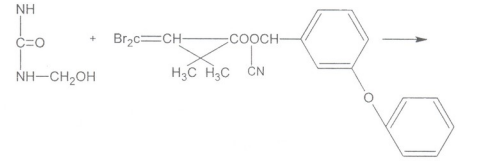
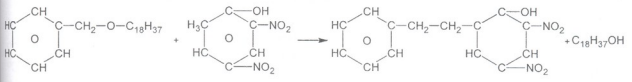
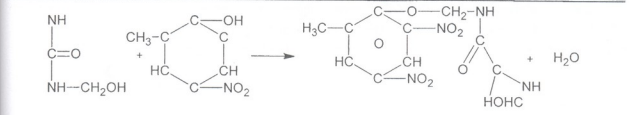
კვლევის ობიექტად არჩეულ იქნა მეხილეთა პროფესიული ჯგუფი, შესწავლილ იქნა მათი ჯანმრთელობის მდგომარეობა მონიტორინგის წესით და გამოიკვთა კანისა და ალერგიული დაავადებები, რაც შეიძლება გამოწვეული იყოს იმ შხამქიმიკატების მოქმედებით, რომლებიც გამოიყენება ამ სფეროში.

იმისათვის, რომ თავიდან იქნას აცილებული ზემოთ აღნიშნული დაავადებები და სხვა არასასურველი გარემოებანი, ასევე დაცული იქნას შრომის ჯანსაღი პირობები, საჭიროა დამუშავდეს მეხილეთა სპეცტანსაცმლი და დადგენილ იქნას ამ ტანსაცმლისათვის საჭირო ქსოვილის ბოჭკოვანი შემადგენლობა.

შესწავლილია ხილის შესწამლად გამოყენებული ყველა ნივთიერების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები. გამოვლინდა, რომ ამ ქიმიკატებიდან ტოქსიკურია დნოკი და დეცისი. შევისწავლეთ ბოჭკოების ხსნადობა შხამქიმიკატებში, მათი შეღწევადობა და გატარება ქსოვილში და ბოჭკოსთან შესაძლო მოქმედების რეაქციები.

ჩატარებული კვლევების საფუძველზე მეხილეთა პროფესიული ჯგუფის სპეცტანსაცმლისათვის არჩეული იქნა ბამბისა და ლავსანის ბოჭკო. შესწავლილი იქნა ამ ბოჭკოების შემცველი ქსოვილების ჰიგიენური თვისებები. გავითვალისწინეთ რა ამასთან ერთად მეხილეთა შრომის პირობები, დავადგინეთ, რომ აღნიშნული პროფესიული ჯგუფის სპეცტანსაცმლის დამუშავებისათვის რეკომენდირებულია ლავსანარევი ბამბის ქსოვილი.

ჩავატარეთ ექსპერიმენტი არჩეულ ქსოვილში შხამქიმიკატის შეღწევადობაზე და გაჟონვაზე ჩვენს მიერ დამზადებულ ხელსაწყოზე, რამაც გვიჩვენა, რომ გარკვეული რაოდენობის სითხე ქსოვილში გადის. შესაძლოა რეაქციები, წარმართოს წარმოდგენილი სახით:



როგორც რეაქციებიდან ჩანს, ქსოვილში გასული ნივთიერება შეიცავს NO<sub>2</sub>-ის ჯგუფს, რომელმაც შეიძლება გამოიწვიოს კანის დაწვა და ალერგია რაც მიუთითებს მათ ტოქსიკურობაზე.

აქედან გამომდინარე, მიზანშეწონილია მეზილეთა პროფესიული ჯვარედინისთვის დამზადდეს შესაბამისი სახისაგან დამცველი პრეპარატებით გააუმჯობესო ქსოვილის სპეცტანსაცმელი, რაც დაიცავს ადამიანის ჯანმრთელობას და უსაფრთხო შრომის პირობებს.

### ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Кокеткин П.П., Чубарова З.С., Афанасева Р.Ф.* Промышленное проектирование специальной одежды. Москва, 1976.
2. *Русинова А.М., Доценко Г.И., Гуровин К.А.* Производственная одежда. Москва, 1979.
3. *Кравцов А.А., Голишин Н.М.* Химические и биологические средство защиты растений. Москва.

### STUDY OF MATERIAL FOR OVERALLS FRUITERER

Ketevan Chirgadze, Nino Dolidze, Merab Datuashvili, Irina Ugrekhelidze

*The Akaki Tsereteli Kutaisi State University*

#### SUMMARY

In work is considered actual questions labour guard and necessary sanitary-hygienic rates for professional activity of fruiterer. Explored pesticides used in fruiterer on toxicity and recommended materials for storing up special clothes. On the basis of analyze material's fibrous composition and their action with pesticides draw out a reference: to store up special clothes for the professional group of fruiterer with cotton by special impregnate.

### ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ СПЕЦОДЕЖДЫ ФРУКТОВОДОВ

К.А. Чиргадзе, Н.А. Долидзе, М.В. Датуашвили, И.И. Угрехелидзе

*Кутаисский государственный университет им. Акакия Церетели*

#### РЕЗЮМЕ

В работе рассматриваются актуальные вопросы охраны труда и необходимые санитарно-гигиенические нормы для профессиональной деятельности фруктоводоов. Используемые в фруктоводстве ядохимикаты исследованы на токсичность, изучены также рекомендуемые для спецодежды материалы. На основе анализа волокнистого состава рекомендуемых материалов при их соприкосании с ядохимикатами, можно сделать вывод о том, что для спецодежды фруктоводоов целесообразно использовать ткань хлопок-лавсан с соответствующей химической пропиткой.

### ირაკლი ედილაშვილი (1935 – 2007)

მოულოდნელად წავიდა ჩვენგან ირაკლი ედილაშვილი, პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის ნავთობის ქიმიის ლაბორატორიის გამგე, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი, საქართველოს ეკოლოგიის აკადემიის აკადემიკოსი.

ბატონი ირაკლი 50 წლის განმავლობაში დიდი ენთუზიაზმით მოღვაწეობდა ქართული მეცნიერების სარბიელზე, ეწეოდა ნაყოფიერ სამეცნიერო, პედაგოგიურ და საზოგადოებრივ საქმიანობას.

1958 წელს, საქართველოს პოლიტექნიკური ინსტიტუტის დამთავრების შემდეგ, ირაკლი ედილაშვილი მუშაობას იწყებს საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის პეტრე მელიქიშვილის სახელობის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტში, ნავთობის ქიმიის ლაბორატორიაში, რომელსაც აკადემიკოსი ლეონიდე მელიქაძე ხელმძღვანელობდა. ამ დღიდან მისი მოღვაწეობა და მეცნიერული წინსვლა დაკავშირებულია ამ ლაბორატორიასთან, ჯერ როგორც ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატის, შემდეგ ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორისა და 1989 წლიდან ლაბორატორიის გამგის.

ირაკლი ედილაშვილის სამეცნიერო მოღვაწეობა დაიწყო ნავთობის ზეთების ფოტოქიმიური ჟანგვის პროცესების შესწავლით. ნახშირწყალბადების რთულ ნარეგებში მან პირველად აჩვენა "სინგლეტური ჟანგბადის" მნიშვნელოვანი როლი ნავთობის ზეთებში მიმდინარე ფოტოქიმიურ ჟანგვით რეაქციებში. წლების მანძილზე ირაკლი ედილაშვილის სამეცნიერო მოღვაწეობის სფერო მნიშვნელოვნად გაფართოვდა – რთული აღნაგობის ნახშირწყალბადების, მათ შორის კონდენსირებული პოლიციკლური არომატული და სხვა ნერთების სტრუქტურის კვლევა თანამედროვე მეთოდების გამოყენებით, მათი ქიმიური გარდაქმნები და მიზანმიმართული სინთეზი. მნიშვნელოვანია ირაკლი ედილაშვილის წვლილი საქართველოს ნავთობების შესწავლაში, მათი რაციონალური გადამუშავების მეცნიერულ დასაბუთებასა და პერსპექტიული მიმართულებების განსაზღვრაში, აგრეთვე ეკოლოგიური პრობლემების – გარემოს ნავთობპროდუქტებით დაბინძურებისაგან დაცვის უზრუნველყოფის მეთოდების შემუშავებაში. იგი არის მრავალრიცხოვანი სამეცნიერო ნაშრომის და გამოგონების ავტორი.

ირაკლი ედილაშვილის სამეცნიერო შედეგების პრაქტიკაში დანერგვის მაგალითს წარმოადგენს ის, რომ მისი ინიციატივით, საქართველოს მეცნიერეთა დაცვის ინსტიტუტთან ერთად შემუშავებული იქნა ახალი პრეპარატი, რომელიც ფრიალ ეფექტური აღმოჩნდა ციტრუსოვანთა მკენებლების წინააღმდეგ ბრძოლისა და მოსავლიანობის გაზრდის თვალსაზრისით, რისთვისაც 1983 წელს მოსკოვში სოფლის მეურნეობის მიღწევათა გამოფენაზე სპეციალური დიპლომით დააჯილდოვეს. აღსანიშნავია ირაკლი ედილაშვილის, როგორც მეცნიერ-კონსულტანტის წვლილი ქართულ-ამერიკული კომპანია "გაორ"-ის ნავთობგადამამუშავებელი ქარხნის ამუშავებაში, სადაც მისი ხელმძღვანელობით დანერგილ იქნა საავტომობილო ბენზინ "ნორმალი-80"-ის და საქართველოს ნავთობებიდან ნავთობური გამსხნელების მიღების ტექნოლოგიები, აგრეთვე შემუშავებულია კომპანიის ტექნოლოგიური





დაგადგარის სრულყოფის სქემა და მიღებულია გაუმჯობესებული ეკოლოგიური მანათიანობების მქონე დიზელის საწვავი. გარდა ამისა, იგი კონსულტაციებს უწევდა, "კანარგო" და "ბი-პი", ნავთობმომპოვებელ კომპანიებს.

