

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

2012 № 1

ტომი

Volume 38

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

2012 № 1 **ტომი**
Volume 38
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 **38 № 1**

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

2012

სარედაქციო კოლეგია

თ.ანდრონიკაშვილი, ი.ჟორდანი, ი.რუჟილო (პოლონეთი), შ.სამსონია, ე.ქემერტელიძე, გ.ცინცაძე, გ.ციციშვილი, ვ.ციციშვილი (რედაქტორი), კ.ჯაფარიძე, თ.აგლაძე, ა.ბაკურიძე, ზ.ფაჩულია

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემია, ქიმიისა და ქიმიური ტექნოლოგიების განყოფილება
თბილისი, რუსთაველის გამზირი 52
პასუხისმგებელი მდივანი რ.ცისკარიშვილი, მდივანი ქებრალიძე
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი
0186 თბილისი, პოლიტკოვსკაიას ქ. № 5; ტელ. 254-15-62; ელ.ფოსტა: chematsne@posta.ge
ჟურნალის ელექტრონული ვერსია (ტომი 33, № 1–დან) იხილეთ ვებ-გვერდზე: www.ipoc.org.ge
სტატიების რეფერატებს აქვეყნებს Chemical Abstracts* და საქართველოს რეფერატული ჟურნალი**

EDITORIAL BOARD

T.Andronikashvili, K.Japaridze, E.Kemertelidze, I.Jordania, Jan K.Rózylo (Poland),
Sh.Samsoniya, G.Tsintsadze, G.Tsitsishvili, V.Tsitsishvili (Editor), T.Agladze, A.Bakuridze,
Z.Pachulia

Georgian National Academy of Sciences, Department of Chemistry and Chemical Technologies
52 Rustaveli av., Tbilisi
Executive Secretary R.Tsiskarishvili, K.Ebralidze
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
5 Politkovskaia str., Tbilisi 0186; tel.: 254-15-62; e-mail: chematsne@posta.ge
Digital version of Proceedings (from volume 33, No 1) see at web-site www.ipoc.org.ge
Abstracts of articles are published in Chemical Abstracts* and Georgian Abstracts Journal**.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Т.Г.Андроникашвили, К.Г.Джапаридзе, И.С.Жордания, Э.П.Кемертелидзе, Я.К.Ружилю
(Польша), Ш.А.Самсония, Г.В.Цинцадзе, Г.В.Цицишвили, В.Г.Цицишвили (редактор),
Т.Р.Агладзе, А.Дж.Бакуридзе, З.В.Пачулия

Национальная Академия наук Грузии, Отделение химии и химических технологий
Тбилиси, проспект Руставели 52
Ответственный секретарь Р.П.Цискаришвили, секретарь К.Г.Эбралидзе
Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
0186 Тбилиси, ул. А.Политковской 5; тел. 254-15-62; эл.почта: chematsne@posta.ge
Электронную версию журнала (начиная с тома 33, № 1) смотрите на веб-сайте www.ipoc.org.ge
Резюме статей публикуются в Chemical Abstracts* и Грузинском реферативном журнале **

* 2540 Olentangy River Road, P.O. Box 3012, Columbus, OH 43210-0012, USA, American Chemical Society
** LERL TECHINFORMI, <http://www.tech.org.ge>; www.tech.caucasus.net

შინაარსი**ელემენტროქიმია**

- გ.აგლაძე, პნიკოლეიშვილი, გ.გორელიშვილი, ვ.კვესელავა, გ.წურწუშია, მ.ავალიანი, ი.კახნიაშვილი, დ.გოგოლი.* ჰაერ-ალუმინის სათბობის ელემენტში წყალბადის პეროქსიდის თანაგენერაცია 9

ორბანული ქიმია

- რ.კუბლაშვილი, მ.ლაბარტყავა, ი.აბდუშელიშვილი, ქრ.გიორგაძე, ნ.ქარქაშაძე, ქებრალიძე.* ამინობენზომჟავების ესთერების N-გლიკოზიდების სინთეზი და ანომერული შედგენილობა* 24
- ნ.სიღამონიძე, რ.ვარდიაშვილი, მ.თათარიშვილი, მ.ნუცუბიძე, რ.გახოკიძე.* ნიტროზო (N=O) ჯგუფის შემცველი N-გლუკოზიდის სინთეზი* 27

ფიზიკური ქიმია

- დ.იოსელიანი, ნ.ყალაბეგაშვილი, გ.ბალარჯიშვილი, ლ.სამხარაძე.* აზოტის ოქსიდების სელექტიური აღდგენა მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის სხვადასხვა ფორმების თანაობისას 28
- ა.ფაშაევი, ო.დავარაშვილი, მ.ენუქაშვილი, რ.გულიაევი, მ.მაგანია.* ტყვია სელენიდის ეპიტაქსიალური ფენების ზრდის პირობების და თვისებების ანალიზი მათში მაღალი „უარყოფითი“ წნევების განხორციელებასთან დაკავშირებით* 35
- ქ.უკლება, ა.ნადირაძე, ნ.ნადირაძე.* კაუმიწის კარბოთერმული აღდგენის შესაძლებლობის შესახებ* 40
- ჯ.ბაღდავაძე, ზ.წიქარიძე, ქ.უკლება.* Al-Ti-O-C სისტემის თერმოდინამიკური ანალიზი* 45
- თ.კუჭუხიძე, ჯ.კერესელიძე, მ.ქვარაია, ზ.ფაჩულია.* აცეტოფენონის წარმოებულების ტაუტომერულ გარდაქმნაზე ჩამნაცვლებლის გავლენის კვანტურ-ქიმიური შესწავლა* 48
- ნ.ლოლაძე, ვ.პოლიაკოვი, მ.წეროძე, ს.ზასლავსკი.* ზოგიერთი ალმასკომპოზიციური მასალის მიღების ფიზიკური ასპექტი* 53
- ნ.ლეჟავა, დ.ღანჩავა, მ.ცარაზოვი.* თერმისტორების შერჩევის მეთოდი მაღალპრეციზიული კალორიმეტრული კვლევებისათვის* 56
- ვ.ციციშვილი.* ნანო-ნაწილაკების შემცველი სტატისტიკური სისტემის ალბათური მოდელი* 61

მათემატიკური ქიმია

- მ.ქარჩხაძე, მ.გვერდწითელი.* სილანების მათემატიკურ-ქიმიური გამოკვლევა ქვაზი-რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში 62

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმია

- მ.დგებუაძე, მ.ბედინაშვილი, პ.თოიძე, დ.ტულუში, რ.ქაცარავა.* დამლექავის ბუნების გავლენა L-ფენილალანინის საფუძველზე მიღებული პოლიესტერამიდების თბოფიზიკურ თვისებებზე 64

კოორდინაციულ ნაერთთა ქიმია

- მ.კიკალიშვილი, კ.რუხაია, რ.გიგაური.* სპილენძისა (II) და ვერცხლის (I) კომპლექსური ნაერთები ტრიარილ- და დიარილალკილარსინების ოქსიდებთან* 78

* რეზიუმე

ბარემოს ქიმიკა

ლ.ენუქიძე, თ.ჭვლიძე, მ.ჩანკაშვილი, თ.ლოლაძე. ზოგიერთი მძიმე ლითონის შემცველობის განსაზღვრა კავკასიური ცაცხვის ფოთლებში ფენოლოგიური განვითარების სხვადასხვა ეტაპზე 79

დ.ჩანქელიანი. ღუბაის დეკლარაცია ქიმიური ნივთიერებების საერთაშორისო მართვის შესახებ 82

ქიმიური ტექნოლოგია

ვ.მეტრეველი, ბ.ამაღლობელი, დ.გაბუნია. ბულატის მსგავსი სტრუქტურის მქონე მაღალნახშირბადიანი ფოლადების მიღება 85

ნ.ლომაძე, მ.ქარქაშაძე, მ.შალამბერიძე. საფეხსაცმელე რეზინების ადპეზიური სიმტკიცის განსაზღვრა 88

ზ.ოქროსცვარიძე, თ.ბაციკაძე, ი.კახნიაშვილი, ლ.ჩხიკვაძე, ნ.ვაჩეიშვილი. ელექტრომაგნიტური ტალღების მშთანთქმელი, გრაფიტის ფუძეზე შექმნილი ულტრადისპერსული კომპოზიციური ფხვნილი* 96

თ.კვერნაძე, ნ.ოსიპოვა, ი.ყარალაშვილი, ნ.კლარჯეიშვილი, მ.ბურჯანაძე, ს.უროტაძე, ვ.ციციშვილი. საქართველოს ადგილმდებარეობის ვულკანური წარმოშობის წიდეების საფუძველზე მომზადებული ადსორბენტები* 100

მ.დათუაშვილი. ტანსაცმლის დეტალთა ფორმირების მეთოდების სრულყოფა პოლიეთერ-იზოციანატური კომპოზიტებისაგან* 103

ვ.კვანტაძე. წისქვილკომბინატის ჩამდინარე წყლების ფილტრაციის პროცესების კვლევა მარცვლოვანი მფილტრავი მასალების გამოყენებით* 106

ნ.დოლიძე. ხელოვნური ბეწვის სტრუქტურის გარდაქმნა ულტრაბგერითი შედეგებითი ნაკერის წარმოქმნის პროცესში* 109

მ.შალამბერიძე, ნ.ლომაძე, მ.გერძელიძე. ლატენტური გამამყარებლების გავლენა ბუტადიენ-სტიროლის კაუჩუკების ფიზიკურ-მექანიკურ თვისებებზე* 112

საინფორმაციო ტექნოლოგიები

ე.გაზარხანოვი. დისკრეტული სისტემებისათვის საფრენი და სახმელეთო ინფორმაციის შესაგროვებლად და საკონტროლო გაზომვების პროცესში სამუშაო ბიჯის ამორჩევის საკითხები ოპტიმალური ალგორითმების გამოყენებით* 117

ქიმიის ისტორია

თ.წიფივაძე, ნ.ჩიგოვიძე, რ.სხილაძე, რ.კლდიაშვილი, გ.სულაქველიძე. კოორდინაციული ნაერთების ქიმიის მეცნიერული საწყისები საქართველოში 118

ი.ხურცილავა, ე.ბუაძე, ნ.აბულაძე, ნ.ფაილოძე, გ.შვანგირაძე, რ.ბოჭორიშვილი. ბენტონიტები და ცეოლიტები მედიცინაში* 125

მისალოცი 126

ინფორმაცია ავტორებისათვის 128

* რეზიუმე

CONTENTS**ELECTROCHEMISTRY**

- G.Agladze, P.Nikoleishvili, G.Gorelishvili, V.Kveselava, G.Tsurtsumia, M.Avaliani, I.Kakhniashvili, D.Gogol.* Co-Generation of Hydrogen Peroxide in Aluminum-Air Fuel Cell. 19

ORGANIC CHEMISTRY

- R.Kublashvili, M.Labartkava, I.Abdushelishvili, Kr.Giorgadze, N.Karkashadze, K.Ebralidze.* Synthesis and Anomeric Composition of N-Glycosides of Aminobenzoic Acid Esters* 24
- N.Sidamonidze, R.Vardiashvili, M.Tatarishvili, M.Nutsubidze, R.Gakhokidze.* Synthesis of Nitroso Group Containing N-Glucosides 25

PHYSICAL CHEMISTRY

- D.Ioseliani, N.Kalabegashvili, G.Balarjishvili, L.Samkharadze.* Selective Reduction of Nitrogen Oxides in The Presence of Various Forms of Modified Clinoptilolites* 30
- A.Pashaev, O.Davarashvili, M.Enukashvili, R.Gulyaev, M.Dzagania.* Analysis of Growth and Properties of Epitaxial Lead Selenide Layers in the Connection of Realization of High "Negative" Pressure* 35
- K.Ukleba, A.Nadiradze, N.Nadiradze.* The Instimation the Probability of Reduction of the Silicia by Carbon* 40
- J.Bagdavadze, Z.Tsikaridze, K.Ukleba.* Thermodynamic Analysis of the System Al-Ti-O-C* 45
- T.Kuchukhidze, J.Kereselidze, M.Kvaraia, Z.Pachulia.* Quantum-Chemical Study of Substitutes Effect on the Tautomeric Transformation of Derivatives of Acetophenone* 48
- N.Loladze, V.Poliakov, M.Tserodze, S.Zaslavski.* Physical Aspects of Production of Some Diamond Composite Materials* 53
- N.Lezhava, D.Lanchava, M.Tsarachov.* The Method of Selection of the Thermistor for High-Precise Calorimetric Measurements 54
- V.Tsitsishvili.* Probabilistic Model of Statistical System with Nano-Particles* 61

MATHEMATICAL CHEMISTRY

- M.Karchkhadze, M.Gverdtsiteli.* Mathematic-Chemical Investigation of Silanes Within the Scope of Quasi-ANB-Matrices Method* 63

CHEMISTRY OF MACROMOLECULAR COMPOUNDS

- M.Dgebuadze, M.Bedinashvili, P.Toidze, D.Tugushi, R.Katsarava.* The Influence of Precipitants on Thermophysical Behavior of Poly(Ester Amide)s Composed of L-Phenylalanine* 71

CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS

- M.Kikalishvili, K.Rukhaia, R.Gigauri.* Complex Compounds of Copper (II) and Silver (I) with Diaryl- and Triaryl-Alkylarsine Oxides 72

* Summary

ENVIRONMENTAL CHEMISTRY

L.Enukidze, T.Chelidze, M.Chankashvili, T.Loladze. Determination the Content of Heavy Metals in Different Phenological Stages of Development Lime Leaves Caucasian* 81

D.Chankseliani. Dubai Declaration of International Chemical Management* 84

CHEMICAL TECHNOLOGY

V.Metreveli, B.Amaglobeli, D.Gabunia. Preparation of High-Carbon Steels with a Similar Damascus Steel Structure* 87

N.Lomtadze, M.Karkashadze, M.Shalamberidze. Definition of Adhesive Durability of Shoe Rubbers* 91

Z.Ogroscvaridze, T.Bacikadze, I.Kakhniashvili, L.Chkhikvadze, N.Vacheishvili. Ultradisperse Composite Powder on Graphite Basis for Absorption of Electromagnetic Waves* 96

T.Kvernadze, N.Osipova, I.Karalashvili, N.Klarjeishvili, M.Burdjanadze, S.Urotadze, V.Tsitsishvili. Adsorbents Prepared on the Basis of Volcanic Slags of Georgian Origin* 100

M.Datuasvili. Improvement Molding Method of Clothes Polyester-Izocianatnyh Composites* 103

V.Kvantidze. Increasing the Processes of Filtration of the Mill Plant Effluents Using Grany Filter-Passing Materials* 106

N.Dolidze. Structural Transformations of Artificial Fur in the Course of Formation of Welded Connections* 109

M.Shalamberidze, N.Lomtadze, M.Grdzelidze. Influence Latent Cured on Physical-Mechanical Properties Butadien-Stirol Rubbers* 112

INFORMATICS

A.T.Hazarkhanov. Questions of the Choice of the Working Step for Processes of Measurement with Optimum Algorithms for Discrete Monitoring Systems and Gathering of the Ground and Flight Information* 117

HISTORY OF SCIENCE AND TECHNIQUE

T.Tsivtsivadze, N.Chigogidze, R.Skhiladze, R.Kldiashvili, G.Sulakvelidze. Scientific Origins of Chemistry of Coordination Compounds in Georgia* 121

I.Khurtsilava, E.Buadze, N.Abuladze, N.Pailodze, G.Shvangiradze, R.Bochorishvili. Bentonites and Zeolites in Medicine* 125

CONGRATULATION 127

INFORMATION for AUTHORS 128

* Summary

СОДЕРЖАНИЕ

ЭЛЕКТРОХИМИЯ

- Г.Р.Агладзе, П.О.Николеишвили, Г.Г.Горелишвили, В.М.Квеселава, Г.С.Цурицумия, М.А.Авалиани, И.Б.Кахниашвили, Д.Г.Гоголь.* Когенерация пероксида водорода в воздушно-алюминиевом топливном элементе* 19

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Р.И.Кублашвили, М.О.Лабарткава, И.Г.Абдушелишвили, К.П.Гиоргадзе, Н.Г.Каркашадзе, К.Г.Эбралидзе.* Синтез и аномерный состав N-гликозидов сложных эфиров аминокислот 20

- Н.Н.Сидамонидзе, Р.О.Вардиашвили, М.З.Татаршвили, М.О.Ницубидзе, Р.А.Гахокидзе.* Синтез содержащего нитрозо (N=O) группу N-глюкозида* 27

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- Д.К.Иоселиани, Н.Г.Калабегашвили, Г.И.Баларджишвили, Л.О.Самхарадзе.* Селективное восстановление оксидов азота в присутствии разных форм модифицированного клиноптилолита* 30

- А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили, М.И.Енукашвили, Р.Г.Гуляев, М.А.Дзаганя.* Анализ условий роста и свойств эпитаксиальных слоев селенида свинца в связи с реализацией в них высоких "отрицательных" давлений 31

- К.З.Уклеба, А.А.Надирадзе, Н.А.Надирадзе.* Оценка возможности карботермического восстановления кремнезема* 36

- Д.И.Багдавадзе, З.Н.Цикаридзе, К.З.Уклеба.* Термодинамический анализ системы Al-Ti-O-C 41

- Т.В.Кучухидзе, Дж.А.Кереселидзе, М.Т.Квараия, З.В.Пачулия.* Квантово-химическое изучение влияния заместителей на таутомерное превращение производных ацетофенона 46

- Н.Т.Лоладзе, В.П.Поляков, М.П.Церодзе, С.И.Заславский.* Физические аспекты получения некоторых алмазкомпозиционных материалов 49

- Н.Г.Лежава, Д.М.Ланчава, М.С.Царахов.* Метод подбора термисторов при высокопрецизионных калориметрических исследованиях* 56

- В.Г.Цицишвили.* Вероятностная модель статистической системы с нано-частицами 57

МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

- М.Г.Карчхадзе, М.И.Гвердцители.* Математико-химическое исследование силанов в рамках метода квази-ПНС-матриц* 63

ХИМИЯ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- М.О.Дгебуадзе, М.В.Бединашвили, П.Л.Тоидзе, Д.С.Тугуши, Р.Д.Кацаравя.* Влияние природы осадителя на теплофизические свойства полиэстерамидов, синтезированных на основе L- фенилаланина* 71

* Резюме

ХИМИЯ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

- М.И.Кикалишвили, К.В.Рухаиа, Р.Д.Гизаури.* Комплексные соединения меди (II) И серебра (I) с оксидами диарил- и триарилалкиларсина* 78

ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

- Л.Г.Енукидзе, Т.Р.Челидзе, М.В.Чанкашвили, Т.Ж.Лоладзе.* Определение содержания тяжелых металлов на различных фенологических этапах развития листьев липы кавказской* 81
- Д.А.Чанкселиани.* Дубайская декларация о международном регулировании химических веществ* 84

ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

- В.Ш.Метревели, Б.Г.Амаглобели, Д.Л.Габуня.* Получение высокоуглеродистых сталей, имеющих схожую с булатом структуру* 87
- Н.З.Ломтадзе, М.И.Каркашадзе, М.М.Шаламберидзе.* Определение адгезионной прочности обувных резин* 91
- З.Ш.Окроецваридзе, Т.А.Бацакадзе, И.Б.Кахниашвили, Л.А.Чхиквадзе, Н.А.Вачеишвили.* Ультрадисперсный композиционный порошок на основе графита для поглощения–затухания электромагнитных волн 92
- Т.К.Квернадзе, Н.А.Осипова, И.А.Каралашвили, Н.А.Кларджеишвили, М.Н.Бурджанадзе, С.Л.Уротадзе, В.Г.Цицишвили.* Адсорбенты на основе вулканических шлаков месторождений Грузии 97
- М.В.Датуашвили.* Усовершенствование метода формования деталей одежды из полиэфир-изоцианатных композитов 101
- В.А.Квантидзе.* Применение зернистых фильтрующих материалов для исследования процессов фильтрования сточных вод мельниц 104
- Н.А.Долидзе.* Структурное превращений искусственного меха в процессе образования сварных соединений 107
- М.М.Шаламберидзе, Н.З.Ломтадзе, М.Г.Грдзелидзе.* Влияние латентного отвердителя на физико-механические свойства бутадиен-стирольных каучуков 110

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ

- Э.Т.Газарханов.* Вопросы выбора рабочего шага в процессах измерения с оптимальными алгоритмами для дискретных систем сбора и контроля полетной и наземной информации 113

ИСТОРИЯ НАУКИ И ТЕХНИКИ

- Т.И.Цивцивадзе, Н.Ш.Чигогидзе, Р.А.Схиладзе, Р.Ш.Клдиашвили, Г.Ф.Сулаквелидзе.* Научные истоки химии координационных соединений в Грузии* 121
- И.А.Хурцилава, Е.П.Буадзе, И.Б.Абуладзе, Н.Р.Паулдзе, Г.В.Швангирадзе, Р.И.Бочоришвили.* Bentonиты и цеолиты в медицине 122

- ПОЗДРАВЛЕНИЕ** 127
- ИНФОРМАЦИЯ ДЛЯ АВТОРОВ** 128

* Резюме

ჰაერ-ალუმინის სათბობის ელემენტში წყალბადის პეროქსიდის თანაბნეობა

გიორგი აგლაძე^{1,2}, ჰაატა ნიკოლეიშვილი¹, გიორგი გორელიშვილი^{1,2}, ვალენტინა კვესელავა¹,
გიგლა წურწუშია^{1,2}, მარინე ავალიანი¹, იზოლდა კახნიაშვილი^{1,2}, დავით გოგოლი^{1,2}

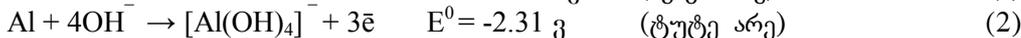
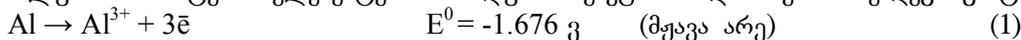
¹ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი
²საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

შემოთავაზებულია ჰაერ-ალუმინის დენის წყაროს ორიგინალური სისტემა, რომელშიც ელექტრულ დენთან ერთად ხდება კათოდურ არეში წყალბადის პეროქსიდის გენერაცია. შესწავლილია ასეთი დენის წყაროს სამუშაო მახასიათებლებზე და წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავალზე სხვადასხვა ტიპის ანიონსელექტური (MA-40, AMI 7001S), კათიონსელექტური (MK-40, NAFION 117) მემბრანების, გაზდიფუზიური კათოდების (XC-72 და Black Pearls 2000) და ელექტროლიტების (NaOH, KOH, NaCl) ბუნების, კონცენტრაციისა და ტემპერატურის გავლენა. მცირე ფართის (6.7 სმ²) კათოდის მქონე უჯრედში უკეთესი შედეგები მიღებულ იქნა საკათოდე მასალად Black Pearls 2000 (BP 2000), ხოლო ანიონსელექტურ მემბრანად MA-40 გამოყენების შემთხვევაში, სადაც დენის მაქსიმალური სიმკვრივე 100 მა სმ⁻², წყალბადის პეროქსიდის მიღების ხვედრითი სიჩქარე 58.3 მგ სთ⁻¹ სმ⁻², H₂O₂ დენითი გამოსავალი 95%-ს შეადგენდა. ნაჩვენებია დენის წყაროს მასშტაბირებისას მისი ელექტრული მახასიათებლების გაუმჯობესების შესაძლებლობა. ელექტროლიტად 1M NaOH გამოყენებისას მცირე ზომის ელექტროდზე (6.7 სმ²) მაქსიმალური ხვედრითი სიმძლავრე 10.4 მგ სმ⁻² კათოდის ფართის 15-ჯერ გაზრდისას გახდა 14 მგ სმ⁻², რაც ფართის ერთეულზე სიმძლავრის 35%-ით მატებაზე მიუთითებს. ნაჩვენებია 30-150 გ ლ⁻¹ კონცენტრაციის ნატრიუმის ქლორიდის ხსნარებზე ჰაერ-ალუმინის სისტემის დენის წყაროს მუშაობის შესაძლებლობაც.

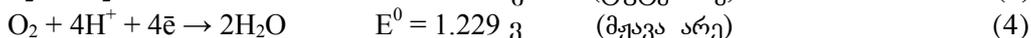
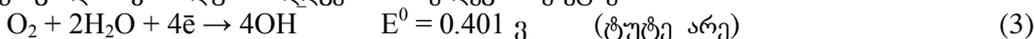
1. შესავალი

დენის ქიმიურ წყაროებში ანოდურ ალუმინის გამოყენების მიზანშეწონილობას განსაზღვრავს მისი მაღალი სტანდარტული ელექტროდული პოტენციალი ($E^0 = -1.676$ ვ), მოცულობითი ხვედრითი ტევადობა (8.04 ა·სთ დმ⁻³), სიიარვე, სიმსუბუქე და მექანიკური დამუშავების სიადვილე. ჰაერ-ალუმინის სისტემის დენის წყაროები შეიძლება განვიხილოთ როგორც პირველადი ელემენტები, მაგრამ უკანასკნელ ხანს მათ მიაკუთვნებენ სათბობის ელემენტების ჯგუფს, ვინაიდან განუწყვეტლად ხდება დამუშავებელი რეაგენტის - ჰაერის ჟანგბადის მიწოდება, ხოლო აღმდგენელის - ალუმინის ფირფიტის ხარჯვის შემდეგ შეცვლა სპეციალურ კარტრიჯებში მოთავსებული ახალი ფირფიტით. ალუმინის სათბობის ელემენტები განსაკუთრებით მოსახერხებელია ავიაციაში გამოსაყენებლად, კოსმონავტიკაში, საზღვაო ტრანსპორტსა და აგრეთვე ენერჯის ცენტრალიზებული ქსელებიდან მოშორებით განლაგებულ ტურისტულ და სამხედრო დანიშნულების ობიექტებში [1-6].

ჰაერ-ალუმინის სისტემის ელემენტებში ანოდური რეაქცია მიმდინარეობს შემდეგი განტოლებით:



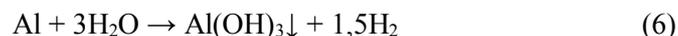
ხოლო ჟანგბადის კათოდური აღდგენა - შემდეგი რეაქციებით:



ტუტე ელექტროლიტიანი ელემენტის განმუხტვისას ანოდში ალუმინატის კონცენტრაცია იზრდება დროში და ადგილი აქვს მის დაშლას ალუმინის ჰიდროქსიდის ნალექის გამოყოფით:



ალუმინის ახასიათებს როგორც პასივაციური (ძირითადად ნეიტრალურ არეში), ასევე კოროზიული (ძირითადად ტუტე და მჟავა არეებში) თვისებები. ალუმინის კოროზიის პროცესი შეიძლება გამოისახოს ჯამური რეაქციით:



ნეიტრალურ არეში პასიური ალუმინის გააქტიურება შესაძლებელია ქლორიდ-იონების დამატებით, ხოლო კოროზიის შენელება ტუტე და მჟავა არეებში – ალუმინის ლეგირებით ტყვიით, კალით, გალიუმით, ინდიუმით ან სხვა ლითონებით [1,2].

ტუტე ელექტროლიტთან ელემენტებში ალუმინის კოროზიის შესამცირებლად და ელექტროდზე დენის თანაბარი განაწილების მიზნით საშუალოში [7] გამოყენებული იყო ორი პოლიმერისა და ალუმინის ფხვნილის ნარევი დაფარული ალუმინის ანოდი. ერთ-ერთი პოლიმერი - პოლიაკრილმჟავა (“აქტიური კომპონენტი”) უზრუნველყოფდა იონურ გამტარობას, ხოლო მეორე – ე.წ. “პასიური კომპონენტი” წარმოქმნიდა კარკასს.

ცნობილია [8] ჰაერ-ალუმინის დენის წყარო გოგირდმჟავა ელექტროლიტით ($3M H_2SO_4$), რომელშიც დანამატის სახით შეტანილი იყო ქლორიდ-იონები, ხოლო კათოდად გამოყენებული იყო პლატინის კატალიზატორით მოდიფიცირებული ელექტროდი. ელემენტის მაქსიმალური სიმძლავრე შეადგენდა 120 მვტ 0.1 ა სმ^{-2} დენის სიმკვრივეზე.

ავტორების [1, 9] მიერ დამუშავებული იყო ქლორიდულ ელექტროლიტზე (15% NaCl) მომუშავე პორტატიული ჰაერ-ალუმინის ელემენტები 300 ვტ სიმძლავრით და 1000 ა·სთ ტევადობით, რომლებშიც ჟანგბადის აღდგენა მიმდინარეობდა პლატინის კატალიზატორით აქტივირებულ ჰიდროფობურ ნახშირბადოვან გაზ-დიფუზიურ ელექტროდზე. დადგენილი იყო, რომ ელემენტის განმუხტვის დაბვა ხსნარის გაღარიბებამდე (20 მა სმ^{-2} დენის სიმკვრივემდე) პრაქტიკულად არ იცვლებოდა და ხვედრითი ენერჯის სიდიდე შენარჩუნებული იყო 80-150 ვტ·სთ კგ^{-1} ფარგლებში.

ამჟამად ჰაერ-ალუმინის სათბობის ელემენტები უკვე პრაქტიკულ გამოყენებას პოულობენ ბევრ ქვეყანაში. იაპონელები წელიწადში აწარმოებენ რამდენიმე ათეულ მილიონ ელემენტს და უახლოეს პერიოდში განზრახულია ალუმინის დენის წყაროს გამოყენებით ელექტრომობილების გამოშვება. ამ ტექნოლოგიის დანერგვის ერთ-ერთ პიონერად ასევე ითვლება გერმანული ფირმა “მერსედეს-ბენც“-ი.

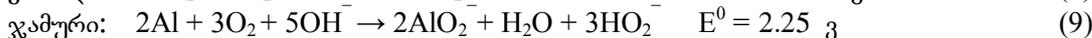
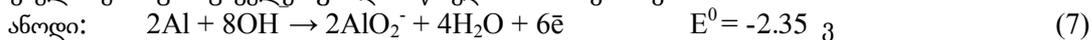
მოსკოვის სახელმწიფო საავიაციო ინსტიტუტმა და სამეცნიერო-საწარმოო კომპლექსმა “ალტერნატიული ენერჯეტიკა” ერთობლივად შექმნეს სხვადასხვა ტიპის ჰაერ-ალუმინის ელემენტების საფუძველზე მომუშავე ენერჯეტიკული დანადგარები, მათ შორის 92BA-240, რომლის ენერგოტევადობა და შესაბამისად, დამუხტვის გარეშე ელექტრომობილის გარბენა რამდენჯერმე უფრო დიდია, ვიდრე სხვა აკუმულატორების გამოყენების შემთხვევაში [10].

კანადური ფირმის Alupower Can. Ltd. მიერ [11] დაპროექტებულია 22 უჯრედისაგან შემდგარი ჰაერ-ალუმინის ელემენტი, რომელშიც ელექტროლიტად გამოიყენებოდა 8M KOH. კათოდურ რეაგენტს - ჟანგბადს ღებულობდნენ წყალბადის პეროქსიდის 50% ხსნარის კატალიზური დაშლით. დანადგარი გამოცდილი იყო წყალქვეშა ნავზე და 30 სთ განმავლობაში უზრუნველყოფდა მის ელექტროკვებას.

აშშ-ში შექმნილია რამდენიმე ტიპის 120 ვტ სიმძლავრის ტუტე ელექტროლიტთან ჰაერ-ალუმინის ელემენტები და ასევე 190 კვტ·სთ ენერგოტევადობის ანალოგიური დენის წყარო ელექტრომობილისთვის დიზელისა და ბენზინის გენერატორების შემცვლელად [1].

ზემოთ აღწერილ ყველა დანადგარში კათოდური რეაქცია მიმდინარეობდა ჟანგბადის ოთხელექტრონიანი აღდგენით წყლამდე (რეაქციები 3, 4).

წარმოდგენილი საშუალოს მიზანია ჰაერ-ალუმინის “ნახევრადსათბობის ელემენტში” ელექტროენერჯის გენერირებასთან ერთად კათოდურ არეში ძლიერი სადენინფექციო თვისებების მქონე პროდუქტის – წყალბადის პეროქსიდის მიღება და ამ პროცესების წარმართვის ოპტიმალური რეჟიმის დადგენა. ამის მიღწევა შესაძლებელია, თუკი ჟანგბადის ოთხელექტრონიანი აღდგენის პროცესი შეიცვლება ორელექტრონიანი აღდგენის რეაქციებით (7, 8), რომელთა სტანდარტული პოტენციალების მნიშვნელობები უზრუნველყოფს ღია წრედის 2.25 ვ დაბვას:



აქტიური დენინფექტანტის - წყალბადის პეროქსიდის მიღება კომპაქტური სათბობის ელემენტების სისტემებში, რომლებიც არ მოითხოვენ გარე ქსელიდან ელექტროენერჯის მიწოდებას, არამედ თავად წარმოადგენენ დენის წყაროს, განსაკუთრებით პერსპექტიული უნდა იყოს მაღალმოთიანი, ძნელად-მისადგომი რეგიონების, საძოვრების, ტურისტული, სპორტულ-გამაჯანსაღებელი და სამხედრო ბანაკების საჭიროებისათვის, იზოლირებულად მოქმედი სისტემებისთვის, როგორცაა წყალქვეშა ნავები, კოსმოსური ხომალდები და სხვა. ზღვის წყალზე მომუშავე წყალბადის პეროქსიდის მისაღები

ენერგოდამზოვი დანადგარი შეიძლება გამოყენებული იქნას ზღვისპირა დასახლებების, ნავთობგადამზიდი ტანკერების ნახმარი, საბალასტო წყლების გაწმენდის საქმეში.

დასახული ამოცანის გადასაწყვეტად საჭირო იყო კვლევების ჩატარება უჯრედის საკონსტრუქციო, საელექტროდუ და სამემბრანე მასალების შერჩევის მიზნით, მათში მიმდინარე მიზნობრივი და თანაური ელექტროდული და მემბრანული პროცესების ქიმიზმის, სინქარეების და გამოსავლების სხვადასხვა პარამეტრებისაგან (ელექტროლიტის ბუნების, კონცენტრაციის, ტემპერატურის და სხვა) დამოკიდებულებისა და ახლადშექმნილი დენის წყაროს ვოლტ-ამპერული მახასიათებლების დადგენა.

ჩატარებული კვლევების პირობები და შედეგები მოტანილია ქვემოთ.

2. ექსპერიმენტული ნაწილი

2.1. გამოყენებული რეაგენტები, მოწყობილობები და ანალიზური მეთოდები

ექსპერიმენტებში გამოყენებული იყო ქიმიურად სუფთა კვალიფიკაციის რეაქტივები – KOH, NaOH და NaCl. მათი ხსნარები მზადდებოდა დისტილირებულ წყალზე.

საელექტროდუ მასალებად გამოცდილი იყო ჰიდროფობული პოლიტეტრაფთორეთილენით და იონომერი ნაფიონით მოდიციფირებული ორი ტიპის ნახშირბადოვანი ქსოვილის საფუძვლიანი O₂-დიფუზიური კათოდი: გერმანული - კონცერნ BASF-ის, ა.შ.შ. ფილიალის E-TEK ფირმის, მიერ მოწოდებული CX-72R მურით დაფარული “A12H₂O₂ Specialty ELAT® for Hydrogen Peroxide” ელექტროდი და შვედური კომპანია Electro Cell AB-ის დამზადებული "Black Pearls 2000" მურით დაფარული ელექტროდი. გაზ-დიფუზიური კათოდის ჰიდროფობურ მხარეზე ჰაერის მიწოდება ხდებოდა სამხრეთ კორეული წარმოების Gold Air Pump DH-5000S ტიპის საყოფაცხოვრებო დანიშნულების აირმბერის საშუალებით. ანოდებად გამოყენებული იყო ალუმინის ფირფიტები (ფართობით 6,7 სმ² და 100 სმ²), რომელთა ქიმიური შემადგენლობა (Al – 99.4%; Fe – 0.28%; Si – 0.17%; Cr – 0.01%; Ni – 0.002%; Zn – 0.007%) დადგენილი იყო Delta-Analyzer “INNOV-X SYSTEMS” დანადგარის გამოყენებით.

დენის წყაროს ანოდური და კათოდური უჯრედების განსაცალკევებლად გამოყენებული იყო სხვადასხვა ტიპის იონსელექტიური მემბრანები. კათიონ-სელექტიური მემბრანები – რუსული “შოკინაზოტის” საწარმოს მიერ დამზადებული ჰეტეროგენული მემბრანა MK-40 და ამერიკული, კონცერნ Du Pont-ის მიერ დამზადებული NAFION 117; ანიონ-სელექტიურებიდან – MA-40 (რუსეთი) და AMI 7001S (ა.შ.შ., MEMBRANES INTERNATIONAL INC.).

გასაზომ ხელსაწყოებად გამოყენებული იყო ამპერმეტრი M2015, ვოლტმეტრი M106 და pH-მეტრი HI 8424 (ჩინეთი).

ელექტროლიტში წყალბადის პეროქსიდის კონცენტრაცია ისაზღვრებოდა სტანდარტული პერმანგანატომეტრული, ხოლო კათოლიტში ტუტისა და კარბონატის კონცენტრაცია, ნეიტრალიზაციის ტიტრაციის მეთოდებით [12, 13].

ვოლტ-ამპერული მახასიათებლების გაზომვა ჩატარებული იყო ელემენტთან მიერთებული წინაღობის წყობურის გამოყენებით, რომლის საშუალებითაც წრედში წინაღობა იცვლებოდა 10⁴ ომიდან 10⁻¹ ომამდე [14].

წყალბადის პეროქსიდის დენითი გამოსავლი იანგარიშებოდა ფორმულით:

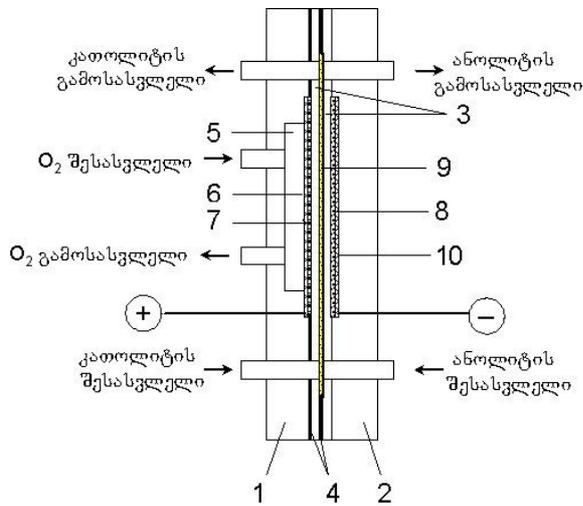
$$\eta(\text{H}_2\text{O}_2) = \frac{m_{\text{pract.}}}{m_{\text{theor.}}} 100 (\%), \quad (10)$$

სადაც, $m_{\text{pract.}}$ პრაქტიკულად მიღებული H₂O₂ რაოდენობა (გ), $m_{\text{parac.}}$ – გენერირებული დენის მიხედვით ანგარიშებული H₂O₂-ის თეორიული რაოდენობა (გ).

2.2. ჰაერ-Al ელემენტის მოწყობილობა

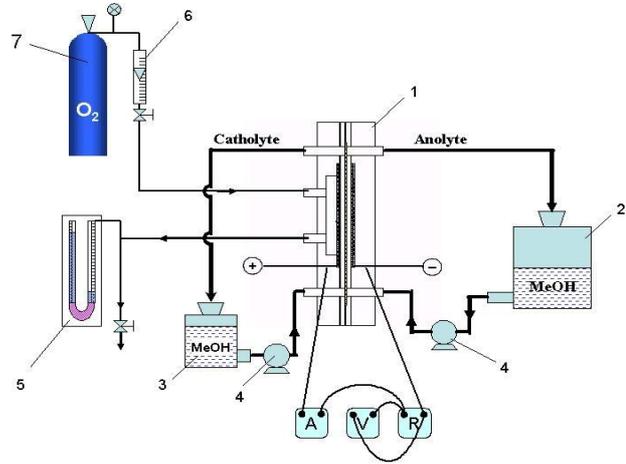
ფილტრ-პრესული ტიპის ელექტროქიმიურ უჯრედში (ნახ. 1) გაზ-დიფუზიური კათოდი (1) და ალუმინის ანოდი (2) ჩამაგრებული იყო ელექტროლიტის შემავალი და გამომავალი მილყულებით აღჭურვილ ორგანული მინის ჩარჩოებში (3) და (4). კათოლიტის და ანოდიტის უჯრედები გაყოფილი იყო იონსელექტიური მემბრანით (5). ელექტროდებზე ხსნარის თანაბარი განაწილების მიზნით გამოყენებული იყო ნაკადის გამანაწილებლები (6), ხოლო ჰერმეტიკობისთვის - რეზინის შუასაღებები

(7). ჰაერ-დიფუზიურ კათოდს გააჩნდა ნიკელის ბადის დენმიმყვანი (8), რომელსაც უკანა მხრიდან მჭიდროდ მიბჯენილი ჰქონდა (4x4x0.2)სმ³ მოცულობის აირის კამერა (9) ჟანგბადის (ჰაერის) შესასვლელი და გამოსასვლელი მილყელვებით.



ნახ. 1. კათოლიტში წყალბადის პეროქსიდის გენერაციით მომუშავე O₂(ჰაერ)-Al სათბობის ელემენტის სქემა:

- 1 – კათოდის ჩარჩო; 2 – ანოდის ჩარჩო;
- 3 – ანოლიტისა და კათოლიტის გამანაწილებლები; 4 – შუასადებები; 5 – აირის კამერა; 6 – ნიკელის ბადე; 7 – გაზ-დიფუზიური კათოდი; 8 – ალუმინის ანოდი;
- 9 – იონსელექტიური მემბრანა; 10 – დენამრთმევი



ნახ. 2. ჰაერ-Al სათბობის ელემენტის გამოსაცდელი დანადგარის პრინციპული სქემა: 1 – საწვავი ელემენტი; 2, 3 – შესაბამისად ანოლიტისა და კათოლიტის ავზები; 4 – ტუმბო; 5 – წყლის მანომეტრი; 6 – ჟანგბადის ნაკადმზომი; 7 – ჟანგბადის ბალონი

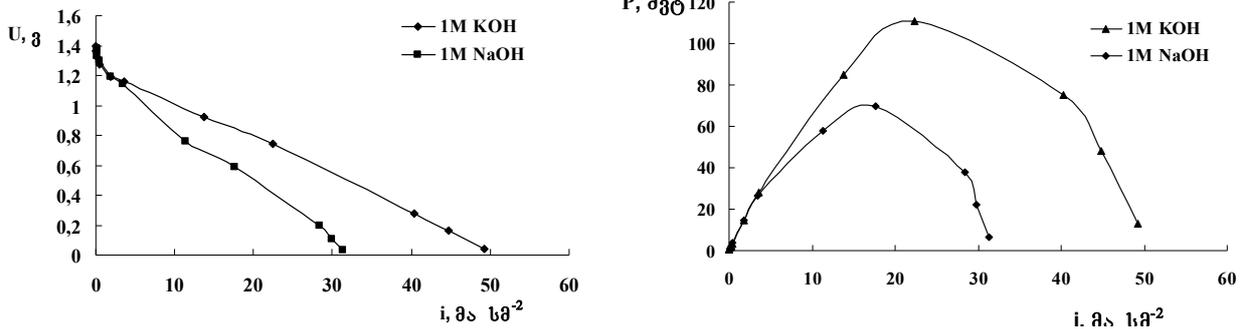
ნახ. 2-ზე ნაჩვენებია ჰაერ-Al სათბობის ელემენტის გამოსაცდელი დანადგარის პრინციპული სქემა. ჟანგბადი ბალონიდან ან ჰაერი აერმბერიდან მიეწოდებოდა აირის კამერას. აირის წნევა რეგულირდებოდა წყლიანი მანომეტრის (5) ჩვენების გათვალისწინებით. ანოლიტის (1) და კათოლიტის (2) ცირკულაცია ხორციელდებოდა ტუმბოების (4) საშუალებით ანოლიტის და კათოლიტის ავზების (2) და (3) გავლით.

3. შედეგები და განხილვა

3.1. მცირე ზომის ჰაერ-Al ელემენტის გამოყენებით ჩატარებული ცდები

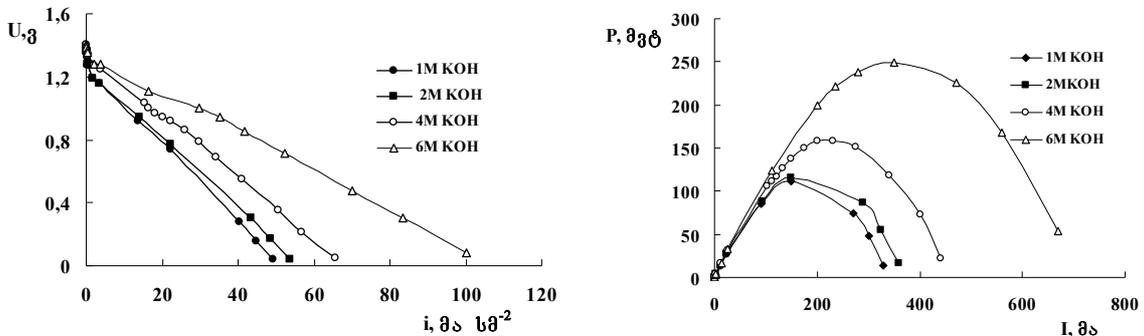
ტუტის ბუნების გავლენა ჰაერ-Al ელემენტის მასსიათებლებზე. სათბობის ელემენტის ვოლტ-ამპერული მასსიათებლები 1M KOH და 1M NaOH ხსნარებში მოტანილია ნახ. 3ა, ბ.

კალიუმის ჰიდროქსიდის ელექტროლიტში ელემენტის მაქსიმალური სიმძლავრე 115 მვტ, დენის სიმკვრივე 53 მა სმ⁻², ხოლო ნატრიუმის ჰიდროქსიდის ელექტროლიტში კი შესაბამისად – 70 მვტ და 31 მა სმ⁻² შეადგენდა. ეს განსხვავება განპირობებულია მწვავე კალის უფრო მაღალი ხვედრითი ელგამტარობით ნატრიუმის ჰიდროქსიდთან შედარებით. გარდა ამისა, ტუტე არეში წყალბადის პეროქსიდის გენერაციის დროს გაზ-დიფუზიური ელექტროლის ფორებში ხდება ჰაერის ჟანგბადიდან ნახშირბადის დიოქსიდის შთანთქმის შედეგად წარმოქმნილი კარბონატების დალექვა. კალიუმის კარბონატი ნატრიუმის კარბონატთან შედარებით ხასიათდება უფრო მაღალი ხსნადობით, ამიტომ სავარაუდოდ ამ შემთხვევაში არ ხდება კათოდის ფორების გაჭედვა და ელემენტი უფრო სტაბილურად მუშაობს.



ნახ. 3. ჰაერ-Al სათბობის ელემენტის მახასიათებლები:

ა - ვოლტ-ამპერული მახასიათებლები; ბ - სიმძლავრის დამოკიდებულება დენისაგან. კათოდი – Black Pearls 2000 ($S_k = 6.7 \text{ სმ}^2$), ანიონიტური მემბრანა – MA-40, ჟანგბადის წნევა - 350 პა

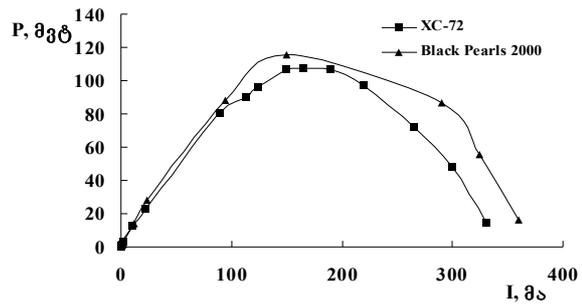
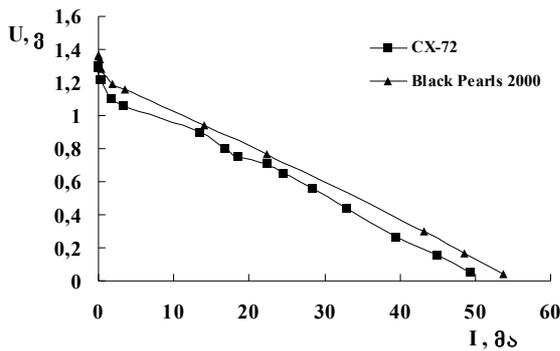


ნახ. 4. ა, ბ ჰაერ-Al ელემენტის მახასიათებლები:

ა - ვოლტ-ამპერული მახასიათებლები; ბ - სიმძლავრის დენის სიმკვრივეზე დამოკიდებულება. კათოდი – Black Pearls 2000, $S_k = 6.7 \text{ სმ}^2$, ანოდი – ალუმინის ფირფიტა ($S_a = 9 \text{ სმ}^2$), მემბრანა – MA-40, ჰაერის წნევა – 300-350 პა

ელექტროლიტში კალიუმის ჰიდროქსიდის კონცენტრაციის გავლენა ჰაერ-Al ელემენტის მახასიათებლებზე. ელექტროლიტის ხსნარში კალიუმის ჰიდროქსიდის კონცენტრაციის 1 M-დან 6 M-მდე გაზრდის დადებითი გავლენა ჰაერ-Al სათბობის ელემენტის ენერგეტიკულ მახასიათებლებზე; დენის სიმკვრივე – ძაბვა და დენის სიმკვრივე – სიმძლავრე, რაც განპირობებულია ხსნარის წინააღობის შემცირებით, ნაჩვენებია ნახ. 4ა,ბ.

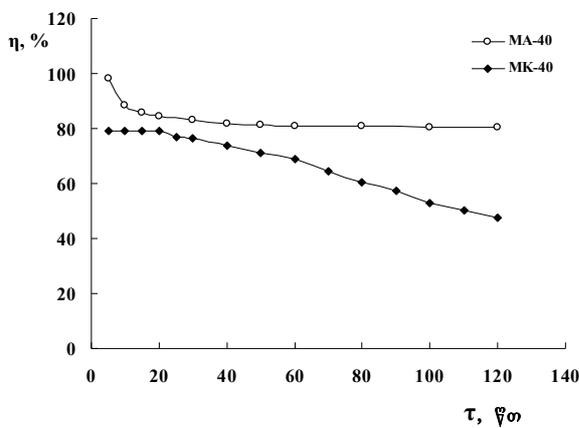
გაზ-დიფუზიური კათოდის მასალის გავლენა ჰაერ-Al ელემენტის მახასიათებლებზე. XC-72 და Black Pearls 2000 საკათოდე მასალების გავლენა ელემენტის ვოლტ-ამპერულ და ენერგეტიკულ მახასიათებლებზე ნაჩვენებია ნახ. 5ა, ბ. ელექტროდად "Black Pearls 2000" გამოყენებისას ელემენტის მაქსიმალური სიმძლავრე და დენის სიმკვრივე, შესაბამისად, შეადგენდა 115 მვტ და 53 მა სმ⁻²; მაშინ როდესაც "XC-72" კათოდის გამოყენების დროს ეს მნიშვნელობები შესაბამისად, შემცირდა 107 მვტ და 49 მა სმ⁻²-დე. ეს შეიძლება აიხსნას გაზ-დიფუზიური ელექტროდების ზედაპირზე დაფენილი აქტიური ნანონაწილაკების ზედაპირის ჭეშმარიტ ფართობს შორის არსებული განსხვავებით. ცნობილია, რომ XC-72R ტიპში შემაგალი მურის 1 გ (ნაწილაკის ზომა 30 ნმ) ფართი შეადგენს 254 მ², ხოლო "Black Pearls 2000"-ში შემაგალი მურის 1 გ (ზომით 15 ნმ) ფართი - 1475 მ². გაზრდილი ხვედრითი ფართის პირობებში მცირდება ჭეშმარიტი დენის სიმკვრივე და შესაბამისად, ნაკლებია კათოდური პოლარიზაცია, რაც დადებითად აისახება დენის წყაროს მუშაობაზე. ზემოთქმულის გათვალისწინებით, შემდგომ ცდებში გაზ-დიფუზიურ კათოდად გამოყენებული იყო "Black Pearls 2000".



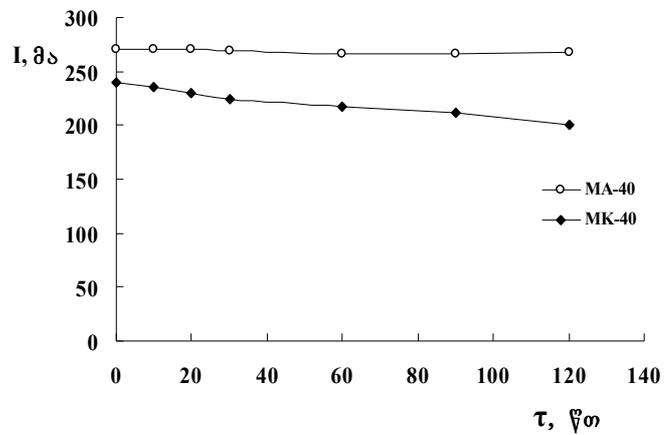
ნახ. 5. ა, ბ ჰაერ-Al ელემენტის მახასიათებლები:

ა - ვოლტ-ამპერული მახასიათებლები, ბ - სიმძლავრის დამოკიდებულება დენისაგან. ანოლიტი და კათოლიტი – 2M KOH, მემბრანა – MA-40, ჰაერის წნევა – 300-350 პა

იონსელექტიური მემბრანის ტიპის გავლენა წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავალზე. წყალბადის პეროქსიდის გენერაციის პროცესი შესწავლილი იქნა როგორც ანიონსელექტიური, ისე კათიონსელექტიური მემბრანებით გაყოფილ 1M KOH ხსნარში (ნახ. 6). ანიონგაცვლითი MA-40 მემბრანის გამოყენებისას წყალბადის პეროქსიდის დენითი გამოსავალი 100%-დან ეცემოდა 85%-მდე 2 სთ განმავლობაში, მაშინ როდესაც კათიონგაცვლითი MK-40 მემბრანის შემთხვევაში H₂O₂ საწყისი დენითი გამოსავალი დროის იმავე შუალედში 80%-დან ეცემოდა 45%-მდე. გარდა ამისა, ანიონტური მემბრანის გამოყენების დროს გენერირებული დენი (270 მა) დროში არ იცვლებოდა, ხოლო კათიონტური მემბრანის დროს 2 სთ-ში 240 მა-დან მცირდებოდა 200 მა-მდე (ნახ. 7).

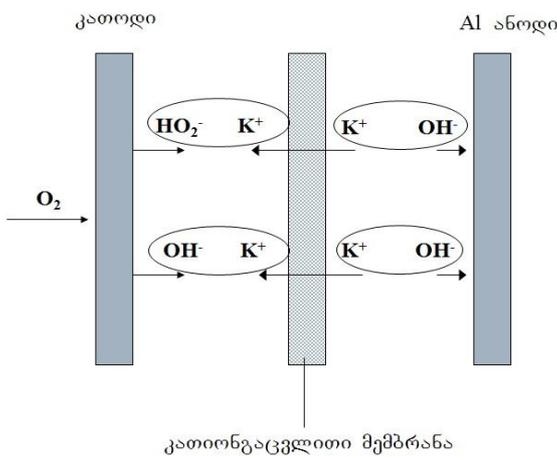


ნახ. 6. წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავლის დამოკიდებულება დროისაგან. კათოლიტი – Black Pearls 2000 ($S_p = 6.7 \text{ სმ}^2$), ანოლიტი – ალუმინის ფირფიტა ($S_a = 9 \text{ სმ}^2$), ანოლიტი – 1M KOH, კათოლიტი – 1M KOH, ჰაერის წნევა - 300-350 პა

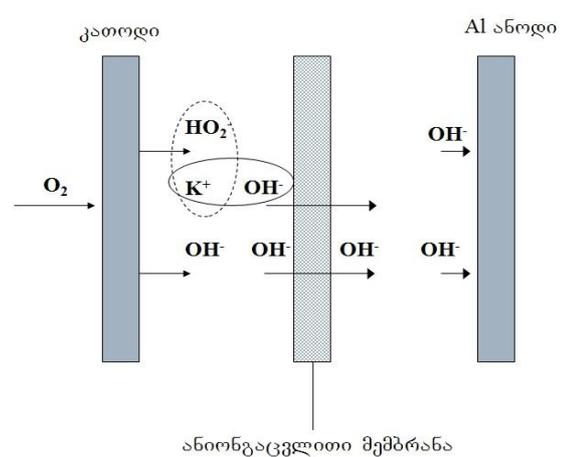


ნახ. 7. გენერირებული დენის დამოკიდებულება დროისაგან ანიონტური და კათიონტური მემბრანების გამოყენებისას

ანიონსელექტიური მემბრანის დადებითი გავლენა კათიონსელექტიურთან შედარებით შეიძლება აიხსნას ელექტროდებზე წარმოქმნილი და დახარჯული იონების მატერიალური ბალანსისა და მემბრანაში მათი უპირატესი გადასვლის გათვალისწინებით. ალუმინის ანოდურ დაჟანგვაში მონაწილეობენ OH⁻ იონები, (რეაქცია 2), ხოლო ანოლიტში დარჩენილი ჭარბი K⁺ კათიონები კათიონგაცვლითი მემბრანის გავლით მიგრირებენ კათოლიტში და ელექტრულად ანეიტრალეზდებიან კათოდზე გენერირებულ პეროქსიდისა და ჰიდროქსიდის ანიონებს (ნახ. 8). შედეგად ანოლიტში მცირდება ტუტის კონცენტრაცია, იზრდება შიდა წინააღობა, მცირდება დენი და შესაბამისად, მიღებული წყალბადის პეროქსიდის რაოდენობა.



ნახ. 8. იონების მოძრაობა O₂(ჰაერ)-Al სათბობის ელემენტში კათიონითი მემბრანის გამოყენების დროს



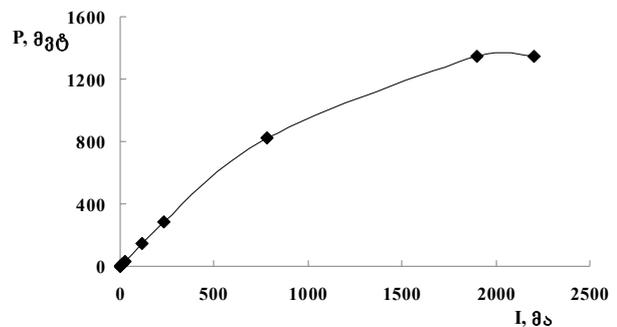
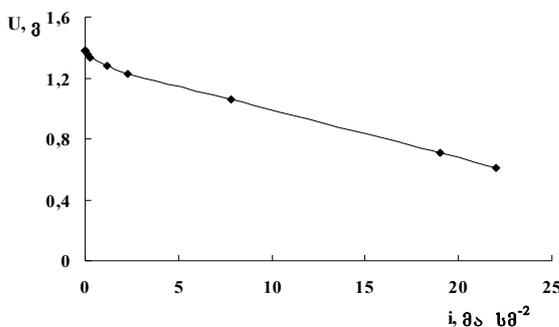
ნახ. 9. იონების მოძრაობა O₂(ჰაერ)-Al სათბობის ელემენტში ანიონითი მემბრანის გამოყენების დროს

ანიონითი მემბრანის გამოყენების შემთხვევაში კათოდური რეაქციის ($O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow HO_2^- + OH^-$) შედეგად წარმოქმნილი ჰიდროქსიდის იონები მიგრირებენ ანოდიტში, სადაც ავსებენ OH⁻ იონების დანაკლისს, რომლებიც იხარჯებიან ანოდურ რეაქციაში (ნახ. 9). ამის გამო ანოდიტში და კათოდიტში პრაქტიკულად შენარჩუნებულია ტუტის კონცენტრაციები და შესაბამისად, გენერირებული დენის მნიშვნელობა და წყალბადის პეროქსიდის წარმადობაც სტაბილურია.

ამრიგად, გამოსაცდელ პროცესში ანიონსელექტიური მემბრანის გამოყენებას გააჩნია უპირატესობა კათიონსელექტიურ მემბრანასთან შედარებით, რის გამოც შემდგომი ცდები ჩატარებული იყო ანიონითი მემბრანით გაყოფილ უჯრედებში.