მას ფართო და ნაყოფიერი შემოქმედებითი თანამშრომლობა ჰქონდა ჩვენი ქვეყნისა და საზღვარგარეთის წამყვან სამეცნიერო დაწესებულებებთან, მათ შორის საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტისა და თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტსა და ავტოსატრანსპორტო ფაკულტეტებთან, აზერბაიჯანის რესპუბლიკის მეცნიერებათა აკადემიის ნავთობქიმიური სინთეზის და ქიმიური დანამატების ინსტიტუტებთან და სხვა ორგანიზაციებთან.

ირაკლი ედილაშვილი ზრუნავდა მაღალკვალიფიციური კადრების აღზრდაზე, მისი ხელმძღვანელობით დაცულია მრავალი საკანდიდატო და სადოქტორო დისერტაცია, იგი იყო როგორც პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტის, ასევე რიგი უმაღლესი სასწავლებლის სადისერტაციო საბჭოების წევრი. 1985 წლიდან იგი პედაგოგიურ მოღვაწეობას ეწეოდა საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის საავტომობილო ძრავების კათედრაზე.

სამეცნიერო-პედაგოგიურ მოღვაწეობასთან ერთად ბატონი ირაკლი ეწეოდა მრავალმხრივ საზოგადოებრივ საქმიანობას. მრავალი წლის განმავლობაში იგი იყო საქართველოს გარემოს დაცვისა და ბუნებრივი რესურსების სამინისტროს ექსპერტი ნავთობქიმიის და სხვა საკითხებში, მას მჭიდრო ურთიერთობა ჰქონდა საქართველოს აკრედიტაციისა და სერთიფიცირების ეროვნულ ცენტრთან, სხვა სამთავრობო და არასამთავრობო ორგანიზაციებთან.

საქართველოს სამეცნიერო საზოგადოებრიობა ღრმა მწუხარებას გამოთქვამს დეაქონობის მიზეზით, შესანიშნავი მამულიშვილის და კოლეგის, უაღრესად გულთბილი და სიკეთით სავსე ადამიანის უდროო გარდაცვალების გამო და თანაგრძნობას უცხადებს ირაკლი ედილაშვილის ოჯახს.

## CONDOLENCE

Untimely deceased Irakli Edilashvili, wonderful person, outstanding scientist and teacher, Doctor of Chemical Sciences, Professor, the Head of the Petrochemistry Laboratory of Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry, the member of the Georgian Ecological Academy. Georgian scientific society sincerely condolences about such irreplaceable loss and shows profound sympathy for his family and colleges

## СОБОЛЕЗНОВАНИЕ

Безвременно ушел из жизни Ираклий Эдилашвили, замечательный человек, известный ученый и педагог, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией нефтехимии Института физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили, член Экологической академии Грузии. Научная общественность Грузии глубоко скорбит по поводу этой невозможной утраты и выражает соболезнование семье покойного и всем его коллегам.

## ინფორმაცია ავტორებისათვის

ჟურნალი "საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის მაცნე, ქიმიის სერია" აქვეყნებს სტატიებს ქიმიური მეცნიერების დარგში ქართულ, ინგლისურ და რუსულ ენებზე; მიმოხილვებისა და ინფორმაციული ხასიათის მასალების წარმოდგენა შესაძლებელია სრულყოფილი კოლეგიასთან შეთანხმებით. გამოსაქვეყნებელი მასალის მოცულობა, ფორმატი და მისი წარმოდგენის სხვა პირობები შეთანხმებული უნდა იყოს პასუხისმგებელ მდივანთან, ავტორებმა ტექსტი უნდა წარმოადგინონ ელექტრონულ ფორმაში, Microsoft Word ფაილის (\*.doc ან \*.rtf) სახით, ნახაზები და სურათები – jpeg-ფაილების სახით. სამეცნიერო სტატიების ავტორების დასახმარებლად რედაქციის მიერ გათვალისწინებულია როგორც სტანდარტული ელექტრონული ფორმატები სამივე ენაზე, ისე სხვა ტექნიკური მომსახურება.

## INFORMATION for AUTHORS

The journal "Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences. Chemical series" is publishing articles in a field of chemical sciences in Georgian, English, and Russian, reviews and informational/advertising materials may be submitted after consultations with the Editorial Board. Volume, format, and other details of contribution are to be discussed with the Executive Secretary; Authors submit texts of articles in a form of Microsoft Word files (\*.doc or \*.rtf), figures and pictures – as jpeg-files. To help Authors of scientific articles, standard Georgian, English, and Russian formats are provided as well as other technical service and support.

## ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ

Журнал "Известия Национальной Академии наук Грузии. Серия химическая" публикует статьи и краткие сообщения в области химических наук на грузинском, английском и русском языках; обзорные статьи и материалы информационного характера публикуются по предварительному согласованию с редакционной коллегией. Объем, формат и условия представления материала для публикации следует согласовать с ответственным секретарем; авторы должны представить тексты в виде файлов Microsoft Word (\*.doc или \*.rtf), рисунки, чертежи и фотоснимки – в виде jpeg-файлов. Для оказания помощи авторам научных статей, редакция предусматривает стандартные электронные формы на всех трех языках, а также другую техническую поддержку.