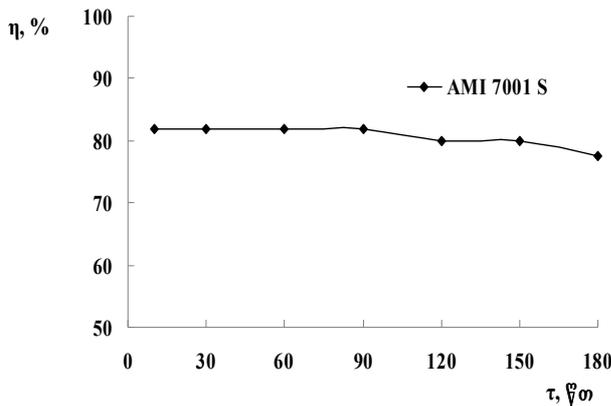
3.2. ჰაერ-Al ელემენტის გამოცდა გამსხვილებულ მასშტაბში

პროცესის მასშტაბირების შესაძლებლობის დადგენის მიზნით დამზადებული და გამოცდილი იქნა გამსხვილებული ზომის ჰაერ-Al სათბობის ელემენტი, რომელშიც კათოდისა და ანოდის გეომეტრიული ფართობი იყო 100 სმ², რაც ზემოთ აღწერილი მცირე ზომის ელემენტის კათოდის ფართს 15-ჯერ, ხოლო ანოდისას კი 11-ჯერ აღემატებოდა. სათბობის ელემენტის კონსტრუქცია მცირე ზომის ელემენტის ანალოგიური იყო. კათოდად გამოყენებული იყო Black Pearls 2000 ტიპის გაზდიფუზიური ელექტროდი გაძლიერებული ჰიდროფობური დანამატით, ანოდად – ალუმინის ფირფიტა. ანოდური და კათოდური არეების განსაცალკევებლად გამოყენებული იყო ანიონსელექტიური მემბრანები: AMI 7001 S (აშშ), MA-40 (რუსეთი) და NAFION 117 (აშშ); ელექტროლიტად – NaOH და NaCl ხსნარები.

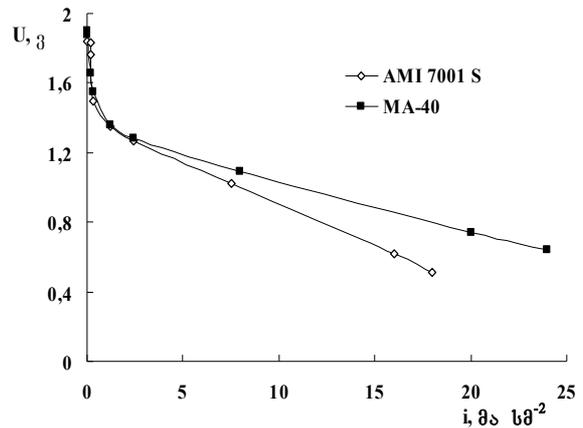


ნახ. 10. გაზრდილი ზომის O₂(ჰაერ)-Al ელემენტის ვოლტ-ამპერული მახასიათებლები: კათოდიტი – 1M NaOH; ანოდიტი – 1M NaOH; მემბრანა – AMI 7001S; ჰაერის მიწოდების წნევა – 300-350 პა; კათოდიტისა და ანოდიტის ცირკულაციის სიჩქარე – 1000 მლ/წთ

ელემენტის კათოდური და ანოდური ფართის გაზრდამ გამოიწვია ელემენტის ვოლტ-ამპერული მახასიათებლების გაუმჯობესება. მცირე ზომის ელემენტში მაქსიმალურ ხვედრით სიმძლავრეზე 10.4 მგტ სმ⁻² დენის სიმკვრივე შეადგენდა 17 მა სმ⁻² (ნახ.3), ხოლო იგივე პირობებში გაზრდილი ზომის დენის წყაროში მაქსიმალურ ხვედრით სიმძლავრეზე 14 მგტ სმ⁻² დენის სიმკვრივე იყო 23 მა სმ⁻² (ნახ.10 ა,ბ). წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავალმა 90 წთ-ის შემდეგ დაიწყო შემცირება 82%-დან და 180 წთ-ზე შეადგინა 77.5% (ნახ. 11). პეროქსიდის დაშლის სიჩქარის ზრდა დაკავშირებული უნდა იყოს გაზრდილი ზომი უჯრედში მისი რაოდენობის მატებასთან [15,16].

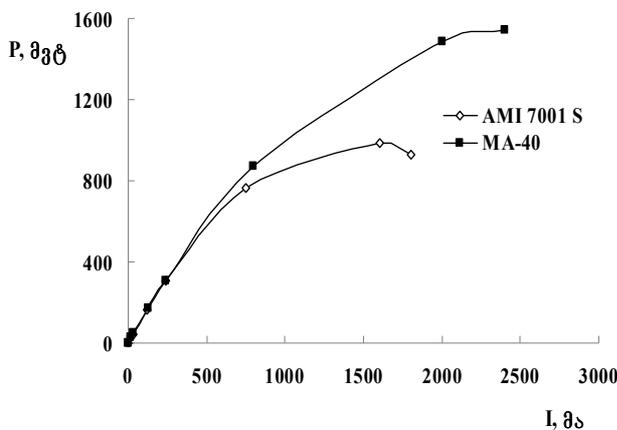


ნახ. 11. H₂O₂ დენის გამოსავლის დამოკიდებულება დროზე; კათოლიტი – 1M NaOH; ანოლიტი – 1M NaOH; მემბრანა – AMI 7001S

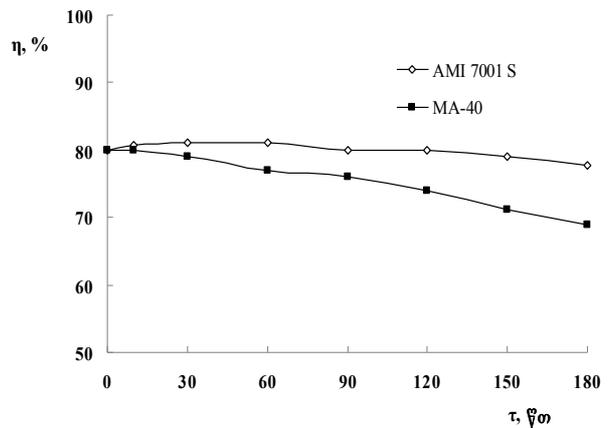


ნახ. 12. ჰაერ-Al ელემენტის ვოლტ-ამპერული მახასიათებლები: კათოლიტი – 30 გ ლ⁻¹ NaCl; ანოლიტი – 6M NaOH

ნახ. 12 და 13 მოცემულია კათოლიტად ნატრიუმის ქლორიდის (30 გ/ლ NaCl) შემცველი ჰაერ-Al სათბობის ელემენტის ელექტრული მახასიათებლები. ანიონურ მემბრანებად გამოყენებული იყო AMI 7001S და MA-40, ხოლო ანოლიტად – 6M NaOH ხსნარი. MA-40 მემბრანის გამოყენების შემთხვევაში მაქსიმალური სიმძლავრე 1543 მგტ მიღებული იქნა 2400 მა გენერირებულ დენზე, ხოლო AMI 7001S მემბრანიან ელემენტში მაქსიმალური სიმძლავრე 984 მგტ. მიიღებოდა 1600 მა დენზე. AMI 7001S მემბრანის გამოყენებისას წყალბადის პეროქსიდის დენითი გამოსავალი 180 წთ-ის განმავლობაში პრაქტიკულად სტაბილური იყო (80%), მაშინ როდესაც MA-40 მემბრანის გამოყენებისას H₂O₂-ის დენითი გამოსავალი საწყისი 80%-დან თანდათანობით ეცემოდა და 180 წთ-ზე შეადგენდა 69% (ნახ. 14)

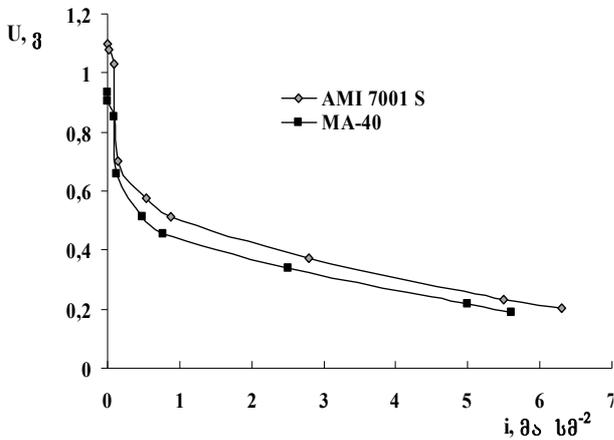


ნახ. 13. ჰაერ-Al ელემენტის სიმძლავრის დენის სიმკვრივისაგან დამოკიდებულება: კათოლიტი – 30 გ ლ⁻¹ NaCl; ანოლიტი – 6M NaOH

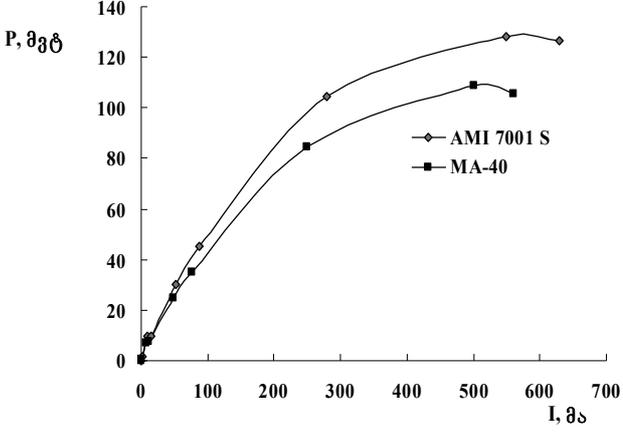


ნახ. 14. H₂O₂ დენითი გამოსავლის დამოკიდებულება დროში სხვადასხვა მემბრანების გამოყენებით: კათოლიტი – 30 გ ლ⁻¹ NaCl; ანოლიტი – 6M NaOH

ქვემოთ აღწერილ ცდებში ანოლიტად და კათოლიტად გამოყენებული იყო შესაბამისად 30 გ/ლ და 150 გ/ლ NaCl ელექტროლიტები (ნახ. 15, 16). მოცემული გრაფიკებიდან ჩანს, რომ ანოლიტში ნატრიუმის ჰიდროქსიდის ქლორიდის ხსნარით შეცვლამ თითქმის 3-ჯერ გაუარესა სათბობის ელემენტის წარმადობა. ორი გამოყენებულ მემბრანიდან კი უპირატესობა ამერიკული AMI 7001S მემბრანით მუშაობას უნდა მიენიჭოს.



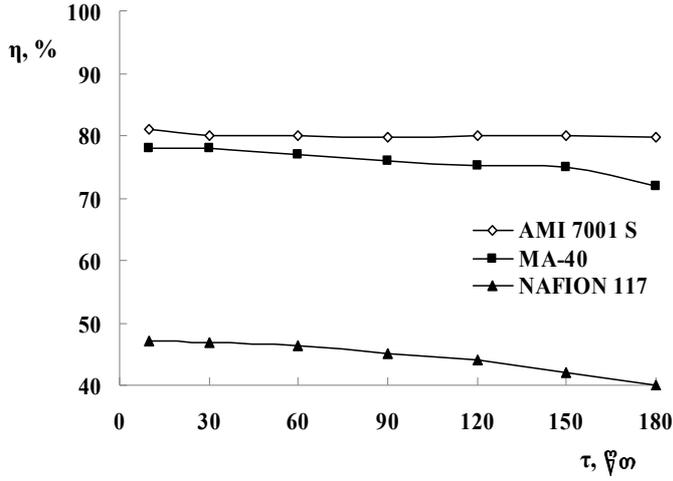
ნახ. 15. ჰაერ-Al ელემენტის ვოლტ-ამპერული მახასიათებლები: კათოლიტი – 30 გ ლ⁻¹ NaCl; ანოლიტი – 150 გ ლ⁻¹ NaCl



ნახ. 16. ჰაერ-Al ელემენტის ვატ-ამპერული მახასიათებლები: კათოლიტი – 30 გ ლ⁻¹ NaCl; ანოლიტი – 150 გ ლ⁻¹ NaCl

AMI 7001S მემბრანის გამოყენებისას წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავალი 180 წთ-ის განმავლობაში არ იცვლებოდა და შეადგენდა 80%. MA-40 მემბრანის შემთხვევაში H₂O₂ დენით გამოსავალი იმავე დროის განმავლობაში იცვლებოდა 78%-დან 72%-მდე.

კათიონგაცვლითი NAFION 117 მემბრანის გამოყენების დროს (ნახ. 17) სათბობის ელემენტის ანოლიტში შენარჩუნებული იყო ნეიტრალური გარემო, ხოლო კათოლიტში ტუტის შემცველობა იზრდებოდა (მსგავსი მოვლენა შემჩნეული იყო მცირე ზომის რეაქტორშიც); H₂O₂ დენით გამოსავალი იცვლებოდა 47%-40%-ის ფარგლებში.



ნახ. 17. H₂O₂ დენის გამოსავლის დამოკიდებულება დროზე სხვადასხვა მემბრანების გამოყენების პირობებში: კათოლიტი – 30 გ ლ⁻¹ NaCl; ანოლიტი – 150 გ ლ⁻¹ NaCl

4. დასკვნა

ნაჩვენებია ჰაერ-ალუმინის სათბობის ელემენტის ორიგინალურ სისტემაში წყალბადის პეროქსიდის სტაბილური ელექტროლიტით ელექტროგენერაციის შესაძლებლობა. შესწავლილია ამ

სისტემის ელექტრულ მახასიათებლებზე და პროექტის დენის გამოსავალზე ელექტროლიტის, საელექტროდე და სამემბრანე მასალების ბუნების გავლენა, მონაცემების დამოკიდებულება ელექტროლიტის კონცენტრაციისა და ტემპერატურისგან. ადგენილი იქნა, რომ მცირე ზომის უჯრედში ($S_p = 6.7 \text{ სმ}^2$), საკათოდე მასალად Black Pearls 2000, ელექტროლიტად 1M KOH ხსნარის, ხოლო ანიონსელექტიურ მემბრანად MA-40 გამოყენებისას გარე წინაღობის $10^4 \Omega$ -დან $10^{-1} \Omega$ -მდე ცვლილების დროს ელემენტის სიმძლავრე იცვლებოდა $0.39 \text{ მვტ-დან } 53.6 \text{ მვტ-მდე}$, გენერირებული დენის მაქსიმალური სიმკვრივე შეადგენდა $100 \text{ მა}\cdot\text{სმ}^{-2}$; წყალბადის პეროქსიდი მიიღებოდა $58.3 \text{ მგ}\cdot\text{სთ}^{-1}\cdot\text{სმ}^{-2}$ სიჩქარით 85% დენით გამოსავლით.

ნაჩვენებია უჯრედის მასშტაბირების წარმატებული შესაძლებლობა – თუკი მცირე ზომის დანადგარში მაქსიმალური ხვედრითი სიმძლავრე 10.4 მვტ სმ^{-2} შეადგენდა, რომელიც 17 მა სმ^{-2} დენის სიმკვრივეზე ხორციელდებოდა, იგივე პირობებში ელექტროლის ფართის 15 -ჯერ გაზრდისას კი დენის წყაროს მაქსიმალურმა ხვედრითმა სიმძლავრემ 14 მვტ სმ^{-2} შეადგინა, რაც დენის 23 მა სმ^{-2} სიმკვრივეზე დაფიქსირდა. წყალბადის პეროქსიდის დენით გამოსავალმა გაზრდილი ზომის უჯრედში საწყის პერიოდში 82% შეადგინა, 90 წთ-ის შემდეგ კი დაიწყო შემცირება და 180 წთ-ზე შეადგინა 77.5% .

დადგენილია ელემენტებში ტუტის გარდა ელექტროლიტად ნატრიუმის ქლორიდის გამოყენების შესაძლებლობაც, რაც მიუხედავად იმისა, რომ მარილოვან დენის წყაროებში ენერგოტევადობა თითქმის 2 -ჯერ კლებულობს ტუტე ელემენტებთან შედარებით, მომხმარებლისთვის გარკვეულ უპირატესობებს უზრუნველყოფს, რადგან ისინი მომსახურებაში უფრო იაფი, ხელმისაწვდომი და უსაფრთხოა, განსაკუთრებით საზღვაო და სანაპიროს მიმდებარე პირობებში ექსპლუატაციისას.

ავტორები მადლობას უხდებიან შოთა რუსთაველის ეროვნულ სამეცნიერო ფონდს GNS/ST08/7-483 პროექტის ფინანსირებისთვის, რამაც შესაძლებელი გახადა წინამდებარე გამოკვლევის ჩატარება

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Коровин Н. В.* Электрохимическая энергетика, 2001, т. 1, № 1, 2, с. 16.
2. *Скундин А.М., Осетрова Н.И.* Электрохимическая энергетика, 2005, т. 5, № 1, с. 3.
3. *Li Q., Bjerrum N.J. J. Power Sources*, 2002, V.110, p. 1.
4. *Rota M., Comninellis Ch. J. Appl. Electrochem.*, 1995, V. 25, p. 114.
5. *Hamlen R.* Handbook of Batteries, Ed. Linden. N.Y. McGraw Hill, 1995, p. 38.
6. *A.J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan (eds.).* Standard Potentials in Aqueous Solution, Marcel Dekker, New York, 1985
7. *Ferrando W.A. J. Power Sources*, 2004, V. 130, p.309.
8. *Muller S., Holzer F., Desilvestro J., Haas O. J. Appl. Electrochem.*, V. 26, 1996, p.1217.
9. *Валигова И.В., Коровин Н.В., Клейменов Б.В., Дьячков Е.В.* Фундаментальные проблемы электрохимической энергетики: Материалы IV Международной конференции, Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 1999, с. 169.
10. *Е. Кулаков, С. Севрук, А. Фармаковская.* Наука и жизнь, № 2, 1998.
11. *Deuchars G.D. et al.* Ocean 93. Engineering in Harmony with Ocean: Proceedings, 1993, V.2, p. 158.
12. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater.* 16th edh. American Public Health Association, 1985, p.537.
13. *Крешков А.П.* Кн. Основы аналитической химии, т. II, 1961, с. 167.
14. *Experiment Instruction for Hydro-Genius TM Professional*, Berlin, 2000, p.16.
15. *G.R. Agladze, G.S. Tsursumia, B-I. Jung, J-S. Kim and G.Gorelishvili. J. Applied Electrochem.* (2007) 37-383.
16. *G. Agladze, P. Nikoleishvili.* Application on Georgian Patent № AP 2010 12391/01.

CO-GENERATION OF HYDROGEN PEROXIDE IN ALUMINUM-AIR FUEL CELLGiorgi Agladze^{1,2}, Paata Nikoleishvili¹, Giorgi Gorelishvili^{1,2}, Valentina Kveselava¹,
Gigla Tsurtsunia, Marine Avaliani¹, Izolda Kakhniashvili^{1,2}, David Gogol^{1,2}¹*Ivane Javakhishvili Tbilisi Stat University**Rafael Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry*²*Georgian Technical University***SUMMARY**

A novel system of air-aluminum fuel cell, operating with formation of the valuable oxidant and disinfectant - hydrogen peroxide, in the cathodic chamber was developed. Comparative study of influence of different types of used electrode materials for gas-diffusion cathodes (Black Pearls 2000 and VOLCAN XC-72); ion-exchange membranes (anion-selective MA-40 and AMI 7001S as well as cation-selective MK-40 and NAFION 115); nature, concentration and temperature of electrolytes (NaOH, KOH, NaCl) on electrical characteristics of the semi-FC and on H₂O₂ generation rate and current efficiency in a small scale O₂ (air)-Al fuel cell (GDE with active area 6.7 cm²) has been performed. Up to 100 mA cm⁻² current density has been registered when the cell outer resistance was changed from 10⁴ Ω до 10⁻¹ Ω, and production of hydrogen peroxide with maximal 58 mg h⁻¹ cm⁻² rate and 95% current efficiency had been obtained when 10,4 mW cm⁻² specific power was generated at 17 mA cm⁻². Current density in the fuel cell (FC), divided by MA-40 anion-selective membrane and operated with sodium hydroxide used as an electrolyte at 20-30⁰C and Black Pearls 2000 (BP 2000) type GDE fed by air at 400 Pa pressure. Specific generated power was even enhanced to 14 mW cm⁻² at 23 mA cm⁻² current density when active electrode area of the air-Al FC was scaled up in 15 times to 100 cm². Specific generated power has been doubled when potassium hydroxide was used as an electrolyte instead of sodium hydroxide. Effective performance of the novel system had been obtained also when 30-150 g L⁻¹ solutions of sodium chloride were used. Despite the lower specific energy, availability, cheapness and safety of air-Al FCs operated with co-generation of H₂O₂ in saline electrolytes determines perspectives of their utilization in insulated, space, marine, coastal and remote regions for tourist and military groups, interested in individual energy sources, combined with ability of disinfection of water, polluted by microorganisms and organic substances.

**КОГЕНЕРАЦИЯ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ВОЗДУШНО-АЛЮМИНИЕВОМ
ТОПЛИВНОМ ЭЛЕМЕНТЕ**Г.Р.Агладзе^{1,2}, П.О.Николеишвили¹, Г.Г.Горелишвили^{1,2}, В.М.Квеселава¹, Г.С.Цурцумия^{1,2},
М.А.Авалиани¹, И.Б.Кахниашвили^{1,2}, Д.Г.Гоголь^{1,2}¹*Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили**Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе*²*Грузинский технический университет***РЕЗЮМЕ**

Предложена оригинальная система воздушно-алюминиевого источника тока, генерирующая совместно с электрическим током пероксид водорода в катодном пространстве. Изучено влияние различных анионселективных (MA-40, AMI 7001S) и катионселективных (MK-40, NAFION 117) мембран, электродных материалов (XC-72 и Black Pearls 2000) и размеров газ-диффузионных катодов, состава электролитов (NaOH, KOH, NaCl), их концентраций и температуры на рабочие характеристики этого источника тока и выход по току пероксида водорода. В ячейке с поверхностью катода 6.7 см², при использовании катодным материалом Black Pearls 2000, анионселективной мембраны MA-40 и изменении внешнего сопротивления от 10⁴ до 10⁻¹ Ω, максимальное значение плотности тока составило 100 mA cm⁻², скорости образования пероксида водорода - 58.3 мг ч⁻¹ см⁻² и выхода по току H₂O₂ - 95%. Показана возможность улучшения электрических характеристик источника тока с его масштабированием. При использовании катода с поверхностью 6.7 см² и 1M раствора NaOH электролитом, удельная мощность элемента составила 10.4 мВт см⁻², в то время как 15-кратное увеличение площади катода привело к повышению мощности до 14 мВт см⁻² (35% прирост мощности на единицу поверхности). Показана также возможность работы источника тока воздушно-алюминиевой системы с использованием 30-150 г л⁻¹ растворов NaCl.

СИНТЕЗ И АНОМЕРНЫЙ СОСТАВ N-ГЛИКОЗИДОВ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ АМИНОБЕНЗОЙНЫХ КИСЛОТ

Р.И.Кублашвили, М.О.Лабарткава, И.Г.Абдушелишвили*, К.П.Гиоргадзе, Н.Г.Каркашадзе**,
К.Г.Эбралидзе**

Тбилисский государственный университет им. И. Джавахишвили.

** Грузинский аграрный университет*

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

Синтезированы N-гликозиды на основе сложных эфиров аминокислот (метилловый эфир 2-аминобензойной кислоты, бутиловый эфир 4-аминобензойной кислоты) и альдоз (D-глюкоза, D-галактоза, D-манноза, L-рамноза, D-ксилоза, L-арабиноза). Методом ЯМР ¹³C установлен аномерный и изомерный состав синтезированных продуктов.

Бутиловый эфир 4-аминобензойной кислоты обладает способностью блокировать проводимость нерва и широко применяется в качестве местного обезболивающего средства [1,2]; метилловый эфир 2-аминобензойной кислоты используется в косметических композициях в качестве солнцезащитного компонента и антиоксиданта [1]; это вещество содержится в вине [3] и используется в пищевой промышленности в качестве вкусовой добавки [4]. Один из возможных путей метаболизма аминокислот в клетке - их N-гликозилирование, в результате чего их биологическая активность существенно меняется [5, 6].

N-гликозиды сложных эфиров аминокислот изучены недостаточно. Мы решили синтезировать N-гликозиды метилового эфира 2-аминобензойной кислоты и бутилового эфира 4-аминобензойной кислоты, и исследовать аномерный состав синтезированных N-гликозидов; использовали метод непосредственного взаимодействия агликона и незащищенного углевода в среде этанола, без присутствия катализатора [7]; в качестве углеводного компонента использовались альдозы: D-глюкоза, D-галактоза, D-манноза, L-рамноза, D-ксилоза и L-арабиноза.

Таблица 1. Синтезированные N-гликозиды сложных эфиров аминокислот

№	Соединение	Выход, %	Т. пл., °C
1	N-D-Галактозид метилового эфира о-аминобензойной кислоты	55	154-155
2	N-D-Маннозид метилового эфира о-аминобензойной кислоты	63	157-158
3	N- L-Рамнозид метилового эфира о-аминобензойной кислоты	60	168
4	N-D-Ксилозид метилового эфира о-аминобензойной кислоты	57	133-134
5	N- D-Глюкозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	78	120-121
6	N- D-Галактозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	80	124-125
7	N- D-Маннозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	80	163
8	N- L-Рамнозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	80	140
9	N- D-Ксилозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	78	94-95
10	N- L-Арабинозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	75	146-148

При исследовании реакции гликозирования о- и п-аминобензойных кислот было показано, что одновременно с образованием целевых N-гликозидов, происходит их дальнейшее превращение в меланоидины [7]. Однако оказалось, что сложные эфиры этих кислот (метилловый эфир о-аминобензойной кислоты и бутиловый эфир п-аминобензойной кислоты), в указанных условиях реакций, с исследуемыми нами альдозами не образует меланоидины; причиной этого, по-видимому, является то, что в результате эстерификации карбоксильной группы, на аминогруппу уже не влияет обусловленный карбоксилат-анионом сильный положительный индукционный эффект.

N-гликозиды значительно легче образуются из бутилового эфира 4-аминобензойной кислоты, чем из метилового эфира 2-аминобензойной кислоты. На основе метилового эфира 2-аминобензойной кислоты нам вообще не удалось получить N-глюкозид и N-арабинозид, а другие N-гликозиды были получены сравнительно с низкими выходами (Таблица 1).

При анализе ИК спектров следует учитывать, что большинство N-гликозидов имеют циклическое строение пираноз, поскольку их спектральные характеристики свидетельствуют о наличии аминного азота, углеводного кольца и об отсутствии группы $>C=N$ [8]. Для всех указанных N-глюкозидов наблюдаются следующие частоты: 3380-3325 (ОН валент.), 2910-2860 (СН валент.), 1660-1600 (C_6H_6), 1530-1520 (N-гликозидная связь), 1550-1540 (СН деформ., С-ОН валент.), 1375-1370 (СN валент.), 1290-1250 (ОН деформ., СО валент.), 1180-1170 (СN валент. аномерного центра С1), 1060-1000 (цикла углевода), 850-800 и 780-750 (пиранозного цикла N-гликозиламинов), 650-640 (СN валент. аномерного центра С1).

Таблица 2. Химические сдвиги ^{13}C атомов углеводных фрагментов N-гликозидов эфиров аминобензойных кислот и их аномерный состав (%)

№	Соединение	Химический сдвиг ^{13}C , м.д.						%
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	
1	N-β-D-Галактозид метилового эфира о-аминобензойной кислоты	84.2	73.5	74.2	70.3	75.9	60.55	100
2	N-β-D-Маннозид метилового эфира о-аминобензойной кислоты	80.1	70.8	70.6	67.4	73.2	61.5	100
3	N-β-L-Рамнозид метилового эфира о-аминобензойной кислоты	79.9	70.8	71.8	73.9	67.6	17.9	100
4	N-β-D-Ксилозид метилового эфира о-аминобензойной кислоты	84.3	74.7	77.1	70.1	66.2		100
5	N-β-D-Глюкопиранозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	83.9	73.0	77.5	70.1	77.7	60.9	77.8
6	N-α-D-Глюкопиранозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	81.5	72.4	73.1	70.1	77.0	61.3	22.2
7	N-β-D-Галактопиранозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	84.5	72.1	73.5	68.3	75.7	60.5	100
8	N-β-D-Маннопиранозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	80.9	70.9	74.3	67.0	78.0	61.2	100
9	N-β-L-Рамнопиранозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	80.7	71.0	74.0	72.0	72.6	18.1	100
10	N-β-D-Ксилопиранозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	84.7	72.8	77.6	69.8	66.4	–	100
11	N-β-L-Арабопиранозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	82.9	67.6	69.4	68.1	62.7	–	72.8
12	N-α-L-Арабопиранозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	84.4	70.1	73.5	69.6	66.2	–	27.2

При интерпретации ^{13}C ЯМР спектров (Таблицы 2 и 3) исходили из факта, что при данной реакции аминированная полуацетальная гидроксильная группа моносахарида. Следовательно, при замещении более электроотрицательного кислорода менее электроотрицательным азотом, заместитель оказывает наибольшее влияние на C_1 . Такое замещение обуславливает увеличение электронной плотности у C_1 , и в результате она перемещается в сильное поле на 10-15 м.д. Поэтому, из группы сигналов легко выделить данный сигнал, который расположен в диапазоне 80-85 м.д. Указанную резонансную частоту C_1 можно использовать в качестве специфического показателя образования $\text{C}_1\text{-N}$ связи (образования N-гликозида). В наиболее сильное поле резонируют углеродные атомы, связанные с первичными и вторичными спиртовыми группами альдоз.

Таблица 3. Химические сдвиги ^{13}C атомов ароматического фрагмента N-гликозидов эфиров аминокислот.

№	Соединение	Химический сдвиг ^{13}C , м.д.										
		C1	C2	C3	C4	C5	C6	COO	OCH ₂	CH ₂	CH ₂	CH ₃
1	N-β-D-Галактозид метилового эфира о-аминобензойной кислоты	149.6	113.4	130.8	116.2	134.6	110.1	168.0	(OCH ₂) 51.7			
2	N-β-D-Маннозид метилового эфира о-аминобензойной кислоты	148.7	113.5	130.8	115.9	134.5	110.2	167.7	(OCH ₂) 51.6			
3	N-β-L-Рамнозид метилового эфира о-аминобензойной кислоты	148.6	113.3	130.8	115.9	134.4	110.3	167.6	(OCH ₂) 51.5			
4	N-β-D-Ксилозид метилового эфира о-аминобензойной кислоты	149.2	113.3	130.7	116.6	134.5	110.4	167.8	(OCH ₂) 51.6			
5	N-β-D-Глюкопиранозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	151.7	112.9	130.6	118.0	130.6	112.9	169.6	63.5	30.5	18.9	13.7
6	N-α-D-Глюкопиранозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	-	112.4	130.7	117.8	130.7	112.4	169.7	63.5	30.5	18.9	13.7
7	N-β-D-Галактопиранозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	151.7	112.4	130.7	117.6	130.7	112.4	165.9	63.4	30.5	18.9	13.7
8	N-β-D-Маннопиранозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	150.9	112.9	130.7	118.1	130.7	112.9	165.9	63.5	30.4	16.9	13.7
9	N-β-L-Рамнопиранозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	150.9	112.9	130.7	118.2	130.7	112.9	165.9	63.5	30.5	18.9	13.7
10	N-β-D-Ксилопиранозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	165.8	112.4	130.7	117.9	130.7	112.4	165.8	63.4	30.4	18.4	13.7
11	N-β-L-Арабопиранозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	151.5	112.4	130.8	117.9	130.8	112.4	165.9	63.5	30.5	18.9	13.7
12	N-α-L-Арабопиранозид н-бутилового эфира п-аминобензойной кислоты	151.5	112.4	130.8	117.9	130.7	112.4	165.9	63.5	30.5	18.9	13.7

В наиболее слабое поле резонируют углеродные атомы, связанные с двумя электроотрицательными атомами (O-C-N). Химический сдвиг β-конформеров большинства из моносахаридов (кроме маннозы, рамнозы и арабинозы) больше, чем химический сдвиг α-

конформеров [9, 10], поэтому сигналы, расположенные в сравнительно слабое поле, относятся к β -аномерам, а сигналы расположенные в сравнительно сильное поле – к α -аномерам. Соотношения β - и α -аномеров, вычислены с учетом продолжительности реакции аномерного углерода и интенсивности сигнала.

Эти данные показывают, что исследуемые N-гликозиды сложных эфиров аминокислот имеют пиранозную структуру. В равновесных по аномеризации растворах преобладает более устойчивая β -аномерная форма (Таблицы 2 и 3).

В таблице 4 сопоставлены аномерные составы исходных альдоз, соответствующих N-гликозидов аминокислот и соответствующих N-гликозидов сложных эфиров аминокислот.

Таблица 4. Аномерный состав исходных альдоз, соответствующих N-гликозидов аминокислот и соответствующих N-гликозидов сложных эфиров аминокислот.

Углевод	Пираноза		Фураноза
	α , %	β , %	
D-Ксилоза	37	63	
L-Арабиноза	63	34	3%
L-Рамноза	56	44	
D-Маноза	68	32	
D-Глюкоза	36	64	
D-Галактоза	36	64	Следы
<u>N-гликозид аминокислоты</u>			
N-о-Карбоксифенил-D-ксилозиламин	37	63	
N-о-Карбоксифенил-L-рамнозиламин	9	91	
N-о-Карбоксифенил-D-манозиламин	7	93	
N-о-Карбоксифенил-D-галактозиламин	73	27	
N-п-Карбоксифенил-D-ксилозиламин		100	
N-п-Карбоксифенил-L-арабинозиламин	54	27	19
N-п-Карбоксифенил-L-рамнозиламин		100	
N-п-Карбоксифенил-D-манозиламин		100	
N-п-Карбоксифенил-D-глюкозиламин	13	87	
N-п-Карбоксифенил-D-галактозиламин	20	80	
<u>N-гликозид сложного эфира аминокислоты</u>			
Метилвый эфир N-о-карбоксифенил-D-ксилозиламина		100	
Метилвый эфир N-о-карбоксифенил-L-рамнозиламина		100	
Метилвый эфир N-о-карбоксифенил-D-манозиламина		100	
Метилвый эфир N-о-карбоксифенил-D-галактозиламина		100	
Бутиловый эфир N-п-карбоксифенил-D-ксилозиламина		100	
Бутиловый эфир N-п-карбоксифенил-L-арабинозиламина	17	83	
Бутиловый эфир N-п-карбоксифенил-L-рамнозиламина		100	
Бутиловый эфир N-п-карбоксифенил-D-манозиламина		100	
Бутиловый эфир N-п-карбоксифенил-D-глюкозиламина	22	78	
Бутиловый эфир N-п-карбоксифенил-D-галактозиламина		100	

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

ИК спектры снимали на спектрофотометре Specord 75 IR в KBr. ^{13}C ЯМР спектры снимали на приборе Bruker NM-250 MGH; в качестве стандарта использовали $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, со значением сдвига центрального сигнала 39.505 м.д., в условиях полного подавления C – H взаимодействия. Образец 30 мг, температура регистрации спектра 60 $^{\circ}\text{C}$.

Синтез N-гликозидов сложных эфиров аминокислот. Смесь 0.01 моля альдозы, 0.012 моля эфира аминокислоты и 15 мл этанола нагревали на кипящей водяной бане при перемешивании в течение 3 часов. К охлажденной до комнатной температуре реакционной смеси

добавляли 40 мл диэтилового эфира и после перемешивания оставляли на ночь при комнатной температуре. Выделившийся кристаллический осадок отфильтровывали, растирали в среде 96%-ного этанола, к полученной смеси добавляли диэтиловый эфир и после тщательного перемешивания, осадок отфильтровывали, полученный N-гликозид очищали путем переосаждения из спиртового раствора диэтиловым эфиром. Чистоту полученных соединений контролировали с помощью метода ТСХ на пластинках Silufol UV-254 (системы: для эфиров бензойных кислот: диоксан-бензол-этанол 1:4; для альдоз: хлороформ-метанол 19:5; для N-гликозидов сложных эфиров аминокислот: диоксан-бензол 1:4). Сахара проявляли щелочным раствором перманганата калия и метапериодата натрия, сложные эфиры аминокислот проявляли спиртовым раствором п-диметиламинобензальдегда).

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Martindale*. The complete drug reference (35th edition. S.C. Sweetman, ed.). London, Pharmaceutical Press. 2007.
2. *Shulman M., Lubenow T.R., Nath H.A., Blazek W., McCarthy R.J., Ivankovich A.D.* Reg. Anesth. Pain Med., 1998, **23**, 395.
3. *Moyer J.C., Mattick L.R.* Am. J. Enol. Vitic., 1976, **27**, 134.
4. *Yamaori S., Yokozuka H., Sasama A., Funahashi T., Kimura T., Yamamoto I., Watanabe K. J.* Health Sci., 2005, **51**, 667.
5. *Legler G.* Pure & Appl. Chem., 1987, **59**, 1457.
6. *Bridiau N., Benmansour M., Legoy M.D., Maugard Th.* Tetrahedron, 2007, **63**, 4178.
7. *Kublashvili R.* Chemistry of Natural Compounds, 2003, **39**, 586.
8. *Калетина Н.И.* N-гликозиламины и микроэлементы. Изд-во АН Армянской ССР, 1988, 25-44.
9. *Шашков А.С., Чижов О.С.* Биоорг. Химия, 1976, **2**, 438.
10. *Bock K., Pedersen C.* Adv. Carbohydrate Chem. and Biochem. 1983, **41**, 27.

ამინობენზომჟავების ესთერების N-გლიკოზიდების სინთეზი და ანომერული შემადგენლობა

როზა კუბლაშვილი, მიხეილ ლაბარტკავა, ინგა აბდუშელიშვილი*, ქრისტინე გიორგაძე, ნინო ქარკაშაძე**, ქეთევან ებრალიძე**

ივ. ჯავახიშვილის სახ. თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

* საქართველოს აგრარული უნივერსიტეტი

** პ. მელიქიშვილის სახ. ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

ამინობენზომჟავას ესთერების (2-ამინობენზომჟავას მეთილის ესთერი, 4-ამინობენზომჟავას ბუტილის ესთერი) და ალდოზების (D-გლუკოზა, D-გალაქტოზა, D-მანოზა, L-რამნოზა, D-ქსილოზა, L-არაბინოზა) საფუძველზე სინთეზირებულია შესაბამისი N-გლიკოზიდები. ^{13}C -ბმრ მეთოდით დადგენილია სინთეზირებული ნაერთების ანომერული და იზომერული შემადგენლობა.

SYNTHESIS AND ANOMERIC COMPOSITION OF N-GLYCOSIDES OF AMINO BENZOIC ACID ESTERS

Roza Kublashvili, Mikheil Labartkava, Inga Abdushelishvili*, Kristina Giorgadze,

Nino Karkashadze**, Ketevan Ebralidze**

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

* Georgian Agrarian University

** Petre Melikishvili Institute of Physikal and Organic Chemistry

SUMMARY

N-Glycosides of amino benzoic acid esters are synthesized on the basis of aminobenzoic acid esters (2-aminobenzoic acid methyl ester, 4-aminobenzoic acid butyl ester) and aldoses (D-glucose, D-galactose, D-mannose, L-rhamnose, D-xylose, L-arabinose). The anomeric and isomeric composition of synthesized products are identified by method of ^{13}C -NMR.

ORGANIC CHEMISTRY

SYNTHESIS OF NITROSO GROUP CONTAINING N-GLUCOSIDES

Neli Sidamonidze, Rusudan Vardiashvili, Maia Tatarishvili, Maia Nutsbidze, Ramaz Gakhokidze

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

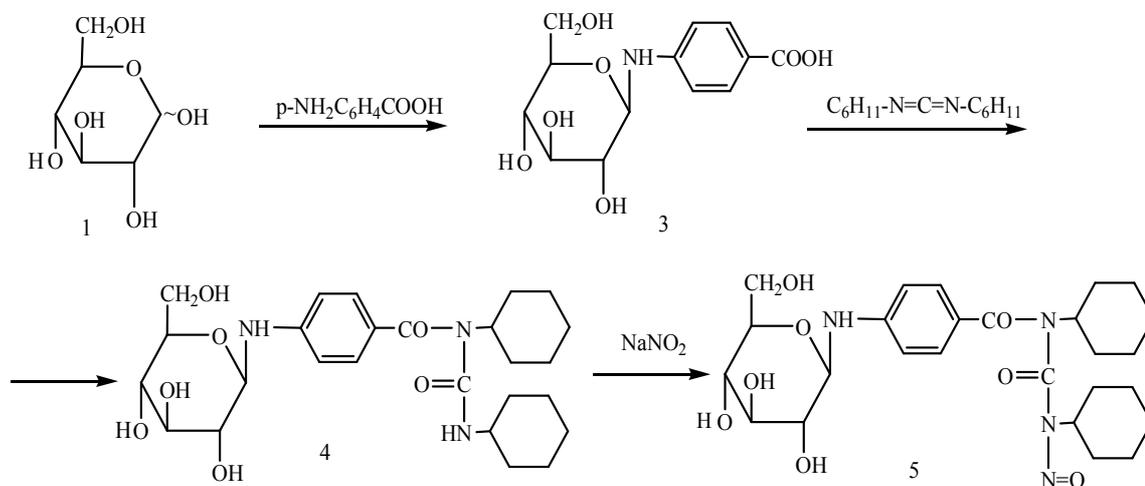
The reaction of condensation of N-p-carboxyphenyl-β-D-glucopyranosylamine with N,N'-dicyclohexylcarbodiimide in the presence of tetrahydrofuran and triethylamine was studied for the first time. By interaction of obtained N-acylureas with sodium nitrite corresponding nitrosoderivatives have been received.

Among the drugs offered in recently years for therapy of tumor-bearing patients, appeared as one of the most perspective derivatives of nitrosoarea [1,2]. In this respect it seems important the synthesis of its new structural analogues with attraction of various amino acids, biogenic amines, some alkaloids and other biologically and pharmacologically active compounds.

Well known nitrosoalkylurea (NAU) possess polarity and can be used as an acceptor at formation of hydrogen bonds, nevertheless it is not enough hydrophilous to provide good solubility in water. In this respect typical NAU with low-polarity substituent are characterized with small solubility in water and good solubility in most of organic solvents. As most legible instance in this regard can be considered antibiotic streptozotocin (possessing high solubility in water and in low-polarity organic solvents), the derivative of nitrosomethylurea (NMU) and 2-deoxy-D-glucose. Expressed antineoplastic efficiency of this preparation in respect of some experimental tumoral and cellular culture and its specific diabetogenic action have formed the basis for application of streptozotocin in treatment of patients with metastasizing insuloma [3,4].

Recently the growing attention is attracted to the synthesis of the derivatives of nitrosoarea. However the opportunities of all structural modifications of this class of compounds are still not exhausted. The goal of present investigation consist in synthesis of N-glucosides containing in a molecule nitrosogroup (N=O).

As an initial substance in the given work was used the products of condensation of glucose (1), and p-aminobenzoic acids — N-p-carboxyphenyl-β-D-glucosylamine (2). By interaction of the last agent in usual peptide synthesis conditions with N,N'-Dicyclohexylcarbodiimide has been received β-N-(p-carboxyphenylglucopyranosyl)-acylurea (3). By interaction of compounds (3) with sodium nitrite corresponding nitrosoderivatives (4) has been synthesized. Reaction proceeds according to the following scheme:



The structures of obtained compounds were established by physical-chemical methods of analysis. Some parameters of the synthesized compounds are presented in Table 1.

Table 1. Some parameters of the synthesized compounds.

Synthesized compound	Melting point °C	R _f	[α] _D ^t (c, C ₂ H ₅ OH)	Yield%
<u>5</u>	146-147	0.72*	- 34.60 (0.41, t=17 ⁰)	59.4
<u>7</u>	132-134	0.62***	- 27.30 (0.59, t=18 ⁰)	62.4

Experimental

PMR spectra were recorded in CDCl₃ on a Bruker WM-250 spectrometer (250 MHz) with TMS internal standart. ¹³C NMR spectra were recorded on a Bruker AM-300 (75,5 MHz) in CDCl₃. The optical rotation was measured on an SU-3 universal saccharimeter at 20±2⁰C. IR spectra were obtained in KBr disk on a UR-20 spectrometer. The purity of products and R_f values were determined on Silufol UV-254 using solvent systems CHCl₃:CH₃OH (19:1, system a), C₆H₆:CH₃COOC₂H₅ (2:1, system b), C₆H₆:CHCl₃ (2:1, system c), C₆H₆:CHCl₃ (4:2, system d).

N-p-carboxyphenyl-β-D-glucosylamine (3). Yield (90%), mp. 125.5-127⁰C, R_f 0.53 (system d), [α]_D²⁰ - 77.8⁰ (c 0.64, ethanole) [5].

β-N-(p-carboxyphenylglucopyranosyl)-acylurea (5). To a solution of 0.6 g (0.002 mole) N-β-carboxyphenyl-D-glucopyranosylamine in 20 ml of tetrahydrofuran under cooling up to 0 C° and stirring were added 0.52g (0.002 mole) dicyclohexylcarbodiimide and 0.4 ml triethylamine. Mixture was stirred for 2 h and kept in the refrigerator for 20 hours. Sediment was filtered out and after treatment with activated carbon solvent was removed by vacuum stripping. The residue was dissolved in chloroform, washed by 5% solution of citric acid, water and dried over Na₂SO₄. After filtration, chloroform was evaporated and residue was treated with petroleum ether at simultaneous rubbing with stirring rod. Recrystallized from ethanol. Yield 0.59 (59.4%), mp. 146-147⁰C, R_f 0.72 (system a), [α]_D¹⁷ - 34.6⁰ (c 0.41, C₂H₅OH).

IR spectrum (ν, cm⁻¹): 2840, 2935 (CH₂-cyclohexanole), 3230 (NH), 3300-3400 (OH), 760, 820, 900 (Benzol), 1380, 1430 (CO - NH), 1510 (CO-N□), 1720 (C=O), 3080 (C-H_{arom}). PMR spectrum (δ, ppm, J/Hz), TMS: 5.50 (1H, d, J_{1,2} = 8.0, H-1), 4.94 (1H, dd, J_{2,1} = 8.0, J_{2,3} = 9.5, H-2), 5.20 (1H, dd, J_{3,2} = 9.5, J_{3,4} = 3.0, H-3), 4.30 (1H, dd, J_{4,3} = 3.0, J_{4,5} = 9.5, H-4), 3.80 (1H, ddd, J_{5,4} = 9.5, J_{5,6'} = 5.0, J_{5,6''} = 2.5, H-5), 4.06 (1H, H-6', dd, J_{6',6''} = 12, J_{6',6'''} = 2.5,), 4.20 (1H, H-6'', dd, J_{6'',6'''} = 12, J_{6'',6''''} = 5.0,), 1.8-0.8 (20 H, m, 10CH₂ cyclohexyl), 7.0 (1H, m, NH), 7.5-7.8 (4H, m, aromatic group), 3.1 and 4.1 (2H, s, CH=NH).

¹³C NMR spectrum (δ, ppm), CDCl₃: 85.76 (C-1), 74.02 (C-2), 78.51 (C-3), 72.1 (C-4), 76.44 (C-5), 59.72 (C-6), 167.5-170.0 (C=O), 12.5-23.0 (CH₂-cyclohexyl). Aromatic group: 150.58 (C-1), 113.40 (C-2), 130.22 (C-3), 117.70 (C-4), 131.20 (C-5), 111.35 (C-6).

β-N-(p-carboxyphenylglucopyranosyl)-nitrosourea (7). To a solution of 0.2 g (0.0003 mole) of compound 5 in 1 ml of glacial acetic acid and 2 ml of acetic anhydride under cooling up to 0 C° and stirred for 2 hours was added portionwise 0.5, the NaNO₂. The mixture was kept for 20 hours in the refrigerator and then was processed in cold water with ice cubes. Solid matter repeatedly was extracted with ether. Ether extract was washed with water, dried over Na₂SO₄ and the solvent was evaporated under vacuo. The residue, which is a yellowish powder mass was treated with petroleum ether and recrystallized from ethanol.

Yield 0.13 (62.4%), mp. 132-134⁰C, R_f 0.62 (system b), [α]_D¹⁸ - 27.3⁰ (c 0.59, C₂H₅OH).

IR spectrum (ν, cm⁻¹): 2938 (CH₂-cyclohexanole), 3339 (NH), 2990-3300 (OH), 761, 910 (Benzol), 1495 (CO - NH), 1715 (C=O), 3060 (C-H_{arom}), 1525 (-CO-N-N=O), 1020 (-N-N-)

PMR spectrum (δ, ppm, J/Hz), TMS: 5.42 (1H, d, J_{1,2} = 8.0, H-1), 5.30 (1H, dd, J_{2,1} = 8.0, J_{2,3} = 9.5, H-2), 5.05 (1H, dd, J_{3,2} = 9.5, J_{3,4} = 3.0, H-3), 5.20 (1H, dd, J_{4,3} = 3.0, J_{4,5} = 9.5, H-4), 3.80 (1H, ddd, J_{5,4} = 9.5, J_{5,6'} = 5.0, J_{5,6''} = 2.5, H-5), 4.0 (1H, H-6', dd, J_{6',6''} = 12, J_{6',6'''} = 2.5,), 4.16 (1H, H-6'', dd, J_{6'',6'''} = 12, J_{6'',6''''} = 5.0,), 1.8-1.0 (20 H, m, 10CH₂ cyclohexyl), 7.1-7.5 (4H, m, aromatic group), 3.25 and 4.1 (2H, s, CH=NH).

^{13}C NMR spectrum (δ , ppm), CDCl_3 : 87.82 (C-1), 71.12 (C-2), 76.60 (C-3), 69.52 (C-4), 74.83 (C-5), 61.8 (C-6), 168.5-172.0 (C=O), 12.0-25.5 (CH_2 -cyclohexyl). Aromatic group: 150.32 (C-1), 112.20 (C-2), 129.85(C-3), 116.40 (C-4), 130.8 (C-5), 111.22 (C-6).

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Perevodchikova N. I., Korman N. P., Bichkov M. B.* J. Problems in Oncology (Russian). vol. 21, N8, (1975) p.21.
2. *Rapoport A.* Proceeding of the USSR Academy of Sciences (Russian). vol.146, N6, (1962) p.1418.
3. *Johnson T.P., G.S. Mc Caleb, Montgomery J.A.* J. Med. Chem. vol.18, (1975) p.104.
4. *Johnson T.P.* J. Med. Chem. vol. 14, (1975) p.600.
5. *Stepanenko B.N., Greshnyx R.D.* Proceeding of the USSR Academy of Sciences (Russia). vol. 170, N1 p. 121-124.

ნიტროზო (N=O) ჯგუფის შემცველი N-გლუკოზიდის სინთეზი

ნელი სიღამონიძე, რუსუდანი ვარდიაშვილი, მათა თათარიშვილი, მათა ნუცუბიძე, რამაზ გახოკიძე
 ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

პირველად იქნა შესწავლილი N-*p*-კარბოქსიფენილ- β -D-გლუკოპირანოზილამინის კონდენსაციის რეაქცია დიციკლოგექსილკარბოდიმიდთან ტეტრაჰიდროფურანის და ტრიეთილამინის თანაობისას. მიღებული N-აცილმარლოვანას ნატრიუმის ნიტრიტთან ურთიერთქმედებით სინთეზირებულია ნიტროზო (N=O) ჯგუფის შემცველი N-გლიკოზიდი. მიღებულ ნაერთთა აღნაგობა დადგენილია კვლევის ფიზიკურ-ქიმიური მეთოდებით.

СИНТЕЗ СОДЕРЖАЩЕГО НИТРОЗО (N=O) ГРУППУ N-ГЛЮКОЗИДА

Н.Н.Сидамонидзе, Р.О.Вардиашвили, М.З.Татаршвили, М.О.Ницубидзе, Р.А.Гахокидзе.
 Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

Впервые изучена реакция конденсации N-*n*-карбоксифенил- β -D-глюкопиранозиламина с дициклогексилкарбодиимидом в присутствии тетрагидрофурана и триэтиламина. Взаимодействием синтезированной N-ацилмочевины с нитритом натрия получен N-глюкозид, содержащий нитрозо (N=O) группу. Строение синтезированных соединений установлено физико-химическими методами анализа.

აზოტის ოქსიდების სელექტიური აღდგენა მოდიფიცირებული კლინოპტილოლიტის სხვადასხვა ფორმების თანაობისას

დალი იოსელიანი, ნელი ყალაბეგაშვილი, გულნარა ბალარჯიშვილი, ლია სამხარაძე
 ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
 პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

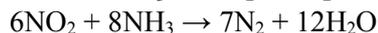
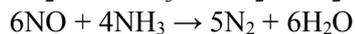
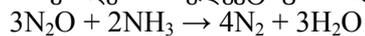
შესწავლილია აზოტის ოქსიდებისაგან აირთა ნარევის გაწმენდა კლინოპტილოლიტის ბაზაზე მომზადებულ კატალიზატორებზე, რომლებიც აქტიური ფაზის სახით შეიცავდნენ ნიკელის, ქრომის, კობალტის, რკინისა და ვანადიუმის ოქსიდებს. ნაჩვენებია, რომ აზოტის ოქსიდების აღდგენის რეაქციაში შედარებით მაღალი აქტიობა გამოავლინეს ნიკელის და ქრომის ოქსიდების შემცველმა კატალიზატორებმა, რომელთა თანაობისას აზოტის ოქსიდების აღდგენის ხარისხი შესაბამისად, შეადგენდა 51,1% და 46,0%-ს.

ერთ-ერთი უმნიშვნელოვანესი პრობლემა, რომელიც უმოკლეს დროში უნდა გადაჭრას კაცობრიობამ – გარემოს დაცვისა და გასუფთავების პრობლემაა.

სამრეწველო და ავტოტრანსპორტის გამონაბოლქვ აირებში ტოქსიკური ნაერთების, მათ შორის აზოტის ჟანგეულების შემცირების ან სრულად გაუვნებელყოფის მიზნით სხვადასხვა მეთოდი გამოიყენება, მათ შორის ერთ-ერთ ყველაზე მისაღებ მეთოდს წარმოადგენს კატალიზური გაწმენდა ღრმა ჟანგვისა და აღდგენის რეაქციებით [1,2].

მოცემულ სამუშაოში ჩვენ შევხებით აირთა ნარევის აზოტის ოქსიდებისაგან გაწმენდის ყველაზე რაციონალურ მეთოდს – კატალიზურ აღდგენას აირად ფაზაში. აღნიშნული პროცესი მიმდინარეობს ორი გზით – არასელექტიური და სელექტიური აღდგენით. აზოტის ოქსიდების არასელექტიური აღდგენა ხდება ბუნებრივი აირის, წყალბადის, მეთანისა და ნახშირბადის მონოოქსიდის გამოყენებით. პროცესი მიდის ორ ეტაპად. პირველ ეტაპზე აირაღმდგენლები უპირატესად ურთიერთქმედებენ ჟანგბადთან წყლისა და ნახშირბადის ოქსიდის გამოყოფით, შემდგომ აღმდგენლები რეაქციაში შედიან აზოტის ოქსიდებთან, რის შედეგადაც მიიღება აზოტი N_2 [3]. აღნიშნული სამუშაოები ჩატარებულია ჩვენს მიერ [4,5].

მეორე გზა აზოტის ოქსიდების სელექტიური აღდგენა ამიაკით:



სელექტიური აღდგენის კატალიზატორები ძირითადად შეიცავენ ტიტანის, ვოლფრამის, კალის, მანგანუმის, ნიკელის, ვანადიუმის, ქრომის, რკინის, კობალტის ოქსიდებს, იშვიათ ლითონებს და ლითონთა შენადნობებს, რომელთა თანაობისას აზოტის ოქსიდების გარდაქმნის ხარისხი იცვლება 50-98%-ის ფარგლებში [6,7].

ლიტერატურული მონაცემებიდან ჩანს, რომ კატალიზატორების სწორად შერჩევის და პროცესის ოპტიმალურ პირობებში წარმართვის შემთხვევაში შესაძლებელი ხდება აირების ტოქსიკური ნაერთებისაგან თითქმის სრული გაწმენდა.

მოცემული სამუშაოს მიზანია აირთა ნარევის აზოტის ოქსიდებისაგან გაწმენდის პროცესისათვის, კერძოდ, ამიაკით აღდგენის რეაქციისათვის, ახალი კატალიზატორების შერჩევა. ამ მიზნის განსახორციელებლად შესწავლილი იქნა ბუნებრივი ალუმინსილიკატის – კლინოპტილოლიტის ბაზაზე მომზადებული სხვადასხვა ლითონის ოქსიდების შემცველი კატალიზატორები (ცხრ. 1).

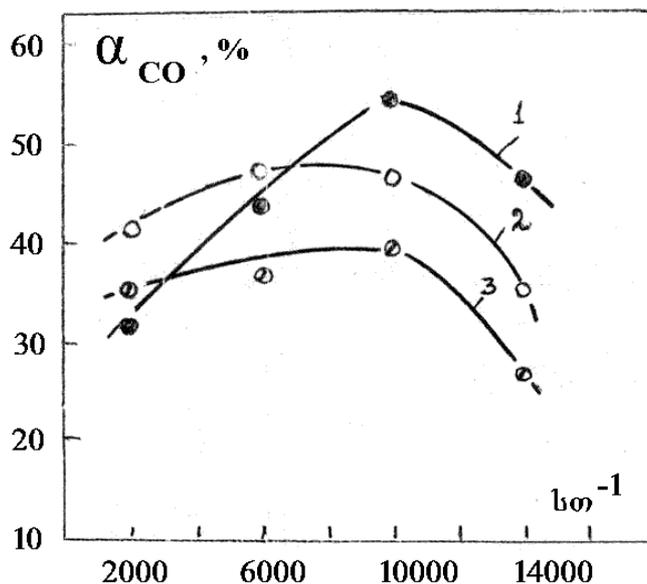
კატალიზატორები მზადდებოდა გაჟღერების მეთოდით კლინოპტილოლიტის შედგენილობის, ერთგვაროვნების და მისი თერმოდგრადობის გაზრდის მიზნით. ამ უკანასკნელის დამუშავება ხდებოდა ამონიუმის ქლორიდისა და მარილმჟავას ხსნარის ნარევი 80°C ტემპერატურაზე 4 სთ-ის განმავლობაში. ასეთი დამუშავება იწვევს ცეოლითური ფაზის ნაწილობრივ დეკათიონირებას და გარკვეულწილად დეალუმინირებასაც, რის შედეგადაც იზრდება ცეოლითის ადსორბციული ტევადობა. კატალიზატორების ნიმუშების რენტგენოსტრუქტურული და თერმული ანალიზის შედეგად ნაჩვენებია, რომ კრისტალური სტრუქტურა ასეთი დამუშავებით არ ირღვევა.

ცხრილი 1. აზოტის ოქსიდების აღდგენის რეაქციის შედეგები (სარეაქციო ნარევის მიწოდების მოცულობითი სიჩქარე 10000 სთ⁻¹)

კატალიზატორი	აზოტის ოქსიდების აღდგენის ხარისხი, მოც. % რეაქციის ტემპერატურა, °C					
	200	250	300	350	400	450
NiO / Ct	5,6	12,6	41,1	43,4	55,1	47,3
CoO / Ct	2,3	20,1	32,9	38,2	39,8	35,6
Cr ₂ O ₃ / Ct	10,5	15,6	38,7	40,2	46,0	38,5
Fe ₂ O ₃ / Ct	18,7	19,2	25,0	30,4	35,1	32,3
V ₂ O ₅ / Ct	4,6	15,3	21,2	27,4	25,7	20,4

ცდები ტარდებოდა გამჭოლ სისტემაში. მილისებურ ღუმელში მოთავსებულ კვარცის რეაქტორში იტვირთებოდა 1-2 მმ ფრაქციის კატალიზატორის ნიმუში 1 მლ რაოდენობით. აღნიშნული კატალიზატორი ხურდებოდა ჰაერის არეში 2 სთ-ის განმავლობაში 350-400°C ტემპერატურაზე. აირთა ხელოვნური ნარევი მიწოდებოდა გაზის ბალონებიდან გამშრობი სისტემის გავლით, მიწოდების სიჩქარე იზომებოდა რეომეტრების საშუალებით. მიღებული პროდუქტების ანალიზი ტარდებოდა გაზურ-თხევად ქრომატოგრაფზე, რომლის სვეტებიც შევსებული იყო 13X ცეოლითით და Polisorb-ით. კატალიზატორების აქტივობის შეფასება ხდებოდა აზოტის ოქსიდების პროცენტებში გამოსახული გარდაქმნის ხარისხით.

აზოტის ოქსიდებისაგან ჰაერის გაწმენდის პროცესის შესასწავლად, როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, შევარჩიეთ სელექტიური აღდგენა, ანუ აღმდგენელ აირად გამოვიყენეთ ამიაკი – როგორც უფრო ეკონომიური, ვიდრე სხვა აღმდგენლები (H₂, CH₄, CO, ბუნებრივი აირი და სხვ.). ამიაკის გამოყენების შემთხვევაში იზოგება აღმდგენლის რაოდენობა, რომელიც იხარჯება ჭარბი ჟანგბადის აღდგენისათვის. ამასთან, პროცესი მიმდინარეობს უფრო დაბალ ტემპერატურაზე. აღნიშნულ რეაქციაში გამოიყენებოდა კლინოპტილოლიტის ბაზაზე მომზადებული კატალიზატორები, რომლებიც აქტიური ფაზის სახით შეიცავენ ნიკელის, რკინის, კობალტის, ქრომის, ვანადიუმის ოქსიდებს (ცხრ. 1). საწყის აირთა ნარევაში აზოტის ოქსიდების მოცულობითი კონცენტრაცია შეადგენდა 0,2-2%-ს, ხოლო ფარდობა აზოტის ჟანგეულები : NH₃ = 1 : 2.



ნახ. 1. აირთა ნარევის მიწოდების მოცულობითი სიჩქარის ცვლილების გავლენა აზოტის ოქსიდების აღდგენის ხარისხზე; t = 400°C. 1 – NiO/Ct; 2 – Cr₂O₃/Ct; 3 – CoO/Ct

ცხრილში მოცემულია მონაცემები აღნიშნულ კატალიზატორებზე აზოტის ოქსიდის აღდგენის ხარისხის დამოკიდებულებისა რეაქციის ტემპერატურისაგან. როგორც ცხრილიდან ჩანს, შედარებით უკეთესი კატალიზური აქტივობა გამოავლინეს კლინოპტილოლიტზე დაფენილმა ნიკელისა და ქრომის ოქსიდების შემცველმა კატალიზატორებმა. მათი თანაობისას აზოტის ოქსიდების აღდგენის ხარისხი

200°C ტემპერატურაზე დაბალია, ხოლო მაქსიმუმს აღწევს 400°C-ზე და შესაბამისად, შეადგენს 55,1% და 46,0%-ს.

შესწავლილია აირთა ნარევის მიწოდების სიჩქარის გავლენა აზოტის ოქსიდების აღდგენის ხარისხზე 400°C ტემპერატურისას. ნაჩვენებია, რომ მაქსიმალური გარდაქმნის ხარისხი მიიღწევა აირთა ნარევის მიწოდების 10000 სთ⁻¹ მოცულობითი სიჩქარის დროს.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Г.К.Боресков, Л.А.Касаткина. Катализ изотопного обмена в молекулярном кислороде и его применение для исследования катализаторов. Успехи химии, 1988, т. 37, вып. 37, с. 1462.
2. М.Иватомо, Х.Фруктова. Советско-Японский семинар по катализу. Новосибирск, Инст-т катализа СО АН СССР, 1983, т. VII. с.147
3. Н.И.Ильченко, А.И.Бостан, В.М.Лужьянчук, И.Я.Тарковская. Окисление метана оксидом азота в присутствии нанесенных ионов металлов. Катализ и катализаторы, вып. 25, 1987, с. 42.
4. D.Ioseliani, R.Zedginidze, I.Borisovitch, G.Antoshin, G.Chkheidze. Catalytic activity of iron containing Y, L, M and E zeolites in oxidation reaction of carbon oxides by nitrogen oxide. Bull. Georgian Acad. Sci., 2001, v. 163, No. 1, p. 81-84.
5. იოსელიანი დ., ყალაბეგაშვილი ნ., ბალარჯიშვილი გ., სამხარაძე ლ., ბურჯანაძე მ., ვივილაშვილი ც. საწარმოო გამონაბოლქვი აირების გაწმენდა აზოტის ჟანგეულებისაგან კატალიზური მეთოდით. საერთაშორისო სამეცნიერო-პრაქტიკული კონფერენცია „თანამედროვე ტექნოლოგიური და გამოყენებითი დიზაინი“, შრომების კრებული, ქუთაისი, 2011, გვ. 211-215.
6. Р. Бранд; Б. Энглер; В. Хоннен; Э. Коберштайн; И. Омер. Катализатор для селективного восстановления окисей азота аммиаком и способ его приготовления. Патент Российской Федерации. www.ru-patent.info/20/55-59/2058814.html, 2011.
7. Е. Стрельников. Очистка «хвостовых» газов азотнокислотных производств от оксидов азота (I, II, IV). Автореферат диссертации, Научная электронная библиотека, корз. 226506. www.dissercat.com/content/ochistka_khvastovykh_gazov.

SELECTIVE REDUCTION OF NITROGEN OXIDES IN THE PRESENCE OF VARIOUS FORMS OF MODIFIED CLINOPTILOLITES

Dali Ioseliani, Neli Kalabegashvili, Gulnara Balarjishvili, Lia Samkharadze
Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry of
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

The purification of air mixtures from nitrogen oxides on the catalysts prepared on the basis of clinoptilolite, which contain nickel, chromium, cobalt, iron and vanadium oxides in the form of active phase, is studied. It is shown that in the nitrogen oxides reduction reactions the relatively high activity has been demonstrated by catalysts containing nickel and chromium oxides, in the presence of which the degree of nitrogen oxides reduction comprised of 51,1 and 46,0%, respectively.

СЕЛЕКТИВНОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА В ПРИСУТСТВИИ РАЗНЫХ ФОРМ МОДИФИЦИРОВАННОГО КЛИНОПТИЛОЛИТА

Д.К. Иоселиани, Н.Г. Калабегашвили, Г.И. Баларджишвили, Л.О. Самхарадзе
Институт физической и органической химии им. Петре Меликишвили
Тбилисского Государственного Университета им. Ив. Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

Изучена каталитическая очистка газов от оксидов азота на катализаторах, изготовленных на основе клиноптилолита, которые в качестве активной фазы содержали оксиды никеля, хрома, кобальта, железа и ванадия. Показано, что в реакциях восстановления оксидов азота сравнительно высокую активность проявили катализаторы, содержащие оксиды никеля и хрома. При этом степень восстановления оксидов азота составляла, соответственно, 51,1 и 46,0%.

АНАЛИЗ УСЛОВИЙ РОСТА И СВОЙСТВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ СЛОЕВ СЕЛЕНИДА СВИНЦА В СВЯЗИ С РЕАЛИЗАЦИЕЙ В НИХ ВЫСОКИХ "ОТРИЦАТЕЛЬНЫХ" ДАВЛЕНИЙ

А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили*, М.И.Енукашвили*, Р.Г.Гуляев*, М.А.Дзаганиа*

*Национальная Академия Авиации Азербайджана, Баку
Тбилисский Государственный Университет им. Ив. Джавахишвили

С целью реализации высоких эффективных "отрицательных" давлений в тонких эпитаксиальных слоях селенида свинца рассматривается роль толщины слоев, дисперсности и текстуры в них, плотности дислокаций в подложках. Влияние дисперсности оценивается через критическую толщину кристаллитов, а текстуры – при смещении рентгеновских дифрактограмм отражения для слоев разной толщины.

"Отрицательное" давление, реализуемое в полупроводниковых слоях $A^{IV}B^{VI}$ при их росте на подложках с большим параметром кристаллической решетки, выявляет новые возможности в создании лазеров с оптическим возбуждением и с управляемой частотой, а также высокочувствительных и высокотемпературных ИК фотоприемников. Это достигается благодаря существенному относительному изменению ширины запрещенной зоны, которое хорошо коррелирует с возрастанием тангенциального параметра кристаллической решетки [1].

В настоящей работе изучается изменение тангенциального параметра решетки с толщиной слоев, как влияет на эту зависимость дисперсность и текстура в слоях, технологические условия их получения, качество подложек - плотность дислокаций на их поверхности. Через значения тангенциальных параметров решетки с полной релаксацией напряжений (толщина слоев > 1000 нм) и когда уже наблюдаются остаточные упругие деформации (толщины слоев < 200 нм), оцениваются деформации в слоях.

Эпитаксиальные слои PbSe ($a=6,126\text{\AA}$) выращивались на подложках KCl ($a=6,290\text{\AA}$) методом молекулярной эпитаксии с "горячей" стенкой. Температура поликристаллического источника была в пределах $450 - 510^{\circ}\text{C}$, а подложек KCl - $240 - 300^{\circ}\text{C}$. Для достижения максимальных деформаций предварительно отбирались безблочные подложки, хорошо ориентированные в плоскости (100) - разориентация в пределах $10'$ и плоскопараллельные. Толщина слоев, в основном, регулировалась временем роста и скоростью подвода испаряющихся молекул к подложке KCl, которая помимо температуры источника зависела и от расстояния открытого конца кварцевой ампулы, в которой помещался источник, до подложек. Скорость роста слоев колебалась от $0,01$ до 10 нм/с.

Тангенциальный параметр решетки и толщина слоев определялись рентгенодифракционным методом, используя отражения от плоскостей (200) и кратных ей (400), (600). Исследования проводились на установке ДРОН-4 с излучением $\text{Co}_{K\alpha\beta}$. Напряжение на трубке не превышало 25 кВ, а ток трубки - 15 мА. Для толщин слоев $20-30$ нм применялся монохроматор из LiF для отделения α_2 и β составляющих излучения. Когда не происходило расщепление регистрируемой линии, измерения проводились на приставке ГП-13, а в случае выявления текстуры (расщепление регистрируемой линии) использовалась приставка ГП-14.

Следует отметить, в виду высокого порядкового номера свинца наблюдается сильное поглощение рентгеновского излучения. Это позволяло широко использовать дифракционный метод для определения параметра кристаллической решетки слоев, степени упорядоченности и величины кристаллитов в них, а также их толщины. Прецизионные измерения позволили выявить параметры кристаллической решетки с точностью $0,0003\text{\AA}$, размеры кристаллитов в слоях от минимальных до 300 нм, а толщины слоев от 15 нм и выше. При измерении тангенциального параметра кристаллической решетки, который при ориентации подложки вдоль (100) совпадает с межплоскостным расстоянием d , его точность определялась точностью нахождения углов дифракционного отражения θ (основная ошибка связана с поляризационным фактором Лоренца [2]). По ширинам записанных профилей дифракционных отражений делалось заключение о совершенстве структуры слоев. Для недеформированных слоев полуширина составляла $10-12'$, с

возрастанием деформации в слоях - достигала уже десятков минут. По полуширине рентгенодифракционной линии и формуле Шерера определялись размеры кристаллитов [3]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta},$$

здесь β - ширина линии профиля дифракционного отражения, λ - длина волны

рентгеновского излучения, θ - угол дифракции, K - константа (зависит от формы кристаллитов) ~ 1 . Согласно Шереру, $\beta^2 = B^2 - b^2$. где B - ширина экспериментальной линии дифракционного отражения, b - ширина линии эталонного образца. Считается, что $b \ll B$.

Измерение толщины слоев более 5000 нм проводилось методом просвечивания, а для толщин 20-4000 нм применялся метод отражения от кратных плоскостей. Деформации в слоях определялись путем измерения тангенциальных параметров уже в полностью релаксированных слоях и в слоях с остаточными упругими деформациями.

В таблице 1 собраны данные по тангенциальным параметрам решеток, толщинам и размерам кристаллитов в некоторых слоях.

Отметим, что слои были сплошными и, в основном, монокристаллическими. В целом, значения параметров решеток возрастают с уменьшением толщин слоев и о степени релаксации напряжений можно судить по этим данным. В интервале толщин 200-1500 нм параметр решетки мало возрастает с уменьшением толщины слоев, его рост наблюдается в интервале толщин 20-200 нм. Размеры кристаллитов в пределах толщин 120-1500 нм меняются от 120 до 300 нм.

Таблица 1. Данные по тангенциальным параметрам, толщинам, деформациям и размерам кристаллитов в некоторых слоях

№	Слой	Скорость роста слоев v , нм/с	Толщина слоев d , нм	Тангенц. параметр решетки a_r , Å	Относит. рассоглас.-деформация $\varepsilon = \frac{a_{сл} - a_{PbSe}}{a_{PbSe}} \cdot 10^2$	D, нм
1	СЛ-69	0,5	1830	6,136(5)	0	210
2	СЛ-277	6	181	6,149(0)	0,375	198
3	СЛ-241	1,8	101	6,162(4)	0,586	190
4	СЛ-258	1,1	83	6,172(0)	0,751	170
7	СЛ-262	0,8	52	6,188(2)	1,012	140
8	СЛ-180	0,1	18	6,210(8)	1,371	120

По мере утоньшения слоев полуширина рентгенодифракционной линии возрастает и, как показывают оценки, среднее угловое расстояние между кристаллитами составляет десятые доли

минуты. Если оценивать по критической толщине [4]: $h_{кр} = \frac{b}{8\pi(1+\nu)} \frac{\Delta a}{a} \cdot \ln\left(\frac{h_{кр}}{b} + 1\right)$, здесь b -

вектор Бюргерса, $\frac{\Delta a}{a}$ - относительное рассогласование между кристаллитами, ν - коэффициентах

Пуассона, то при $b=a$, $\frac{\Delta a}{a} < 0,0001$, $\nu \approx 0,3$, $h_{кр}$ будет значительно больше 300 нм. т.е.

критические толщины, при которых на границе между кристаллитами начинается зарождение дислокаций, существенно больше их размеров и на такой границе не происходит аккумулялирование упругой энергии слоев.

Таблица 2. Сравнение тангенциальных параметров решеток и размеров кристаллитов в слоях одинаковой толщины.

№	Слой	d, нм	a_0 , Å	D, нм
1	СЛ-215	300	6,128(2)	160
2	СЛ-223	300	6,140(6)	150

Этот результат, полученный по новому подходу, соответствует тому, что было показано нами в работе [4], когда деформации в слоях сравнивались путем анализа значений через параметры решеток и полуширины рентгенодифракционных линий. Они также соответствуют данным по полупроводникам $A^{III}B^V$, когда в очень тонких слоях релаксация напряжений не происходит ни между слоем и подложкой, ни между кристаллитами - островками.

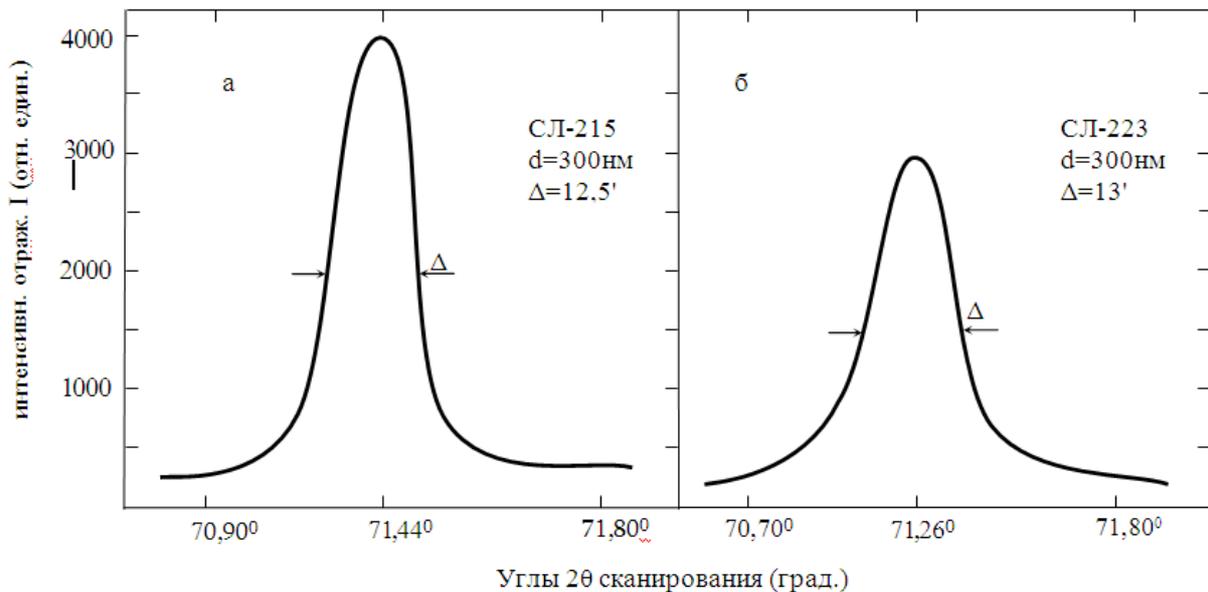


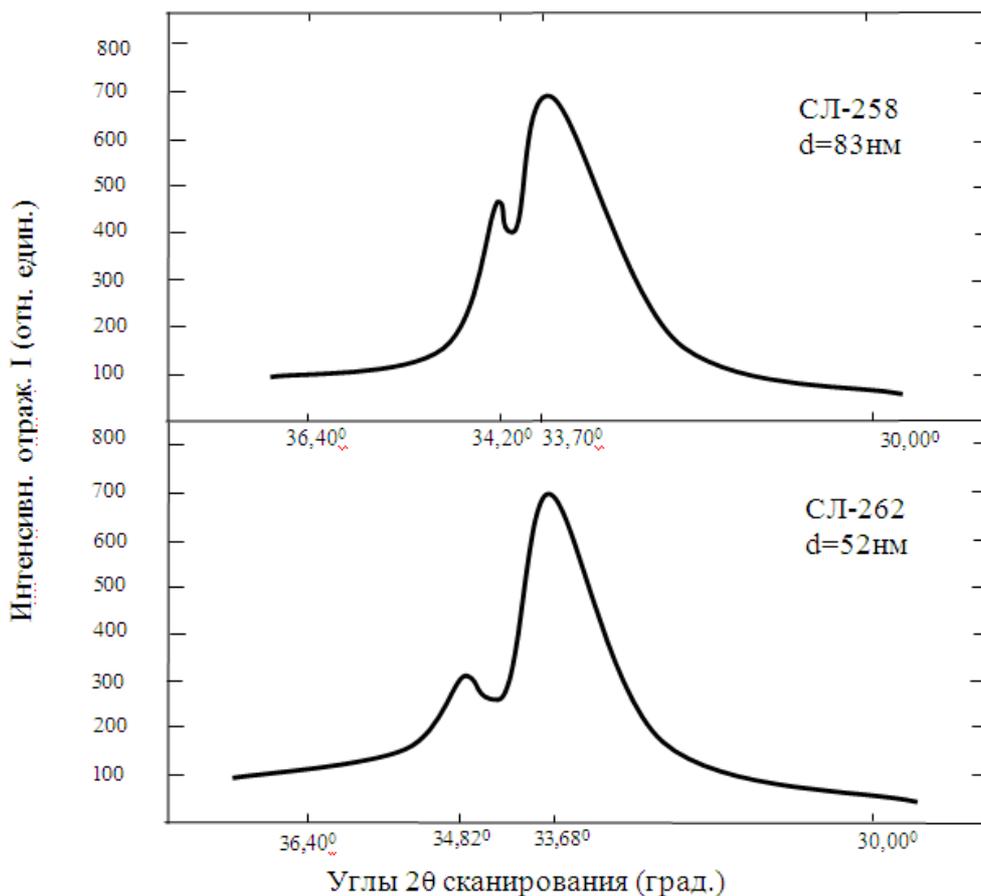
Рис. 1. Дифрактограммы 2θ сканирования слоев PbSe одинаковой толщины, плоскость отражения (600)

В нашем случае становится ясно, что релаксация напряжений, в основном, имеет место на границе подложка - слой. Если учесть, что в подложках KCl плотность дислокаций достигает 10^6 - 10^8 см^{-2} , то проникающие в слой дислокации загибаются у гетерограницы и быстро аккумулируют упругую энергию слоев. Поэтому она сохраняется только в очень тонких слоях. При одинаковых толщинах слоев, значения тангенциальных параметров решетки получаются разными. Параметр решетки оказывается ниже, по-видимому, там, где плотность дислокаций в подложке высока. Такие измерения при всех идентичных условиях могут также являться тестом для оценки качества подложек (таб. 2, рис. 1). При высокой плотности дислокаций в подложках влияние технологических режимов - температуры эпитаксии, скорости охлаждения подложек может не выявляться. Если бы релаксация напряжений происходила без "исходных" дислокаций в подложке, то ее можно было бы регулировать быстрым охлаждением.

Еще один фактором, который может повлиять на достижение высоких "отрицательных" давлений в слоях является обнаруженная в них при толщинах < 100 нм, текстура. На дифрактограммах чаще рядом с основной рентгенодифракционной линией появляется дополнительный пик меньшей интенсивности. По - видимому, по мере слияния островков (зародышей) в условиях повышенной деформации между ними возникает сильная пространственная разориентация, и отражение рентгеновских лучей наблюдается и от плоскостей (210) и (002) наряду (200). Но при этом оказалось, что отражение от основного, более интенсивного максимума по мере уменьшения толщины слоев смещается к меньшим углам (рис. 2).

Тангенциальный параметр решетки и в этом случае возрастает, что иллюстрируется дифрактограммами слоев СЛ-258 и СЛ - 262. При уменьшении их толщин от 83 до 52 нм тангенциальный параметр решетки возрастает от 6,172(0) до 6,188(2)Å. Таким образом, текстура в

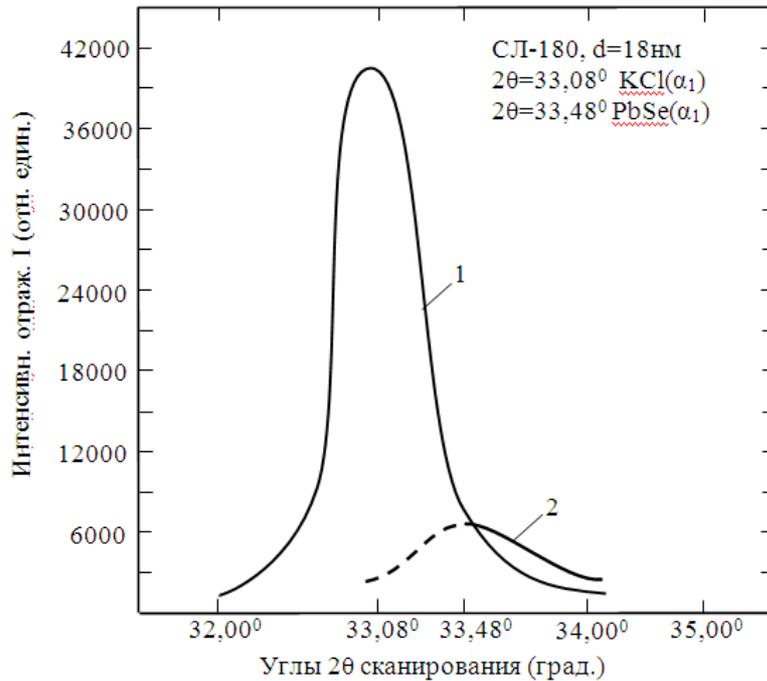
слоях, которая нарушает в них степень монокристалличности, не является помехой для роста "отрицательного" давления.



რის. 2. Дифрактограммы 2θ сканирования слоев PbSe на подложке KCl с толщинами <100 нм, плоскость отражения (200)

По мере утоньшения слоев до толщин 20-30 нм соответствующая рентгенодифракционная линия еще больше смещается в сторону меньших углов (больших параметров решеток) и накладывается на линию от подложки (рис. 3). Принимая рентгенодифракционную линию от слоя симметричной, можно определить параметр решетки и для слоя СЛ-180 с толщиной 18 нм, который составляет $6,210(8)\text{\AA}$. Хотя при таких толщинах слоев (~ 20 нм) еще удастся определить параметр решетки, но из-за сильного ослабления интенсивности отражения спутники - текстуры уже не выявляются. С уменьшением толщин слоев также происходит уменьшение размеров кристаллитов. На каком-то этапе их размеры могут оказаться меньше критических толщин и начнется формирование малоугловых границ, на которых зарождаются дислокации. Важно, что такая ситуация может наступить при параллельном значительном возрастании полуширины рентгенодифракционной линии.

Таким образом, в настоящей работе приводятся данные по получению монокристаллических слоев PbSe на подложках KCl (100) методом молекулярной эпитаксии с "горячей" стенкой. Толщина эпитаксиальных слоев определялась временем роста и скоростью подвода испаряющихся молекул к подложке. Тангенциальный параметр решетки слоев заметно возрастает при их толщинах <200 нм. При снижении плотности дислокаций в подложках ниже 10^6 см^{-2} возрастание параметра решетки можно ожидать и при больших толщинах слоев. Дисперсность и текстура в слоях не являются помехой для роста тангенциальных параметров решеток слоев, т.е. достижения в них высоких "отрицательных" давлений. Упругая энергия слоев аккумулируется дислокациями, зарождающимися на границе подложка - слой из-за несоответствия. Согласно оценкам, максимальные "отрицательные" давления в исследуемых слоях достигали ~ 20 кбар.



რის. 3. დიფრაქტოგრამა 2θ სკანირების კვანძის KCl (1) და სფერო SL - 180 (2), სფეროების სფეროების (200)

ლიტერატურა - REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. A.M.Pashaev, O.I.Davarashvili, Z.G.Akhvlediani, M.I. Enuakashvili, L.P.Bychkova and M.A. Dzagania, J. Materials Science and Engineering, 2012, v. 2, # 2, p. 142-150.
2. А.А.Русаков. Рентгенография металлов. Москва, Атомиздат, 1977.
3. А.М.Пашаев, О.И.Даварашвили, М.И.Енукашвили, Р.Г.Гуляев, М.А.Дзаганя, В.П.Зломанов. Известия НАН Грузии, 2011, 37, 1, 67-70.
4. О.И.Даварашвили, И.В.Криалашвили, И.К.Хартишвили, Р.И.Чиковани, А.П.Шотов. Сообщения АН Грузии, 1984, 116, 2, 293-296.

ტყვიან სელენიდის ეპიტაქსიალური ფენების ზრდის პირობების და თვისებების ანალიზი მათში მაღალი „უარყოფითი“ წნევის განხორციელებასთან დაკავშირებით

არიფ პაშაევი, ომარ დავარაშვილი*, მეგი ენუკაშვილი*, რევაზ გულიაევი*, მაია ძაგანია*

აზერბაიჯანის ავიაციის ეროვნული აკადემია, ბაქო

*ივ.ჯავახიშვილის სახელობის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

ტყვიან სელენიდის თხელ ეპიტაქსიალურ ფენებში მაღალი „უარყოფითი“ წნევის მისაღწევად განიხილება ფენების სისქეების, დისპერსიულობის და ტექსტურის, აგრეთვე საფენებში დისლოკაციების სიმკვრივის როლი. დისპერსიულობის გავლენა გაანალიზებულია კრისტალიტების კრიტიკული სისქეების გათვალისწინებით, ხოლო ტექსტურის - რენტგენოდიფრაქციული ხაზების წანაცვლებით სხვადასხვა სისქეების ფენებში.

ANALYSIS OF GROWTH AND PROPERTIES OF EPITAXIAL LEAD SELENIDE LAYERS IN THE CONNECTION OF REALIZATION OF HIGH "NEGATIVE" PRESSURE

Arif Pashaev, Omar Davarashvili*, Megi Enuakashvili*, Revaz Gulyaev*, Maia Dzagania*

National Aviation Academy of Azerbaijan, Baku

*Iv.Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

For the realization of high "negative" pressure in the thin epitaxial lead selenide layers is considered role of layers' thicknesses, dispersion and texture, density of dislocations in the substrates. Influence of the dispersion is valued over critical thickness of crystallites, but texture - by displacement of X-ray diffractograms for the layers with different thickness.

ОЦЕНКА ВОЗМОЖНОСТИ КАРБОТЕРМИЧЕСКОГО ВООСТАНОВЛЕНИЯ КРЕМНЕЗЕМА

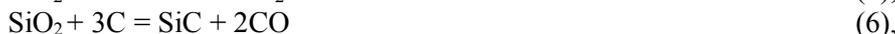
К.З.Уклеба, А.А.Надирадзе, Н.А.Надирадзе*

*Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н. Тавадзе*** Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили*

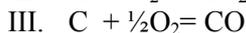
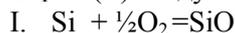
Карботермическое восстановление кремнезема в электроплавальных печах исследовано довольно полно. Однако, выявление возможности процесса взаимодействия SiO_2 с углеродом для получения кремния высокой степени чистоты не теряет актуальности. С этой целью нами предпринята попытка провести термодинамический анализ реакций ожидаемых в системе $\text{SiO}_2 - \text{C}$ при повышенных температурах (1500-2000К) на основании метода, предложенного в монографии [1], сущность которого состоит в нахождении коэффициентов А, В, С уравнения свободной энергии Гиббса [$\Delta G_T^0 = f(T)$]:

$$\Delta G_T^0 = A + B \cdot T \cdot \lg T + C \cdot T \quad (1).$$

Все необходимые для проведения анализа исходные данные заимствованы из справочной литературы [2-4] и приведены в таблице [1]. Предварительно мы постарались определить реакции, которые можно ожидать в системе $\text{SiO}_2 - \text{C}$; следовательно находим:



Уравнения температурного изменения свободной энергии Гиббса реакций 2-9 можно составить на основании алгебраического суммирования $\Delta G_T^0 = f(T)$ следующих простых реакций:



Уравнения температурного изменения ΔG_T^0 реакций I-II заимствованы из данных статьей [5], а для реакций III-V составлены в представленной работе. Последовательность расчетов дана в [5]. Ниже для соответствующих температурных интервалов приведены уравнения ΔG_T^0 для реакций I-V:

$$\text{I.}^1 \quad \text{Si}_{(\text{ТВ})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{Г})} = \text{SiO}_{(\text{Г})} \quad /298-1688 \text{ K/}$$

$$\Delta G_T^0 = -23640 (\pm 1500) + 6.73 \cdot T \cdot \lg T - 41.75 (\pm 1.06) \cdot T \quad \text{--- " ---}$$

$$\text{I.}^2 \quad \text{Si}_{(\text{Ж})} + \frac{1}{2} \text{O}_{2(\text{Г})} = \text{SiO}_{(\text{Г})} \quad /1688-2000 \text{ K/}$$

$$\Delta G_T^0 = -34930 (\pm 1700) + 7.94 \cdot T \cdot \lg T - 39.0 (\pm 1.02) \cdot T \quad \text{--- " ---}$$

$$\text{II.}^1 \quad \text{Si}_{(\text{ТВ})} + \text{O}_{2(\text{Г})} = \text{SiO}_{2(\text{ТВ})} \quad /298-1688 \text{ K/}$$

$$\Delta G_T^0 = -218670 (\pm 340) - 4.62 \cdot T \cdot \lg T + 58.12 (\pm 1.27) \cdot T \quad \text{--- " ---}$$

$$\text{II.}^2 \quad \text{Si}_{(\text{Ж})} + \text{O}_{2(\text{Г})} = \text{SiO}_{2(\text{ТВ})} \quad /1688-2000 \text{ K/}$$

$$\Delta G_T^0 = -234900 (\pm 540) - 11.3 \cdot T \cdot \lg T + 89.38 (\pm 0.80) \cdot T \quad \text{--- " ---}$$

III.	$C_{(TB)} + 1/2 O_{2(r)} = CO_{(r)}$ $\Delta G^0_T = -25340 (\pm 50) + 2.99 \cdot T \cdot \lg T - 32.37 (\pm 0.2) \cdot T$	/298-2500 K/ --- " ---
IV.	$C_{(TB)} + O_{2(r)} = CO_{2(r)}$ $\Delta G^0_T = -93520 (\pm 30) + 1.1 \cdot T \cdot \lg T - 5.2 (\pm 0.14) \cdot T$	/298-2500 K/ --- " ---
V. ¹	$Si_{(TB)} + C_{(TB)} = SiC_{(TB)}$ $\Delta G^0_T = -15970 (\pm 1100) - 0.46 \cdot T \cdot \lg T + 0.33 (\pm 0.78) \cdot T$	/298-1688 K/ --- " ---
V. ²	$Si_{(Ж)} + C_{(TB)} = SiC_{(TB)}$ $\Delta G^0_T = -29530 (\pm 1300) - 1.93 \cdot T \cdot \lg T + 17.12 (\pm 0.18) \cdot T$	/1688-2500 K/ --- " ---

На оснований ΔG^0_T реакций I-V составлены уравнения температурной зависимости свободной энергии Гиббса для искомым процессов 2-9; коэффициенты этих уравнений приведены в таблице 2. В этой же таблице для исследуемых процессов внесены численные значения ΔG^0_T при критических температурах, что позволило нам для реакций 2-9 построить график зависимости их энергии Гиббса от температуры (рис.1).

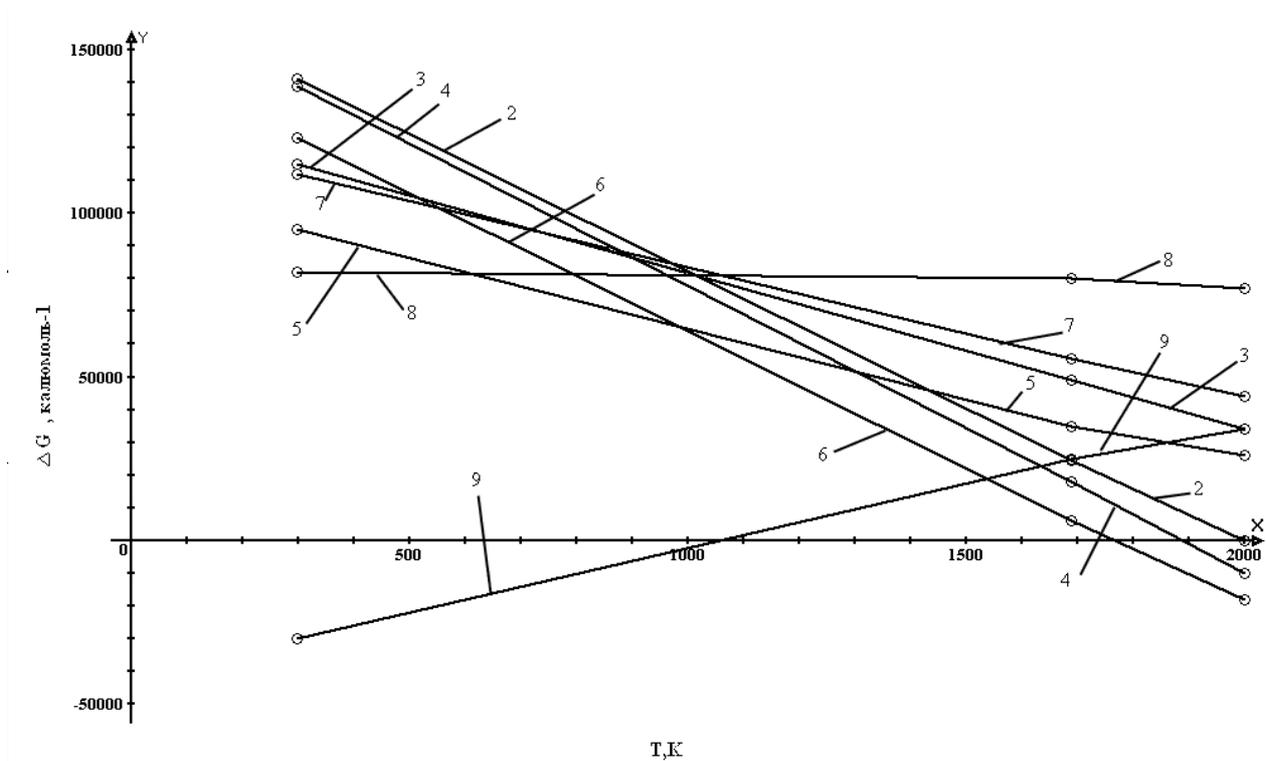


Рис. 1. График зависимости ΔG^0_T реакций 2-9 от температуры

Анализ характера хода кривых приведенных на рис.1, позволяет заключить следующее:

1. Ход кривой ΔG^0_T реакции 8 однозначно указывает на то, что вероятность восстановления кремнезема монооксидом углерода (CO), в результате чего образуются Si и CO₂, ничтожна.

2. Высокие положительные значения ΔG^0_T для процессов 3,5,7 при которых в продуктах реакции присутствует двуокись углерода обуславливает маловероятность практического осуществления этих процессов.

3. С повышением температуры наблюдается резкое понижение абсолютных величин ΔG^0_T для реакции 2,4,6, а выше 1700 К вовсе принимают отрицательные значения, что подтверждает возможность их осуществления при соблюдении определенных кинетических условий (вакуум).

4. Мы считаем, что отдельно следует выделить реакции 2 и 9. Если удастся провести первую стадию восстановления кремнезема по реакции 2, а затем вторую стадию по реакции (9), то в результате можно ожидать получение кремния высокой степени чистоты.

Таблица 1. Банк данных для проведения термодинамического анализа реакций 2-9
(1 кал = 4.184 Дж)

Элемент, соединение	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ ккал·моль ⁻¹	S_{298}° кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$T_{пл}$ К	$\lambda_{пл}$ ккал· моль ⁻¹	Коэффициенты уравнения $Sr=a+bT+cT^2$ кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			Темпера- турный интервал К	Ср(ж) кал·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
					a	b·10 ³	-c·10 ⁵		
C	-	1.372±0.015	-	-	5.841	0.104	7.559	298-4000	
Si	-	4.5±0.02	1688	11.9±0.2	5.72	0.59	0.99	298-1680	6.12
O ₂	-	49.0±0.01	-	-	7.16	1.0	0.4	298-3000	
CO	26.42±0.05	47.22±0.01	-	-	6.79	0.98	0.11	298-2500	
CO ₂	94.05±0.03	51.07±0.01	-	-	10.55	2.16	2.04	298-2500	
SiO	24.70	50.54±0.02	-	-	7.14	-	-	-	
SiO ₂	217.72±0.34	10.0±0.10	2001	1.84	13.38	3.68	3.45	298-2000	
SiC	15.8±1.1	3.97±0.02	-	-	12.14	0.47	11.76	298-3260	1688-2871/

Таблица 2. Численные значения ΔG^0_T для реакций (2)-(9)
(1 кал= 4.184 Дж)

№ п.п.	Кoeffициенты уравнения $\Delta G^0_T = A + B \cdot T + C \cdot T^2$	Интервал Температур, К.			Значения ΔG^0_T при критических температурах (К) кал.моль. ⁻¹		
		A	B	C	298	1688	2000
2.	$SiO_2(ж) + C(ж) = SiO_2 + CO_2(г)$	169690±1890	14,34	-132,24(±2,53)	298-1688	141000	24600
	$SiO_2(ж) + C(ж) = SiO_2 + CO_2(г)$	174640±2300	22,23	-160,75(±2,02)	1688-2000	24600	-100
3.	$SiO_2(ж) + C(ж) = Si_2O_3 + CO_2(г)$	125150±370	5,72	-63,32(±1,41)	298-1688	115000	49400
	$SiO_2(ж) + C(ж) = Si_2O_3 + CO_2(г)$	141380±570	12,4	-94,58(±0,28)	1688-2000	49200	34100
4.	$SiO_2(ж) + 2C(ж) = Si_2O_3 + 2CO_2(г)$	168000±440	10,60	-122,80(±1,67)	298-1688	139200	18400
	$SiO_2(ж) + 2C(ж) = Si_2O_3 + 2CO_2(г)$	184220±640	17,28	-154,12(±1,2)	1688-2000	18200	-10000
5.	$SiO_2(ж) + 2C(ж) = SiC(ж) + CO_2(г)$	109180±1470	6,18	-63,65(±2,19)	298-1688	94770	35410
	$SiO_2(ж) + 2C(ж) = SiC(ж) + CO_2(г)$	111850±1870	10,47	-77,45(±1,12)	1688-2000	38150	20000
6.	$SiO_2(ж) + 3C(ж) = SiC_2(ж) + 2CO_2(г)$	152020±1540	11,06	-122,53(±2,45)	298-1688	123640	5440
	$SiO_2(ж) + 3C(ж) = SiC_2(ж) + 2CO_2(г)$	154700±1940	15,35	-137,09(±1,38)	1688-2000	7000	-18200
7.	$SiO_2(ж) + CO_2(г) = SiO_2 + CO_2(г)$	126840±1920	9,46	-72,7(±2,67)	298-1688	112000	55700
	$SiO_2(ж) + CO_2(г) = SiO_2 + CO_2(г)$	97820±700	7,52	-101,21(±2,16)	1688-2000	55500	44000
8.	$SiO_2(ж) + 2CO_2(г) = Si_2O_3 + 2CO_2(г)$	82300±500	0,84	-3,78(±1,95)	298-1688	81800	80500
	$SiO_2(ж) + 2CO_2(г) = Si_2O_3 + 2CO_2(г)$	97820±700	7,52	-35,04(±1,48)	1688-2000	80000	77400
9.	$SiO_2 + CO_2(г) = Si_2O_3 + CO_2(г)$	-44540±1580	-8,62	68,92(±1,04)	298-1688	-30400	25000
	$SiO_2 + CO_2(г) = Si_2O_3 + CO_2(г)$	-33250±1780	-9,83	66,17(±1,36)	1688-2000	24900	34000

ლიტერატურა - REFERENCES - ЛИТЕРАТУРА

1. *Г.Г.Гвелесиани, Д.Ш. Цагареишвили, А.А.Надирадзе.* Термодинамика кислородных соединений редкоземельных металлов при высоких температурах. Тбилиси: Мецниереба, 1983, 240 с.
2. Термические константы веществ. Под. ред. В.П.Глушко. Москва: ВИНТИ, вып.1-10, 1965-1980 .
1. *О. Кубашевски, С.Оллок.* Metallurgическая термохимия. Москва: Metallurgia 1982, 392 с.
2. *А.М.Крестовников, Л.П.Владимиров, Б.С.Гуляницкий, А.Я.Фишер.* Справочник по расчетам металлургических реакций. Москва: 1963, с. 416.
3. *A.Nadiradze, I.Baratashvili, I.Pulariani, K. Ukleba.* Thermodynamic Probability of Realzaition of the Process of Silicon Dioxide Reduction by Magnezium at High Temperatures. Bull. Geor. Nat. Acad. Sci, New Series, 2009, vol 3, №2, p 96-99.

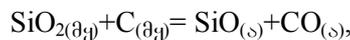
კაჟმიწის კარბოთერმული აღდგენის შესაძლებლობის შესახებ

ქეთევან უკლება, არჩილ ნადირაძე, ნანა ნადირაძე*

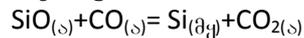
*ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი
* პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი*

რეზიუმე

ჩატარებულია კაჟმიწის ნახშირბადით აღდგენის დროს მოსალოდნელი პროცესების თერმოდინამიკური ანალიზი, რომლის საფუძველზე გამოთქმულია მოსაზრება იმის შესახებ, რომ ყველაზე პერსპექტულად შეიძლება ჩაითვალოს SiO₂-ის ნახშირბადით აღდგენა განხორციელდეს ორ ეტაპად: პირველი – SiO₂-ის არასრული აღდგენა რეაქციით:



ხოლო – შემდეგ ჩატარდეს რეაქცია აიროვან ფაზაში:



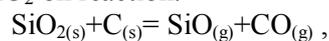
THE INSTIMATION THE PROBABILITY OF REDUCTION OF THE SILICIA BY CARBON

Ketevan Ukleba, Archil Nadiradze, Nana Nadiradze

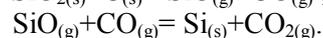
*Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science***Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry*

SUMMARY

The thermodynamic analysis of processes expected is carried aut at restoration silica by carbon on which bases the opinion that the moust perspective can consider two-stage restoration by carbon is expressed: the first stage – incomplete restoration of SiO₂ on reaction:



the second – reaction in a gas phase:



ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМЫ Al-Ti-O-C

Д.И.Багдавадзе, З.Н.Цикаридзе, К.З.Уклеба

Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н. Тавадзе

В настоящее время широкое применение в промышленности нашли композиционные материалы, обладающие высокими значениями временного сопротивления, предела усталости и модуля упругости, жаропрочностью, пониженной склонностью к трещинообразованию. Из композиционных материалов на металлической основе в промышленности широко применяются композиты с карбидной упрочняющей фазой, равномерно распределенной в вязкой металлической матрице.

В работе проведен термодинамический анализ окислительно-восстановительных процессов в системе Al-Ti-O-C при высоких температурах, атмосферном давлении и в вакууме.

Целью работы является определение физико-химических закономерностей карботермических процессов с участием алюминия, оксида титана и углерода для получения оксидных и карбидных керамических и композиционных материалов.

В настоящей работе проведен полный термодинамический анализ (ПТА) системы Al-Ti-O-C при высоких температурах при атмосферном давлении и в вакууме для следующих составов:

1. Al-22 мас.%; TiO₂-64 мас.%; C -14 мас.%. .
2. Al-76 мас.%; TiO₂-19 мас.%; C -5 мас.%. .
3. Al-32 мас.%; TiO₂-59 мас.%; C -9 мас.%. .

Сведения о ПТА рассматриваемой системы нами не обнаружены. Расчеты проведены с применением программы ASTRA 4, описанных в [1]. Они выполнены при общем атмосферном давлении в интервале температур 800-2000 К с шагом 50⁰. В числе возможных конденсированных компонентов учитывали: C, Al, Ti, TiAl, TiAl₃, Al₂O₃, Al₃O₄, TiO, TiO₂, Ti₂O₃, Ti₃O₅, Ti₄O₇, Al₂TiO₅, Al₂OC, Al₄O₄C, TiC_{0,1}O, TiCO_{0,04}, Ti₅C₂O₃, Ti₄C₃O, Al₄C₃, TiC; газообразные (Ar, O, O₂, O₃, C, C₂, C₃, C₄, C₅, CO, CO₂, C₂O, C₃O₂, Al, Al₂, AlO₂, Al₂O₂, Al₂O, Al₂O₃) компоненты.

Некоторые результаты ПТА даны на рис. 1-5.

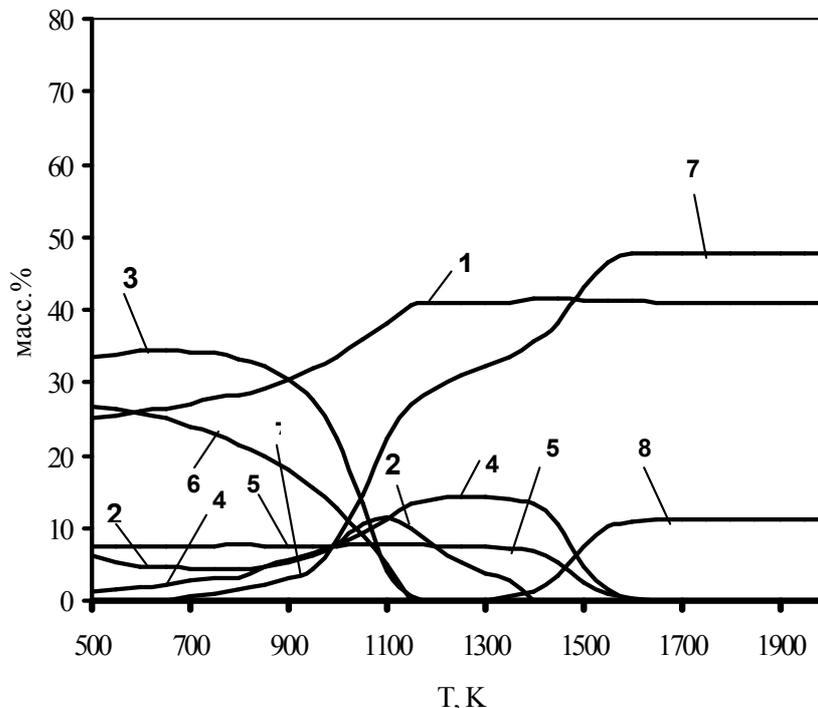


Рис.1. Зависимость содержания компонентов от температуры для состава 1 при атмосферном давлении:
1- Al₂O₃(к); 2- Ti₄C₃O(к); 3- TiCO_{0,04}(к); 4- TiO₂(к); 5- C(к); 6- Al₂TiO₅(к); 7- TiC(к); 8- CO(г)

На рис.1 представлена термодинамическая модель для первого состава в интервале температур 500-2000 К при атмосферном давлении. Восстановление наблюдается ниже 500 К. По видимому, при низких температурах восстановителем служит алюминий. Выше 500 К в системе в большом количестве выделяется $TiCO_{0,04}$ (~33 мас%), Al_2TiO_5 (~27мас.%), а в меньшем Ti_4C_3O (~6мас%), TiO_2 (~1,5 мас%). Конденсированный углерод до ~1400 К практически изменяется незначительно, а выше этой температуры резко падает и при 1600 К исчезает. В системе выше ~600 К появляется TiC, количество которого с повышением температуры растёт и достигает максимума при 1600К (~48 мас%). Выше 500 К количества $TiCO_{0,04}$ и Al_2TiO_5 понижаются и при ~1200 К полностью исчезают. С увеличением температуры количество Al_2O_3 повышается до ~1400 К, а далее не изменяется. В системе с увеличением температуры количество TiO_2 повышается, достигает максимума при ~1200 К, а выше 1400 К резко уменьшается и при 1600 К полностью исчезает. Оксикарбид- Ti_4C_3O в системе появляется ниже 500 К; далее его количество незначительно уменьшается до ~700 К; выше этой температуры увеличивается, достигает максимума при ~1100 К (~12 мас%), а далее уменьшается и при ~1400 К полностью исчезает. Газообразный CO в системе выделяется при ~1300К и его количество увеличивается до ~1600К, а далее не изменяется до 2000К.

На рис.2 представлены результаты полного термодинамического анализа для первого состава в интервале температур 500-1700 К в вакууме (0,0001 атм). Ввиду того, что выше 1700 К происходит испарение Al и резкое уменьшение количества TiC, термодинамический анализ на диаграмме показан лишь до 1700 К.

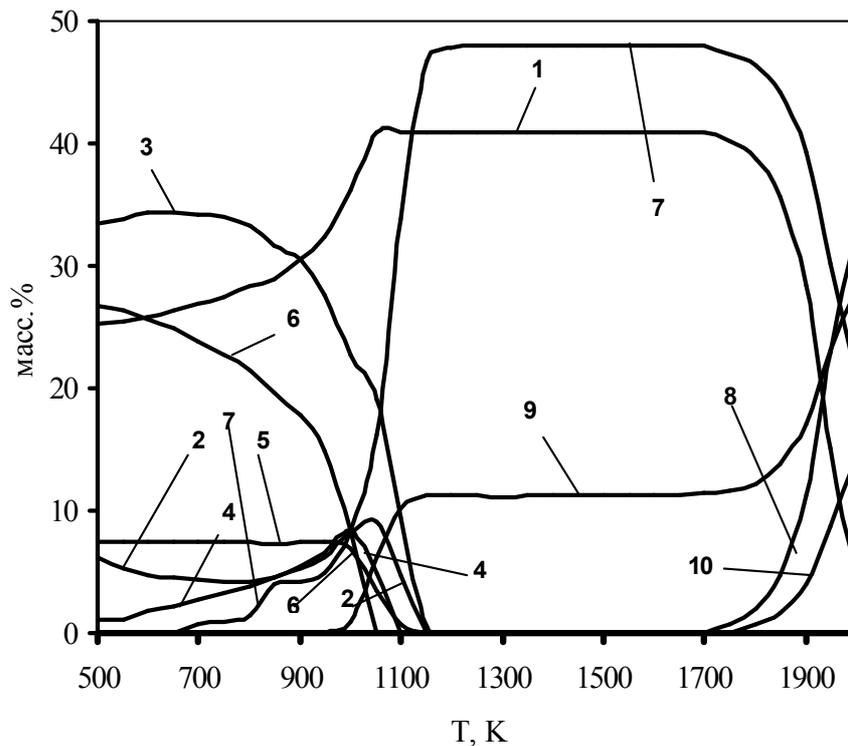


Рис.2. Зависимость содержания компонентов от температуры для состава 1 в вакууме:

1- $Al_2O_3(к)$; 2- $Ti_4C_3O(к)$; 3- $TiCO_{0,04}(к)$; 4- $TiO_2(к)$; 5- $C(к)$; 6- $Al_2TiO_5(к)$; 7- $TiC(к)$; 8- $TiO(к)$; 9- $CO(г)$. 10- $Al(г)$

Из диаграммы видно, что ниже 500 К в системе выделяется конденсированные $TiCO_{0,04}$ (~33 мас%), Al_2TiO_5 (~27,5 мас%), Al_2O_3 (~25 мас%), C (~7,5 мас%), Ti_4C_3O (~6 мас%); с повышением температуры количества оксикарбидов и Al_2TiO_5 уменьшаются и выше 1100-1200 К полностью исчезают. Количество Al_2O_3 в системе увеличивается до ~1050 К, а выше этой температуры до ~1700 К не изменяется. Конденсированный углерод до ~950 К практически не изменяется, а выше этой температуры резко падает и при ~1150 К исчезает. Карбид титана (TiC) в системе выделяется выше ~650 К и достигает максимума (~48 мас%) при ~1200 К, а выше этой температуры не изменяется. Газообразный CO в системе выделяется выше 950 К и достигает максимума при ~1150 К, а далее его количество не изменяется.

На рис.3 представлена термодинамическая модель для второго состава в интервале температур 500-2000 К при атмосферном давлении. Разница с первым составом лишь в том, что во втором составе большее количество алюминия и меньше углерода. Процесс восстановления наблюдается ниже 500 К. Выше этой температуры в системе выделяются Al, Al₂O₃ и TiAl₃, количества которых резко падают до 650 К; далее до ~700 К не изменяются и выше этой температуры Al резко увеличивается, а Al₂O₃ уменьшается (~4 мас.%) и TiAl₃ в системе полностью исчезает. Al₄O₄C и TiC в системе выделяются соответственно выше ~600 и ~800 К, количества которых повышаются до ~900 К, а выше этой температуры не изменяются.

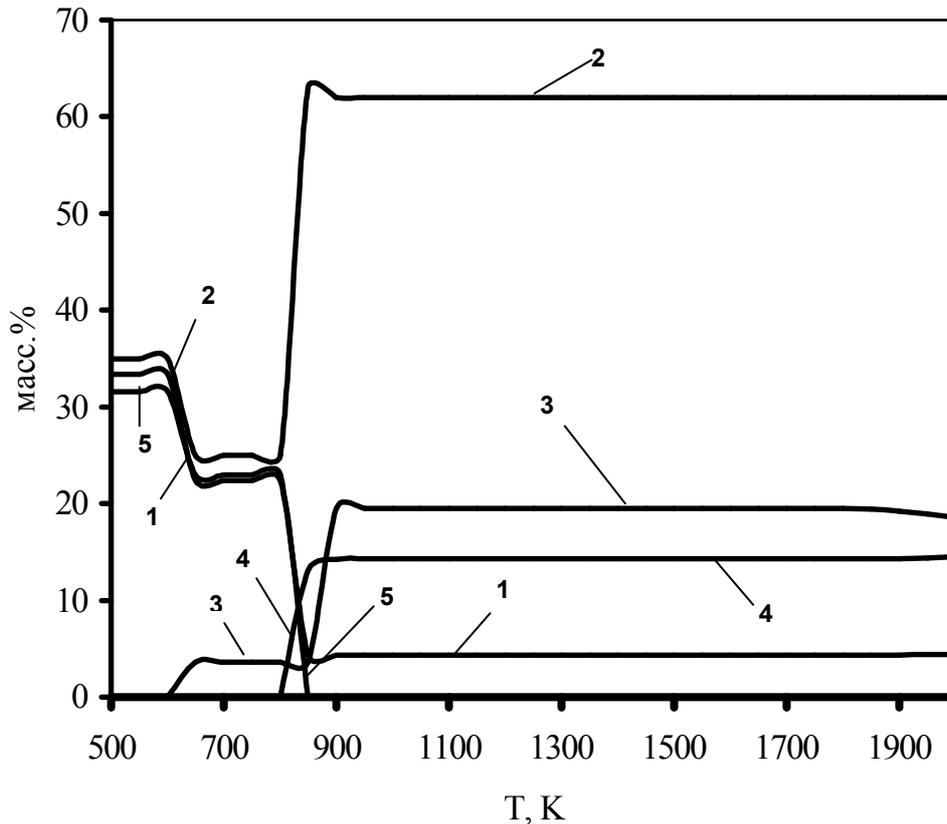
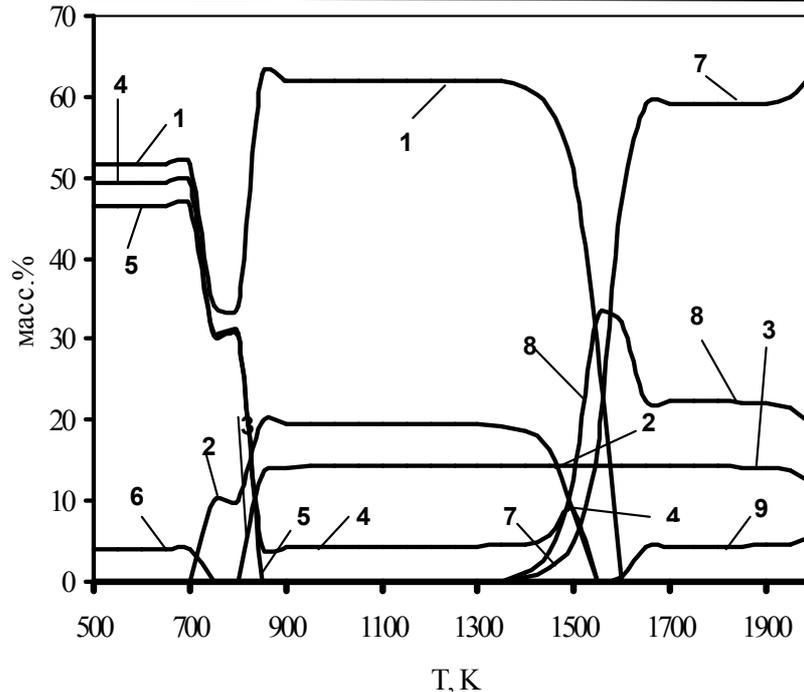


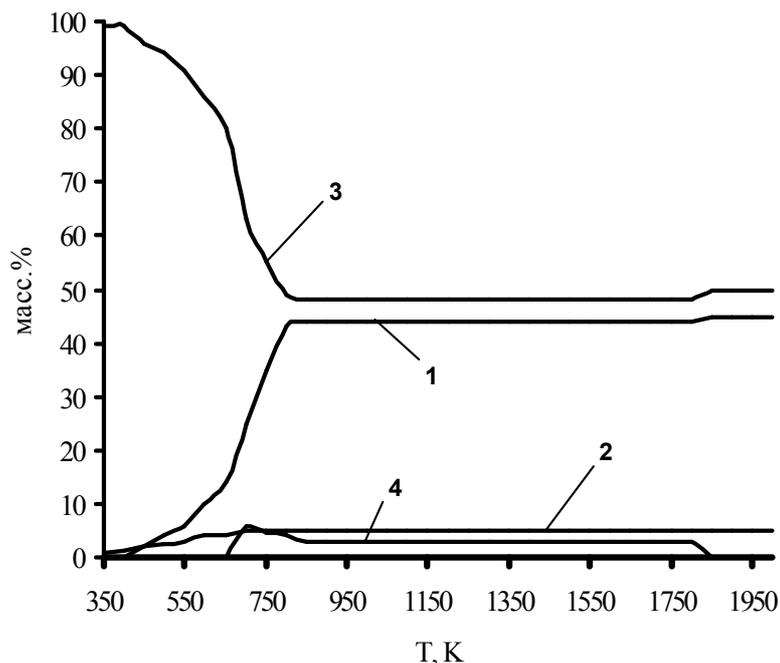
Рис.3. Зависимость содержания компонентов от температуры для состава 2 при атмосферном давлении:
1- Al₂O₃(к); 2- Al(к); 3- Al₄O₄C(к); 4- TiC(к); 5- TiAl₃(к)

Термодинамический анализ для второго состава в интервале температур 500-2000 К в вакууме (0,0001 атм) показал, что выше ~1400 К происходит испарение Al, а также выделение в газовой фазе Al₂O; поэтому процесс на диаграмме представлен лишь до 1400 К (рис.4). Процесс восстановления начинается ниже 500 К. Выше этой температуры в системе выделяются конденсированные Al, Al₂O₃, TiAl₃ и Al₂O₃. С повышением температуры количество Al уменьшается до ~800 К, а далее увеличивается и при ~850 К достигает максимума (~62 мас.%); Al₂O₃ наоборот уменьшается до ~850 К (достигая ~4 мас.%) и далее не изменяется до 1300 К; TiAl₃ носит тот же характер, как Al₂O₃; разница лишь в том, что при ~850 К он полностью исчезает. Конденсированный Al₂O₃ также не наблюдается до ~750 К. В системе TiC выделяется выше ~800 К, количество которого резко увеличивается до ~900 К достигая ~14 мас.%, а выше этой температуры до ~2000 К не изменяется. В системе выше ~700 К выделяется Al₄O₄C, количество которого увеличивается до ~850 К, а далее не изменяется до 1800 К. Выше ~1300 К Al, Al₄O₄C, Al₂O₃ в системе начинают уменьшаться, а выше ~1500 К они полностью исчезают.



რის.4. Зависимость содержания компонентов от температуры для состава 2 в вакууме:
1- Al(κ); 2- Al₄O₄C(κ); 3- TiC(κ); 4- Al₂OC(κ); 5- TiAl₃(κ); 6- Al₂O₃(κ)

На рис.5 представлена термодинамическая модель для третьего состава в интервале температур 500-2000 К при атмосферном давлении. Из диа-граммы видно, что ниже 500 К в системе выделяются Al₂O₃ (~47,5 мас.%) и TiCO_{0,04} (~41 мас.%) в большом количестве, а в меньшем TiAl₃, Al₂OC, Al и TiC; С повышением температуры до 2000 К конденсированный Al₂O₃ не изменяется, а оксикарбид (TiCO_{0,04}) резко уменьшается и при ~850 К полностью исчезает. Количества TiAl₃ и Al₂OC с повышением температуры уменьшаются и выше ~700 К исчезают. Конденсированные Al и Al₄O₄C в системе выше 700-800 К выделяются соответственно ~4,5 и ~3 мас.%, и до ~1800 К они не изменяются. Количество TiC с повышением температуры до ~850 К резко увеличивается и достигает ~44 мас.%, а далее до 2000 К не изменяется. Из диаграммы видно, что эксперименты возможно провести выше ~900 К.



რის. 5. Зависимость содержания компонентов от температуры для состава 3 при атмосферном давлении:
1- Al(κ); 2- TiC(κ); 3- Al₂O₃(κ); 4- TiAl₃(κ); 5- Al₂OC(κ); 6- TiCO_{0,04}(κ); 7- Al₄O₄C(κ)

Исходя из термодинамического анализа можно заключить, что для первых двух составов эксперименты лучше провести в вакууме, так как процесс протекает при более низких температурах. Для первого состава процесс заканчивается уже при ~ 1200 К и в системе выделяется TiC и Al_2O_3 . Для второго состава эксперименты лучше провести также в вакууме в температурном интервале 900-1300 К, при этом выделяются Al, Al_4O_4C , Al_2OC и TiC. Для третьего состава эксперименты возможно провести при атмосферном давлении выше ~ 900 К; при этом будут выделяться TiC и Al_2O_3 в большом количестве, а Al и Al_4O_4C в меньшем.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

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

Al-Ti-O-C სისტემის თერმოდინამიკური ანალიზი

ჯონდო ბაღდავაძე, ზურაბ წიქარიძე, ქეთევან უკლება
ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

რეზიუმე

შესრულებულია Al-Ti-O-C სისტემის სრული თერმოდინამიკური ანალიზი ატმოსფერულ წნევაზე და ვაკუუმში შემდეგი შედგენილობებისათვის:

1. Al-64 მას.%; TiO_2 -22 მას.%; C -14 მას. % .
2. Al-76 მას. %; TiO_2 -19 მას.%; C -5 მას. % .
3. Al-32 მას.%; TiO_2 -59 მას.%; C -9 მას.%. .

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

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE SYSTEM Al-Ti-O-C

Jondo Bagdavadze, Zurab Tsikaridze, Ketevan Ukleba
F.Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science

SUMMARY

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

1. Al-64 weights.%; TiO_2 -22 weights. %; C -14 weights.%
2. Al-76 weights.%; TiO_2 -19 weights. %; C -5 weights.%
3. Al-32 weights.%; TiO_2 -59 weights. %; C -9 weights.%. .

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

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА ТАУТОМЕРНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ АЦЕТОФЕНОНА

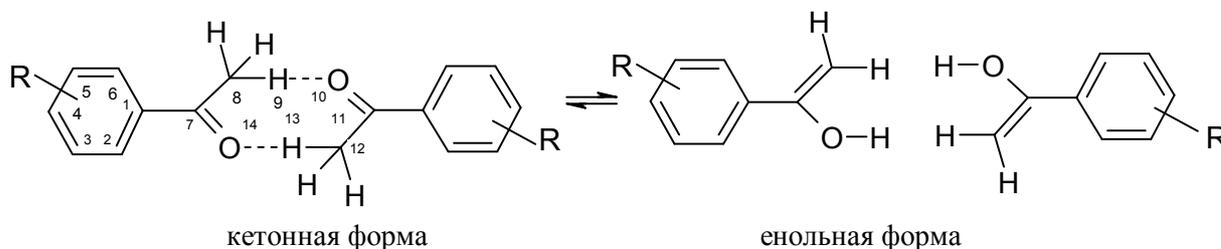
Т.В.Кучухидзе, Дж.А.Кереселидзе*, М.Т.Квараия, З.В.Пачулия

Сухумский государственный университет,

* Тбилисский государственный университет имени И. Джавахишвили

Таутомерное превращение производных ацетофенона является одной из важной стадией многих химических реакций [1,2]. С целью количественного описания влияния заместителей на способность таутомерного превращения квантово-химическим неэмпирическим методом теории функционала плотности (DFT-Density Function Theory) [3] были рассчитаны энергии активации (ΔE^\ddagger), константы таутомерного равновесия (K_T) и заряды на атоме кислорода (q_O) производных ацетофенона. Результаты расчётов приведены в таблице 1. Для переноса протона был использован межмолекулярный механизм таутомерного превращения [4]:

Схема 1

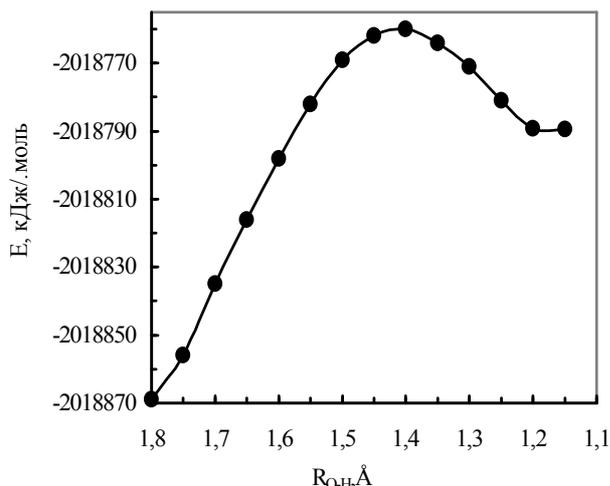


R = H, p-Cl, p-NO₂, p-CH₃, p-OCH₃, p-NH₂, m-Cl, m-NO₂, m-CH₃, m-OCH₃, m-NH₂.

Для количественного описания влияния заместителей в пара- и мета-положений на таутомерное превращение ацетофенона были применены константы заместителей по Гаммету ($\sigma_{p,m}$) [5,6]. В частности, на основании данных расчётов были построены зависимости энергии активации (ΔE^\ddagger) (рис. 2), зарядов на атоме кислорода (q_O) (рис. 3) и константы таутомерного равновесия (K_T) (рис. 4) от $\sigma_{p,m}$.

Таблица 1. Энергии активации (ΔE^\ddagger), константы таутомерного равновесия (K_T), заряды на атоме кислорода (q_O) производных ацетофенона и константы пара- и мета-заместителей по Гаммету ($\sigma_{p,m}$)

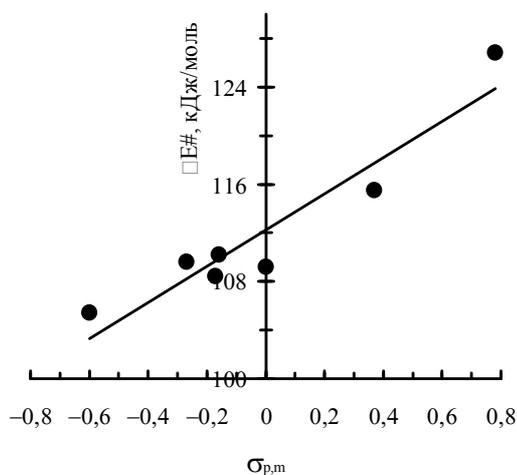
N	R	ΔE^\ddagger , кДж моль ⁻¹	K_T	$q_O(14)$	$\sigma_{p,m}$
1	H	109.2	0.238	-0.505	0
2	p-CH ₃	108.4	0.238	-0.508	-0.17
3	m-CH ₃	128.7	0.216	-0.507	-0.07
4	p-OCH ₃	109.6	0.257	-0.514	-0.27
5	m-OCH ₃	136.0	0.185	-0.512	0.11
6	p-NH ₂	105.4	0.290	-0.520	-0.66
7	m-NH ₂	110.2	0.190	-0.505	-0.16
8	p-Cl	109.6	0.225	-0.505	0.23
9	m-Cl	115.5	0.180	-0.500	0.37
10	p-NO ₂	126.8	0.217	-0.502	0.78
11	m-NO ₂	117.2	0.184	-0.499	0.71



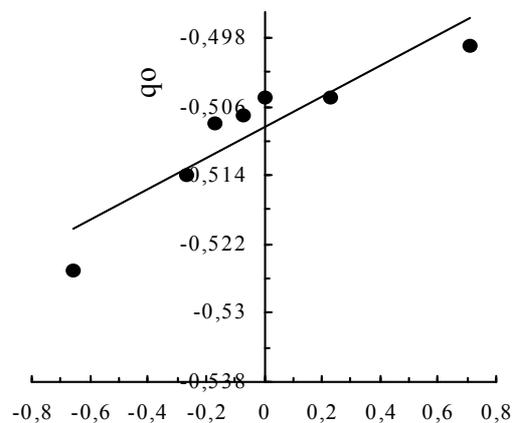
რის. 1. Зависимость полной энергии (E) незамещённого ацетофенона (1) от координаты реакции межмолекулярного переноса протона (R_{OH}).

На рис.1 в качестве примера приведена энергетическая диаграмма определения энергии активации (ΔE^\ddagger) таутомерного превращения незамещённого ацетофенона.

Энергия активации производных ацетофенона симбатно зависит от константы заместителя (рис.2), т.е. электронодонорные заместители (CH_3 , OCH_3 и NH_2) вызывают уменьшение ΔE^\ddagger , а электроноакцепторные – увеличение.



რის. 2. Зависимость энергии активации (ΔE^\ddagger) таутомерного превращения производных ацетофенона от константы заместителя по Гаммету ($\sigma_{p,m}$)



რის. 3. Зависимость заряда на атоме кислорода (q_O) от σ -константы заместителя по Гаммету

Такая зависимость объясняется тем, что электронодонорные заместители увеличивают электронный заряд на кислородном атоме (рис.3) и тем самым увеличивают протонноакцепторное свойство этого атома, вследствие чего уменьшаются энергетические затраты для образования енольной формы. Для электроноакцепторных заместителей наблюдается обратный эффект и поэтому, для переноса протонов требуются высокие энергии. Предложенное объяснение подтверждается антибатной зависимостью константы таутомерного равновесия (K_T) от констант заместителей, согласно которой электронодонорные заместители увеличивают, а электроноакцепторные уменьшают енольную долю производных ацетофенона (рис. 4).

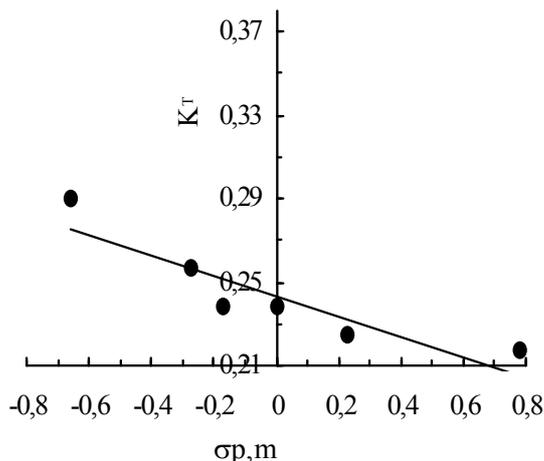


Рис. 4. Зависимость константы таутомерного равновесия производных ацетофенона (K_T) от константы заместителя по Гаммету.

Из проведенного анализа квантово-химических расчётов можно сделать общий вывод, что электронодонорные заместители способствуют процессу таутомерного превращения, а электроноакцепторные – препятствуют. Следовательно, энергетические (ΔE^\ddagger) и кинетические (K_T) характеристики, рассчитанные квантово-химическим методом, могут служить для количественного описания влияния заместителей на таутомерное превращение производных ацетофенона.

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Robinson B.* The Fischer Indole Synthesis. Chem. Rev., 1963, v.63, pp.373-401.
2. *Gribble G.W.* Recent developments in indole ring synthesis. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 2000, pp. 1045-1075.
3. *Kohn, W., Becke A.D., Parr R.G.* Density Functional theory of Electronic Structure. J. Phys. Chem., 1996, v.100, pp.12974-12980.
4. *Кереселидзе Дж.А.* О механизме кето-енольной таутомерии ацетофенона. Ж. физ. Химии, 1998, т.72 с. 144-145.
5. *Пальм В.А.* Основы количественной теории органических реакции, Химия, Л., 1967, 356 с.
6. *Гордон А., Форд Р.* Спутник химика. Мир, М., 1976, с.167.

სცენტიფიკური წარმოებულების ტაუტომერულ გარდაქმნაზე ჩამნაცვლებლის გავლენის კვანტურ-ქიმიური შესწავლა

თინათინ კუჭუხიძე, ჯუმბერ კერესელიძე*, მარინე ქვარაია, ზურაბ ფაჩულია
სოხუმის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

*ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
რეზიუმე

კვანტურ-ქიმიური მეთოდის სიმკვრივის ფუნქციონალის თეორიის (სფთ) გამოყენებით გამოთვლილია აცეტოფენონის წარმოებულების ტაუტომერული გარდაქმნის ენერგეტიკული და კინეტიკური მახასიათებლები. ნაჩვენებია, რომ ელექტრონულ-დონორული ჩამნაცვლებლები ხელს უწყობენ, ხოლო ელექტრონულ-აქცეპტორული აფერხებენ ტაუტომერულ გარდაქმნას.

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF SUBSTITUTES EFFECT ON THE TAUTOMERIC TRANSFORMATION OF DERIVATIVES OF ACETOPHENONE

Tinatın Kuchukhidze, Jumber Kereselidze*, Marine Kvaraia, Zurab Pachulia
Sokhumi State University

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

Energetic and kinetic characteristics of the tautomeric of transformation of acetophenone derivatives by means quantum-chemical DFT (Density Function Theory) method are calculated. Is shown, that the electronodonore substitutes promotes, and electroacceptore – hindrances of the tautomeric of transformation:

ФИЗИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ НЕКОТОРЫХ АЛМАЗКОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

Н.Т.Лоладзе, В.П.Поляков, М.П.Церодзе, С.И.Заславский
Грузинский технический университет

В настоящее время область создания новых материалов является приоритетным направлением всех стран, имеющих хотя бы минимальный научный и промышленный потенциал. Приоритетным является создание также многофункциональных материалов, обладающих комплексными свойствами. С этой точки зрения большим потенциалом обладает углерод, обладающий многообразием структур и аллотропией форм. Особенным является алмаз своими экстремальными характеристиками (твердость, теплопроводность, электрические свойства, химическая инертность, оптические показатели и т.д.), что обуславливает широкий спектр его применения.

В большинстве случаев, алмаз как материал, который представлен в виде кристаллов ограниченного размера и определенной формы, приходится использовать в составе композиционного материала как один из основных компонентов. Успешное спекание порошков алмаза и связки стало возможным при использовании научных данных, полученных в результате исследования взаимодействия алмаза с различными материалами при нормальном и высоких давлениях. Знание механизма и кинетики этих взаимодействий облегчает решение проблемы создания различных алмазных композиций и инструмента из них. Контактные взаимодействия алмаза в зависимости от характера процессов, протекающих на межфазной границе металл-алмаз, типа и сил связи металла и углерода, можно классифицировать следующим образом:

1. Образование прослойки новой карбидной фазы на границе раздела фаз металл-алмаз. К этому типу взаимодействия относятся переходные металлы IV – VI групп, а также кремний и бор;
2. Растворение вещества твердой фазы (алмаза) в жидком металле; металл не растворяется и не диффундирует в твердую фазу. Этот тип взаимодействия обнаруживается у металлов VIII и отчасти VII групп периодической системы;
3. Отсутствие химического взаимодействия и взаимного растворения компонентов, неизменность поверхности раздела (медь, золото, серебро, германий, олово, свинец).

Наибольший интерес представляют контактные взаимодействия алмаза с материалами, сопровождающиеся возникновением достаточно прочной связи между реагентами. Установлено, что в результате контактного взаимодействия алмаза с расплавами, в состав которых входят карбидообразующие элементы, на межфазной границе, образуется прослойка новой фазы – продукт реакции. При этом различают протекание двух основных стадий: реакции на межфазной границе с образованием карбида; диффузионный перенос реагирующих элементов к реакционной зоне. Поскольку алмазно-металлические композиции включают несколько различных фаз, последние должны быть физически и химически совместимы друг с другом.

Известно, что реакция карбидообразования в системах алмаз – переходный металл обеспечивает появление слоя карбида между алмазом и металлами [1,2]. Химическое взаимодействие на межфазной границе приводит к возникновению прочной связи в паре алмаз – карбид, обусловленной ковалентными связями между атомами углерода и металла. С другой стороны, между кристаллическими решетками металла и карбида также существует прочная когерентная связь, создаваемая связями атомов металла и углерода.

Формирование переходного слоя с прочным сцеплением к алмазу является сложным и многостадийным процессом и зависит от множества факторов. Подбор технологических параметров ($P - T - \tau$) процесса получения алмазкомпозиционного материала (АКМ) должен иметь место с учетом механизма и кинетики этих процессов.

Детальные и глубокие исследования закономерностей и механизма образования переходного [3,4] слоя адгезионно – активный сплав – алмаз на примере алмазов АС50 зернистостью 400/315, АСЕ зернистостью 400/315 и сплава, содержащего до 20% Ti, показала на поверхности алмазов появление в зависимости от времени выдержки, островков зародышей, содержащий Ti. Размер островков не превышал 10 -200 нм. Однако, в некоторых местах размеры зародышей достигали 1 -8 мкм, в частности, на стыке граней.

С увеличением времени выдержки на поверхности алмазов островки карбидной фазы разрастаются, наиболее плотное нарастание наблюдается на микродефектах поверхности алмазов (кавернах, полостях), поскольку дефектные участки обладают повышенной поверхностной энергией и реакция карбидообразования в этих местах облегчена. При возникновении сплошного карбидного слоя (с увеличением τ) и увеличением его толщины в нем формируются напряжения.

Установлено, что максимальная прочность контакта алмаз – сплав достигается в том случае, когда карбидный слой покрывает алмаз не сплошной пленкой, т.е. если на межфазной границе наблюдается очаговая связь. Такое соединение, способствует релаксации температурных напряжений на границе, возникающих из-за разницы коэффициента термического расширения (КТР).

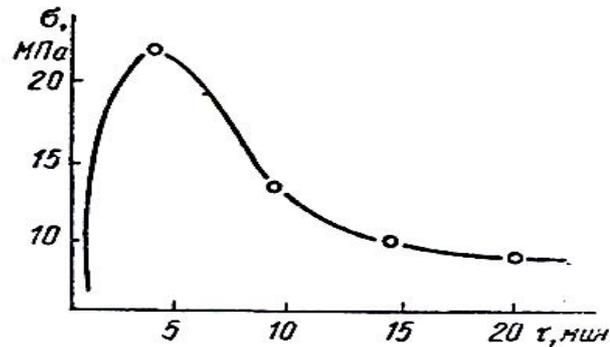


Рис. 1. Зависимость прочности контакта алмаз припой (Cu – 20%Sn) – 10% Ti от времени выдержки при температуре спекания 920°C .

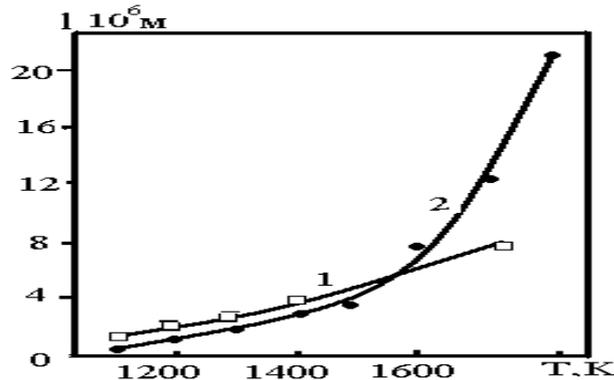
Таким образом, формирование карбидного слоя на поверхности кристалла алмаза при спекании в присутствии жидкой фазы подчиняется принципу гетерофазного зарождения и роста. Появившиеся на поверхности кристалла островки карбидной фазы с увеличением времени спекания срастаются и образуют сплошную пленку. При наличии островковой пленки может иметь место релаксация термонапряжений; в случае же сплошной пленки релаксация затруднена, что является причиной возникновения сети трещин на границе алмаз – припой.

Поэтому, глубокое знание (понимание) механизма и кинетики процесса взаимодействия алмаз - переходный металл как в обычных, так и в условиях высоких давлений важно, как минимум с прикладной точки зрения. В работе [5] показано, что в системе титан-алмаз процесс карбидообразования протекает весьма интенсивно при высоких давлениях. В данной работе приводятся более детальные данные по кинетике твердофазного взаимодействия в системах алмаз-титан и графит – титан при давлениях $(2.55 \div 7.7)10^9 \text{ Па}$ и в условиях вакуума.

Использовали образцы прессованного титана, в геометрические центры каждого из которых были помещены кристаллы алмаза или пластины пирографита. Карбидные слои, сформировавшиеся на границах алмаза с титаном в одних и тех же условиях, имели практически одинаковую толщину. По-видимому, различие структур алмаза и графита заметно не сказывается на кинетике карбидообразования в изучаемых системах.

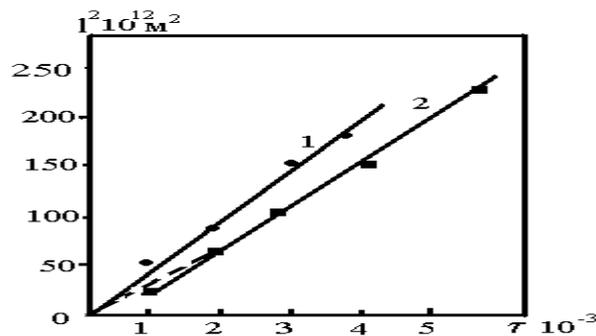
Карбид титана переходной зоны титан-графит и титан-алмаз (микрорентгеноспектральный анализ), имел переменный состав, содержание углерода в нем уменьшалось в направлении удаления от источника углерода. Обнаруженные качественные различия состоят в том, что карбидный слой, формирующийся на алмазной грани, более равномерный по толщине по сравнению с карбидным слоем на поверхности грани (0001) графита.

По результатам измерений толщин карбидных слоев переходной зоны титан – алмаз, титан – графит (отжиг в вакууме при $P = 0.013 \text{ Па}$, 3600 с , при $P = 4.3 \text{ ГПа}$, 900 с) были установлены их температурные зависимости (рис. 2), анализ которых позволяет сделать вывод о том, что давление ускоряет процесс твердофазного взаимодействия компонентов.



რის. 2. Зависимость толщины карбидного слоя TiC от температуры отжига в системе графит – титан:
1 – $P=4.3 \cdot 10^9$ Па, $\tau=9 \cdot 10^2$ с; 2 - $P=0.013 \cdot 10^9$ Па, $\tau=3.6 \cdot 10^2$ с.

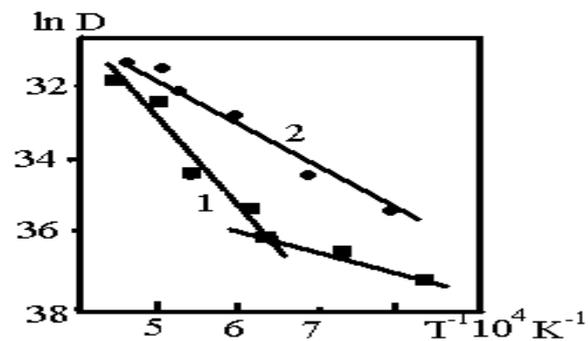
Линейный характер зависимости от времени квадрата толщин карбидных слоев переходных зон, образующихся в условиях вакуума и при высоких давлениях, свидетельствует о том, что лимитирующей стадией твердофазной реакции в системах алмаз-титан и графит-титан является диффузия атомов углерода алмаза и графита через карбидный слой в титан (рис.3). Незначительное нарушение линейного закона изменения квадрата толщины карбидного слоя от продолжительности отжига в начальный его период в условиях вакуума связано, по-видимому, с недостаточной площадью контакта частиц порошка титана с источником углерода. С увеличением продолжительности отжига повышается плотность титана и улучшается его контакт с источником углерода.



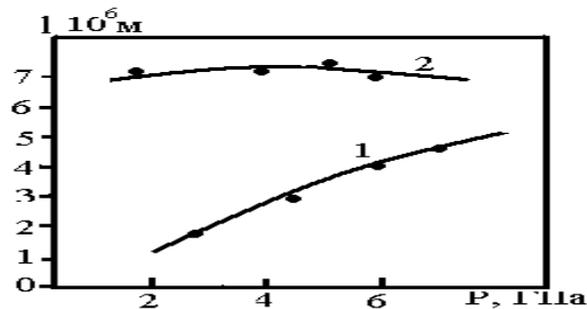
რის. 3. Зависимость квадрата толщины карбидного слоя от продолжительности отжига при различных давлениях ($T=1670$ K):
1 – $P=4.3 \cdot 10^9$ Па; 2 - $P=0.013 \cdot 10^9$ Па

Анализ полулогарифмической зависимости коэффициента диффузии углерода в титане в условиях вакуума от обратной температуры (рис.4) потребовал привлечения двух различных механизмов для объяснения миграции атомов углерода через карбидную фазу в титан. При $<1300 \div 1400$ K протекает, по-видимому, преимущественно диффузия по протяженным дефектам структуры [$D=7.38 \cdot 10^{-14} \exp X (-63000/RT)$], влияние которых не было обнаружено при изучении реактивно-химической диффузии атомов углерода в безпористые образцы титана.

При более высоких температурах существенный вклад в образование карбидной фазы вносит объемная диффузия атомов углерода ($D=1.86 \cdot 10^{-5} \exp (-182000/RT)$). Следует отметить, что в интервале $1300 - 1400$ K наблюдается резкое увеличение плотности спеченного титана, а также, по данным рентгенофазного анализа, совершенствование его структуры. Реактивно-химическая диффузия (РХД) углерода в титан при давлении 4.3 ГПа протекает более интенсивно по сравнению с диффузией углерода в условиях вакуума (рис.4).



რის. 4. Зависимость логарифма коэффициента РХД углерода в титан от обратной температуры при 0.013 (1) и $4.3 \cdot 10^9$ Па (2).



რის. 5. Влияние высокого эффективного давления на рост карбидного слоя в системе графит – титан при температурах 1370 К(1) и 1670 (2).

Для выявления закономерностей влияния давления на реактивно-химическую диффузию углерода в титане, необходимо рассмотреть экспериментальные данные об изменении толщины карбидного слоя, образующегося в интервале давлений $(2.55 \div 7.7) \cdot 10^9$ Па при 1370 и 1670 К (рис.5). Оказалось, что в области умеренных температур (~ 1370 К) толщина карбидного слоя, при взаимодействии титана с углеродом графита, с увеличением давления, существенно изменяется. Повышение температуры до 1670 К ослабляет ускоряющее влияние давления на рост карбидного слоя.

Известно, что в процессе спекания титанового порошка при высоких давлениях происходит его пластическая деформация, которая приводит к образованию большого числа дефектов (дислокации, избыточных вакансий), способствующих ускорению диффузионных процессов. О высокой плотности дефектов, образующихся при высоких давлениях в титане и его карбиде, свидетельствует значительное расширение линии рентгеновских отражений на рентгенограммах образцов TiC и Ti , отожженных при высоком давлении. Дальнейшее повышение температуры отжига образцов, находящихся под давлением, способствует уменьшению числа дефектов в них [5,6].

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Перевертайло В.М., Логинова О.Б., Шульженко А.А., Найдич Ю.В. Влияние капиллярных свойств и карбидообразующей способности металлических расплавов на степень перекристаллизации графита в алмаз. // Сверхтвердые материалы. – 1987, №3, с. 16-19.
2. Перевертайло В.М., Логинова О.Б. Классификация добавок в ростовые среды по их действию на процесс кристаллизации алмаза. // Сверхтвердые материалы. – 2002 - №5 - с. 28-57.
3. Кушталова И.П., Стасюк Л.Ф. Закономерности образования граничных слоев в системе алмаз-переходный металл.-Процессы взаимодействия на границе раздела фаз.- /Киев, ИСМ АН УССР, 1982, с.13-16.

4. Кебко В.П., Кизиков Э.Д., Кушталова И.П. Исследование условий прочного закрепления алмазных зерен в металлической матрице, содержащей активные компоненты. // Сверхтвердые материалы-1994-№5-6, с.32-36.
5. Поляков В.П., Ножкина А.В., Чуриков Н.В. Алмазы и сверхтвердые материалы – М.,Металлургия,1990, 326с.
6. Н.Т.Лоладзе, М.П.Церодзе. Ю.Г.Дзидзишвили. Физико-химические основы получения и применение алмазкомпозиционных материалов для обработки неметаллов. “технический университет”, Тбилиси, 2009, 226 с.

ზოგიერთი ალმასკომპოზიციური მასალის მიღების ფიზიკური ასპექტი

ნიკოლოზ ლოლადე, ვლადიმერ პოლიაკოვი, მედეა წეროდე, სერგეი ზასლავსკი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

რეზიუმე

სამუშაო განეკუთვნება მაღალი წნევისა და ტემპერატურის პირობებში ალმასკომპოზიციური მასალების მიღების ფიზიკისა და ქიმიის სფეროს. წარმოდგენილია მაღალი წნევისა ($2.55-7.7$) 10^9 პა და ვაკუუმის პირობებში მყარფაზური ურთიერთქმედების კინეტიკის ექსპერიმენტული მონაცემები სისტემებში ალმასი-ტიტანი და გრაფიტი-ტიტანი. მიღებული შედეგების საფუძველზე მოცემულია ნახშირბადის ატომების მიგრაციის მექანიზმის ახსნა და მაღალი წნევის როლი ამ პროცესში.

PHYSICAL ASPECTS OF PRODUCTION OF SOME DIAMOND COMPOSITE MATERIALS

Nikoloz T.Loladze, Vladimir P. Poliakov, Medea P.Tserodze, Sergei I.Zaslavski

Georgian Technical University

SUMMARY

The work refers to the field of physics and chemistry of production of diamond composite materials in conditions of high P and T . Experimental data are presented on kinetics of hard phase interaction in diamond-titanium and graphite-titanium systems at pressures ($2.55-7.7$) $10^9 Pa$ and in vacuum. On the basis of the obtained results the mechanism of carbon atoms migration and the role of high P on his process are determined.

THE METHOD OF SELECTION OF THE THERMISTOR FOR HIGH-PRECISE CALORIMETRIC MEASUREMENTS

Nanuli Lezhava, David Lanchava, Murman Tsarachov

*Rafiel Agladze Institute of Inorganic Chemistry & Electrochemistry of Georgia.
Mindeli str.9, Tbilisi 380086*

The intrinsic advantages, such as, the high temperature coefficient, an absolute value of resistance, small size, low inertia, simplicity at usage, made thermistors (semiconductor detectors of temperature) irreplaceable in calorimetric technique, over other type of temperature detectors.

However, instability of characteristics and nonlinearity of thermistors reading limits the range of their practical application at the precise calorimetric measurements.

For today these difficulties to a greater or lesser extent, can be avoided thanks to practical advises proposed in several articles devoted to these problems [1-3].

The dependence of resistance of thermistor on temperature is satisfactorily described by exponential equation

$$R_T = Ae^{B/T} \quad (1)$$

where, A and B are constants depending on physical properties of thermistor's materials, R_T is its initial resistance. All these constants are the rating data of each thermistor.

In our earlier work [3] the possibility of application of thermistors in a high-temperature drop calorimeter using linear dependence $\Delta R / \Delta T$ on ΔT (ΔT - the temperature change inside the block of calorimeter) has been investigated.

The goal of the presented work is to propose the method of selection of thermistors for the solving of the specific objectives at the calorimetric studies with the purpose of issuing general recommendation.

By expansion of exponent in Taylor serie with $n=2$, and the remainder q in Lagrange form, the expression for the relative error of approximation - δ using the linear equation for thermistor reading ($\Delta R / \Delta T = a + b \Delta T$), can be derived:

$$e^{B/T} = e^{B/T_0} - B/T_0^2 \cdot e^{B/T_0} (T-T_0) + B/2T_0^4 \cdot e^{B/T_0} (2T_0+B)(T-T_0)^2 - B/6\xi^6 \cdot e^{B/\xi} (6\xi^2+6\xi+B^2)(T-T_0)^3 \quad (2)$$

where ξ - the value of temperature between T_0 and T .

From the equations 1 and 2 comes:

$$\frac{\Delta R}{\Delta T} = \frac{A \left(e^{B/T_0} - e^{B/T} \right)}{T - T_0} = a + b(T - T_0) + q,$$

where: $a = AB/T_0^{-2} \cdot e^{B/T_0}$; $b = -A \cdot B/2T_0^{-4} \cdot e^{B/T_0} \cdot (2T_0+B)$; $q = A \cdot B^3 \cdot e^{B/\xi} (1/B^2 \xi^4 + 1/B \xi^5 + 1/6 \xi^6) (T-T_0)^2$.

The value q is the absolute error at using linear equation:

$$\Delta R / \Delta T = a + b \Delta T$$

The limit superior for q can be estimated supposing $\xi=T_0$.

Then, for the relative error we obtain expression:

$$\delta = \frac{q(T_0)}{a + b(T - T_0)} \leq \frac{(1 + B/T_0 + B^2/6T_0^2)(T - T_0)^2}{[T^2_0 - (T + 1/2 B)(T - T_0)]} \quad (3)$$

From this formula follows that with decreasing $\Delta T = (T - T_0)$ and the characteristic parameter B (rating data of thermistor) the relative error is decreased.

By means of special mathematical analysis of this equation we can make special calculations which can be recommended at selection of thermistors for different conditions of calorimetric measurement.

There are considered three cases:

- 1) Appreciate the value δ at the given T_0 and ΔT for different values of B;
For example: at $\Delta T \leq 300$, $B = 2800$, $\Delta T \leq 3$; δ will be 0,002 (0,26%);
At $B = 3000$ and 6000 (under other similar conditions), δ will be 0,29 and 0,98% , respectively;
- 2) Calculate the maximal change of temperature ΔT which can be measured in calorimeter with accuracy $\delta = 0,002$ (0,2%) for the given constant B and T_0 ;
After making signs:

$$1 + \frac{B}{T_0} + \frac{B^2}{6T_0^2} = \alpha, \quad T_0 + \frac{B}{2} = \beta, \quad T_0^2 = \gamma, \quad \frac{\alpha(\Delta T)^2}{\gamma - \beta\Delta T} = \delta,$$

from the expression (3) is obtained:

$$\Delta T = \frac{\beta\delta}{2\alpha} \pm \sqrt{\frac{\beta^2\delta^2}{4\alpha^2} + \frac{\gamma^4}{\alpha}}.$$

As the change of temperature ΔT is positive value, we have:

$$\Delta T = \frac{\beta\delta}{2\alpha} \left(\sqrt{1 + \frac{4\alpha\gamma}{\beta^2\delta}} \right),$$

so, for $T_0=300$; $B=3000$; $\delta=0.002$ (0,2%), the maximal temperature change in block of calorimeter ΔT should be no more than 2,55 degree;

3) Calculate the value B (the rating constant of thermistor), which should be used at the given T_0 and ΔT in order to keep such condition in calorimeter block, when the relative error of linear approximation of exponent - δ will not exceed 0,002 (0,2%);

For this, equation (3) should be transformed and after making the following signs:

$$6T_0 + 3T_0^2\delta \frac{1}{\Delta T} = \mu, \quad \frac{6\delta T_0^4}{(\Delta T)^2} - 6T_0^2 - \frac{6T_0^3\delta}{(\Delta T)^2} = \lambda,$$

we have: $B^2 + \mu B - \lambda = 0$;

From this equation the constant B is determined as

$$B = -\frac{\mu}{2} \pm \sqrt{\frac{\mu^2}{4} + \lambda}.$$

Since B is the positive value, we have:

$$B = \sqrt{\frac{\mu^2}{4} + \lambda} - \frac{\mu}{2} = \frac{\mu}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4\lambda}{\mu^2}} - 1 \right).$$

For example: at $T_0 = 300$, $\Delta T = 3$ and $\delta = 0,002$ (0,2%) , the constant of thermistor B should be 2376.

Thus, from the equation (3) we can easily solve various tasks arising at using thermistors in calorimetric studies. These recommendations will be used at the montage and the modification of

calorimeters. Equation (3) allows us to determine the temperature interval where the previously fixed relative error of approximation will be assured at using thermistors with the given B , and vice versa.

Though, the increasing of the sensibility (high value of B) of thermistors allows us to detect very small temperature changes in calorimeter block, however, because of the increased nonlinearity, the reading of thermistor will not be reached. That's why in the calorimetric practice should be used thermistors with not very high B , but with significantly high resistance at 20-25⁰C.

Thus, the presented approach on the ground of Lagrangian mathematical analysis of exponential equation $R_T = Ae^{B/T}$ can be usefully served at implementation of thermistors in calorimeter technique.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Sharifov K., Gadzhiev S., Agarunov M.* // Journal of Physical Chemistry (Academy of sciences of USSR) No.10 (1963)
2. *Skinner H.A.* Experimental Thermochemistry – 2. New York – London (1962)
3. *Landjia N., Lezhava N., Chachanidze G.* //Теплофизика Vis. Temp. Academy of Sciences of USSR) V.6, No.2 (1968)

თერმისტორების შერჩევის მეთოდი მაღალპრეციზიული კალორიმეტრული კვლევებისათვის

ნანული ლეჟავა, დავით ლანჩავა, მურმან ცარახოვი
საქართველოს რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

ნაშრომში წარმოდგენილია მიზნობრივი კალორიმეტრული კვლევებისათვის შესაფერისი ნახევარგამტარული წინაღობის თერმომეტრის – თერმისტორის შერჩევის მეთოდი, რომელიც განხორციელებულია ფარდობითი ცდომილების გამოსახულების (δ) მათემატიკური ანალიზით, $R_T = Ae^{B/T}$ –ის ნაცვლად წრფივი განტოლების $\Delta R/\Delta T = a + b \Delta T$ გამოყენებისას.

წარმოდგენილი ფარდობითი ცდომილების (δ), თერმისტორის კონსტანტის (B) და კალორიმეტრის პირობების ($T_0 = 300$ და $\Delta T \leq 3$), დამოკიდებულებების განტოლებები საშუალებას იძლევა მაღალპრეციზიული კალორიმეტრის პრაქტიკაში ჩაინერგოს თერმისტორების შერჩევის სწრაფი და ოპტიმალური მეთოდი.

МЕТОД ПОДБОРА ТЕРМИСТОРОВ ПРИ ВЫСОКОПРЕЦИЗИОННЫХ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЯХ

Н.Г.Лежава, Д.М.Ланчавა, М.С.Царахов
Институт неорганической химии и Электрохимии Р.Агладзе Грузии. 380086.

РЕЗЮМЕ

В работе представлен метод подбора термисторов (ТС) для конкретных целей калориметрического исследования, осуществленный математическим анализом относительной погрешности (δ) при использовании линейного уравнения $\Delta R/\Delta T = a + b \Delta T$ вместо $R_T = Ae^{B/T}$.

Предложены уравнения зависимости относительной погрешности (δ) с константой термистора (B) и условиями калориметрического исследования (T_0 и $\Delta T \leq 3$), позволяющие внедрить оптимальный метод подбора термистора в практике калориметрии.

ВЕРОЯТНОСТНАЯ МОДЕЛЬ СТАТИСТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ С НАНО-ЧАСТИЦАМИ

В.Г.Цицишвили

*Институт физической и органической химии им. П.Г.Меликишвили
Тбилисского государственного университета им. И. Джавახишвили*

Ранее была предложена модель статистической системы с нано-частицами [1], основанная на представлении о топологической или динамической неоднородности молекулярных движений, описываемой вероятностными функциями, а $\rho(\mathbf{q}, \mathbf{p}, t)$ не соответствующими часто применяемому приближению цепи Маркова. Цель данной публикации – обосновать это утверждение и продемонстрировать его важность.

Взаимодействующий с нано-частицами макроскопический континуум был рассмотрен как ансамбль одинаковых частиц, характер движения которых в общем зависит как от реализуемой на данный момент конфигурации ансамбля из n элементов, так и от реализованных в предыдущие моменты времени конфигураций. Описание кинетических и релаксационных явлений с помощью такой модели в общем предусматривает рассмотрение $3n$ -мерного вектора $\mathbf{q}(t)$, который определяет зависящее от времени состояние гетеродинамического ансамбля [2].

Строгое рассмотрение динамики гетеродинамического ансамбля можно сопоставить с выводом «основного уравнения» Каца [3], когда рассматривается случайное блуждание Γ -точки по гиперсфере и зависящая только от импульсов функция распределения вероятности. Поскольку поверхность постоянной энергии в Γ -пространстве является сферой только в направлении импульсов, а для координат представляет собой цилиндр, в рамках рассматриваемой задачи следует определить случайное блуждание Γ -точки по гиперцилиндру. Чтобы перейти от «основного уравнения» к уравнению Больцмана для кинетической, по Боголюбову, стадии релаксационного процесса [2-4], следует ограничиться рассмотрением только парных столкновений, отображаемых в Γ -пространстве межмолекулярных сил в виде редко расположенных глубоких расщелин на сферической (импульсы) и цилиндрической (координаты) поверхности постоянной энергии.

Однако, основной интерес представляет рассмотрение конденсированных континуумов, то есть ансамблей, в которых межмолекулярные взаимодействия невозможно свести к парным столкновениям, как в газах. Реально поверхность постоянной энергии будет иметь достаточно сложный характер и потеряет не только сферическую, но и цилиндрическую симметрию. Другими словами, переход от «точного описания» (уравнения Лиувилля) к релаксационному уравнению Больцмана возможен лишь ценой весьма нереалистических упрощающих предположений.

Другой возможностью обосновать применимость уравнения Больцмана является использование цепочки уравнений Боголюбова-Борна-Грина-Кирквуда-Ивона [3]. Однако, эти уравнения получены для случая, когда регистрируемые макроскопические величины зависят не от всей функции распределения, а от вероятности одной частице находиться в малом объёме Γ -пространства вне зависимости от состояния других частиц (конфигурации всей системы), что также противоречит поставленной задаче.

Не остаётся ничего иного, как принять общую вероятностную модель, в рамках которой движения элементов ансамбля считаются квазиadiaбатическими, а изменения вектора $\mathbf{q}(t)$ имеют стохастический характер. Как правило, это позволяет провести рассмотрение с помощью метода «случайных траекторий», с успехом применённого для изучения процессов релаксации в квантовых подсистемах [5], хотя залогом этого успеха является предположение о «марковском характере» процесса флуктуаций взаимодействия системы со средой, что требует определённых пояснений.

В макроскопическом ансамбле описание стохастических реориентаций его элементов, то есть случайных изменений координат \mathbf{q} и импульсов \mathbf{p} , проводится с помощью функций условной вероятности перехода из одной (\mathbf{q}, \mathbf{p}) конфигурации в другую. В частности, если частица, имевшая в «ранний» момент времени t_i координату $\mathbf{q}^{(i)}$ и импульс $\mathbf{p}^{(i)}$, в более поздний момент времени t_{i+1} перешла в состояние с координатой $\mathbf{q}^{(i+1)}$ и импульсом $\mathbf{p}^{(i+1)}$, то описание такого перехода осуществляется функцией условной вероятности $G(\mathbf{q}^{(i+1)}, \mathbf{p}^{(i+1)}, t_{i+1}; \mathbf{q}^{(i)}, \mathbf{p}^{(i)}, t_i)$.

Полная характеристическая функция $P_N[\mathbf{q}, \mathbf{p}]$ классического консервативного ансамбля описывает все переходы, осуществлённые за интервал времени $[t_0, t_N]$:

$$P_N[\mathbf{q}, \mathbf{p}] = \rho^T(\mathbf{q}^{(0)}, \mathbf{p}^{(0)}) G(\mathbf{q}^{(1)}, \mathbf{p}^{(1)}, t_1; \mathbf{q}^{(0)}, \mathbf{p}^{(0)}, t_0) G(\mathbf{q}^{(2)}, \mathbf{p}^{(2)}, t_2; \mathbf{q}^{(1)}, \mathbf{p}^{(1)}, t_1) \dots G(\mathbf{q}^{(N)}, \mathbf{p}^{(N)}, t_N; \mathbf{q}^{(N-1)}, \mathbf{p}^{(N-1)}, t_{N-1}), \quad (1)$$

где ρ^T – распределение Гиббса, принятое для описания и учёта конфигурации в “начальный” момент времени t_0 .

“Цепь Маркова” означает, что если переходы $(\mathbf{q}_0, \mathbf{p}_0, t_0) \rightarrow (\mathbf{q}_1, \mathbf{p}_1, t_1) \rightarrow (\mathbf{q}_2, \mathbf{p}_2, t_2) \rightarrow \dots \rightarrow (\mathbf{q}_N, \mathbf{p}_N, t_N)$ характеризуются соответствующими функциями G , то интегрирование полной характеристической функции $P_N[\mathbf{q}, \mathbf{p}]$ по координатам \mathbf{q}_N и импульсам \mathbf{p}_N не меняет её математической структуры, то есть характеристическая функция $P_{N-1}[\mathbf{q}, \mathbf{p}]$ сохраняет все свойства полной, утрачивая только информацию о состоянии на момент времени t_N . Таким образом, нет необходимости рассматривать всю “цепь” ($t_0 \rightarrow t_N$), достаточно лишь рассчитать условную вероятность одного перехода с дальнейшим усреднением по ансамблю. Физически это означает неявное введение малого параметра – длительность памяти о взаимодействии.

Однако, зависящая только от координат функция $P_N[\mathbf{q}]$, получаемая интегрированием полной характеристической функции по всем импульсам $(\mathbf{p}^{(1)}, \mathbf{p}^{(2)}, \dots, \mathbf{p}^{(N)})$,

$$P_N[\mathbf{q}] = \int d\mathbf{p}^{(1)} d\mathbf{p}^{(2)} \dots d\mathbf{p}^{(N)} P_N[\mathbf{q}, \mathbf{p}], \quad (2)$$

утрачивает математическую структуру полной функции $P_N[\mathbf{q}, \mathbf{p}]$, и в общем случае как $P_N[\mathbf{q}]$, так и “усечённые” функции $G(\mathbf{q}^{(i+1)}, t_{i+1}; \mathbf{q}^{(i)}, t_i)$ не отвечают условиям “цепи Маркова” и могут не иметь её характерных свойств.

Подобные “немарковские” процессы имеют общий характер, хотя в теории релаксационных процессов [6] принято, что если случайный процесс касается координат изолированной частицы и группы из небольшого числа частиц, то он может иметь “марковский” характер за счёт взаимодействия с другими частицами макроскопической системы, но только в том случае, если обеспечена полная независимость статистических свойств частицы в “будущем” от её “прошлых” состояний.

В стационарном случае рассматривается “начальная” конфигурация ансамбля $\mathbf{q}_0(t_0)$ и проводится разделение функций условной вероятности на координатную и временную:

$$\int d\mathbf{q}_1 G(\mathbf{q}, t; \mathbf{q}_1, t_1) G(\mathbf{q}_1, t_1; \mathbf{q}_0, t_0) = G(\mathbf{q}, t; \mathbf{q}_0, t_0) = \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{q}_0) g(t, t_0), \quad (3)$$

а в рамках условия стационарности $g(t, t_0) = g(t - t_0)$ получается простое уравнение:

$$g(t) = \tau g(t - \tau) g(\tau), \quad (4)$$

где $t_0=0$ и $\tau = [\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{q}_0)]^{-1} \int d\mathbf{q}' \Psi(\mathbf{q}, \mathbf{q}') \Psi(\mathbf{q}', \mathbf{q}_0)$. Интегрированием этого уравнения в интервале $[0, t]$ и последующим преобразованием Лапласа получается неполное дифференциальное уравнение Рикатти

$$F'(s) + \tau F^2(s) = 0, \quad (5)$$

где $F(s)$ – преобразование Лапласа временного множителя $g(t)$, $F'(s)$ – его производная по s – Лаплас-образу времени t . С учётом начальных условий для условной вероятности

$$F(s) = \tau g(0) / (1 + \tau s), \text{ для Лаплас-оригинала: } g(t) = g(0) \exp(-|t|/\tau). \quad (6)$$

Следует отметить, что даже в стационарных условиях полная плотность вероятности, в отличие от временного множителя $g(t)$, может иметь неэкспоненциальный характер, поскольку величины τ определяются собственными значениями координатного множителя $\Psi(\mathbf{q}, \mathbf{q}_0)$.

В то же время, экспоненциальный характер временного сомножителя $g(t)$ – универсальное свойство “цепи Маркова”, которое будет нарушено для “немарковского” процесса.

В частности, уравнение $f(t)g(t)=\tau g(t-t)g(t)$ условно может считаться одним из простых способов определения “немарковского” процесса. В этом случае переменный коэффициент $f(t)$ имеет флуктуационный характер, при этом его разложение в ряд Тейлора и повторение описанных выше процедур приводит к такому уравнению для Лаплас-преобразования $F(s)$, которое не имеет решения в элементарных функциях. С одной стороны, это подтверждает особое значение “цепи Маркова”, с другой – указывает на существенные математические сложности при описании “немарковского” процесса с помощью коэффициента $f(t)$.

Альтернативным путём является применение дробных операторов. Плотность условной вероятности $G(\mathbf{q},t)$ стационарного стохастического процесса, отвечающего условиям “цепи Маркова”, может быть записана с помощью уравнения

$$\mathbf{D} G = L_q G, \quad (7)$$

где $\mathbf{D} = d/dt$ – обычный оператор дифференцирования, L_q – действующий на координаты оператор (для сферической и других простых задач его структура приведена в литературе [3-6]). Учёт “немарковского” характера возможен путём изменения или обобщения дифференциального оператора \mathbf{D} , в частности – с использованием дробных операторов.

Так, действие дробного интегрального оператора $\mathbf{D}^{-\beta}$ на функцию $f(t)$ выражается следующим образом:

$$\mathbf{D}^{-\beta} f(t) = [\Gamma(\beta) \tau^{1+\beta}]^{-1} \int (t-t')^{\beta-1} f(t') dt', \quad (8)$$

где $\Gamma(\beta)$ – гамма-функция, интегрирование проводится в интервале $[0,t]$, дробный показатель $\beta \leq 1$ ($\beta=1$: $\mathbf{D}^{-1} f(t) = \int f(t') dt$). Дробный дифференциальный оператор \mathbf{D}^β определяется из условия $\mathbf{D}^\beta \mathbf{D}^{-\beta} = \mathbf{D}^{-\beta} \mathbf{D}^\beta = 1$. Особенно простым является применение обоих операторов к разложенным в степенные ряды функциям, поскольку для составляющего в n -ной степени в случае дробного интегрирования показатель увеличивается на величину β , в случае дробного дифференцирования – уменьшается на величину β :

$$\mathbf{D}^{-\beta} (t/\tau)^n = [\Gamma(1+n)/\Gamma(1+n+\beta)] (t/\tau)^{n+\beta}, \quad \mathbf{D}^\beta (t/\tau)^n = [\Gamma(1+n)/\Gamma(1+n-\beta)] (t/\tau)^{n-\beta}, \quad (9)$$

где величина τ играет роль временного масштаба и имеет соответствующую размерность.

Нужно отметить, что дробное дифференцирование \mathbf{D}^β постоянной величины даёт не нуль, а “возникает” зависящая от временного масштаба τ функция $(t/\tau)^{-\beta}/\Gamma(1-\beta)$, другие свойства собственных функций рассмотрены ниже.

Для введения дробных операторов рассмотрим функцию условной вероятности $G(\mathbf{q},Q,t;\mathbf{q}_0,Q_0,t_0)$, для которой в массиве координат $\{\mathbf{q}+Q\}$ выделена координата Q , в то время как по отношению к другим координатам, начиная с начальных условий, возможно построение “цепи Маркова”: $(\mathbf{q}_0,t_0) \rightarrow (\mathbf{q}_1,t_1) \rightarrow \dots \rightarrow (\mathbf{q},t)$. В этом случае возможно выделение координатного сомножителя:

$$G(\mathbf{q},Q,t;\mathbf{q}_0,Q_0,t_0) = \Psi(\mathbf{q},\mathbf{q}_0) g(Q,t;Q_0,t_0). \quad (10)$$

В случае стационарного по обоим переменным (Q,t) процесса $g(Q,t;Q_0,t_0) = g(Q-Q_0,t-t_0)$, тогда для (Q,t) Лаплас-преобразований получается аналог неполного дифференциального уравнения Рикатти:

$$F'(p,s) + \tau F^2(p,s) = 0, \quad (11)$$

где p – Лаплас-преобразование координаты Q . Уравнение имеет решение в квадратурах:

$$F(p,s) = \tau [\tau s + B(p)]^{-1}, \quad (12)$$

где $V(p)$ – функция, определяемая начальным распределением “немарковской” координаты в пространстве Q . В частности, если уменьшение или увеличение координаты Q ожидаемо в одинаковой вероятностью (“изотропное” распределение), аппроксимация оригинала функции $V(p)$ возможна четными производными δ_+ -функции Дирака, для “анизотропного” распределения (ожидаемо либо уменьшение, либо увеличение координаты Q) оригинал $V(p)$ может быть представлен рядом нечетных производных δ_+ -функции. Используя полученное Г.Л.Слонимским уравнение типа Фоккера-Планка [7] для связи между s и p (Лаплас-преобразованиями времени и координаты), в первом приближении для “изотропного” случая получаем уравнение в дробных дифференциальных операторах:

$$D^\beta g(t^0) = g(t^0), \tag{13}$$

а для “анизотропного” – в дробных интегральных операторах:

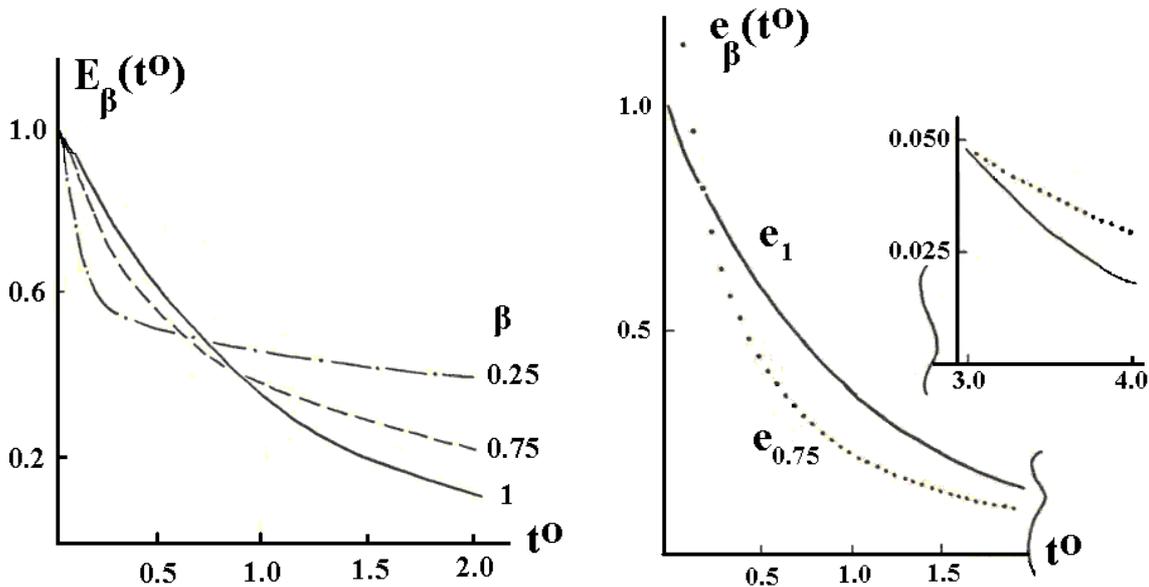
$$D^{-\beta} g(t^0) = g(0) - g(t^0), \tag{14}$$

где $t^0 = t/\tau$ – безразмерное время ($t>0$), τ – время корреляции, как в экспоненте (6), дробный показатель β определяется доминирующим моментом в уравнении Г.Л.Слонимского.

Собственные значения дробных дифференциальных и интегральных операторов, как решения уравнений (13) и (14), представлены в виде “дробных экспонент”:

$$E_\beta(t^0) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n |t^0|^{n\beta} / \Gamma(n\beta+1), \tag{13.1}$$

$$e_\beta(t^0) = \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k |t^0|^{k\beta+1} / \Gamma(k\beta), \tag{14.1}$$



связанных друг с другом простым соотношением $e_\beta(t^0) = -D E_\beta(t^0)$.

Из других свойств “дробных экспонент” следует отметить:

- По сравнению с обычной экспонентой, в начальный период ($t^0 < 1$) обе функции спадают гораздо быстрее, в особенности при малых дробных показателях и для $e_\beta(t^0)$, которая в начальный момент сингулярна ($e_\beta(t^0 \rightarrow 0) \rightarrow \infty$), что вытекает из аппроксимации начальных условий распределением Гаусса.
- Напротив, с определённого момента времени ($(E_\beta(t^0 > 1)$ и $e_\beta(t^0 > 3)$) дробные экспоненты характеризуются “затяжным” спадом, хотя по признаку Даламбера оба ряда сходятся: $E_\beta(t^0 \rightarrow \infty) \rightarrow 0$, $e_\beta(t^0 \rightarrow \infty) \rightarrow 0$.
- Для обычной экспоненты характерно “кумулятивное” свойство $\exp(t^0_1)\exp(t^0_2) = \exp(t^0_1+t^0_2)$, которое в случае “цепи Маркова” исключает учёт “памяти”, в то время как на дробные экспоненты это ограничение не распространяется.

Спектральные плотности для “немарковских” стохастических процессов $J(\omega)$, характерной особенностью которых является зависимость от частоты воздействия даже при малых временах корреляции, были представлены и обсуждены в работе [1].

ლიტერატურა - REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Цицишвили В.Г. Модель статистической системы с нано-частицами. Известия НАН Грузии, сер. хим., 2011, т. 37, № 1-2, с. 82-86.
2. В.Г.Цицишвили. Ядерная магнитная релаксация адсорбированной воды. Доклады АН СССР, 1987, т. 294, № 1, с. 155-158; В.Г.Цицишвили. Модель гетеродинамической системы и описание физической адсорбции. Кинетика и катализ, 1987, т. 28, с. 749-751.
3. Кац М. Вероятность и смежные вопросы в физике. Москва: «Мир», 1965. – 404 с.
4. Kielson J., Storer J.E. On a Brownian Motion, Boltzmanns Equation and the Fokker-Plank Equation. Quart. Appl. Math., 1952, v. 10, p. 243-253.
5. Александров И.В., Хазанович Т.Н. Метод случайных траекторий в теории магнитной релаксации. В кн. «Теоретические проблемы химической физики». Москва: «Наука», 1982, с. 290-307.
6. Александров И.В. Теория магнитной релаксации. Релаксация в жидкостях и твердых немагнитных парамагнетиках. Москва: «Наука», 1975. – 399 с.
7. В.Г.Цицишвили. Обобщенные процессы диффузии в гетерогенном объекте. Изв. АН ГССР, сер. хим., 1986, т. 12, №2, с. 312-314.

ნანო-ნაწილაკების შემცველი სტატისტიკური სისტემის ალბათური მოდელი

ვლადიმერ ციციშვილი

ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

ნანო-ნაწილაკების შემცველი სტატისტიკური სისტემა განხილულია მაკროსკოპული ანსამბლის კონფიგურაციის სტოქასტიკური ცვლილებების ალბათობის კუთხით. მარტივი ერთგვაროვანი სისტემებისათვის დამახასიათებელი “მარკოვის ჯაჭვის” ალბათური მოდელი შედარებულია “არამარკოვისებრი” პროცესის მოდელთან, რომელიც წარმოდგენილია წილადური ინტეგრალური და დიფერენციალური ოპერატორების გამოყენებით. შედგენილია ბალანსის განტოლებები და განხილულია წილადური ინტეგრალური და დიფერენციალური ოპერატორების საკუთარი ფუნქციების (“წილადური ექსპონენტების”) მახასიათებელი თვისებები.

PROBABILISTIC MODEL OF STATISTICAL SYSTEM WITH NANO-PARTICLES

Vladimer Tsitsishvili

*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

SUMMARY

Statistical systems including nano-particles have been considered taking into account probability of stochastic changes in macroscopical ensemble configuration. Usual for simple homogenous systems Markov's chain is compared with stochastic process of non-marcovian character described with application of fractional integral and differential operators. Balance equations are constructed and characteristic properties of self-functions of fractional integral and differential operators (“fractional exponents”) are considered.

სილანების მათემატიკურ-ქიმიური ბამოკვლევა ქვაზი-რნბ-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში

მარინე ქარჩხაძე, მიხეილ გვერდწითელი
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

მოლეკულური გრაფების თანაზიარობის მატრიცები და მათი მრავალრიცხოვანი სახესხვაობები ეფექტურად გამოიყენება მოლეკულებისა და მათი ქიმიური გარდაქმნების მათემატიკურ-ქიმიურად აღსაწერად [1-2]. რნბ-მატრიცა მიეკუთვნება ასეთ მატრიცათა კლასს. მისი დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულაში შემავალი ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრები, არადიაგონალური – ქიმიური ბმების ჯერადობები [3].

რთული აღნაგობის მოლეკულების შემთხვევაში (გამოთვლების გასამარტივებლად) რნბ-მატრიცა მოდერნიზებულია ქვაზი-რნბ-მატრიცად (**რნბ**). **რნბ**-მატრიცის დიაგონალური ელემენტებია მოლეკულის ცალკეულ სტრუქტურულ ფრაგმენტებში შემავალი ქიმიური ელემენტების რიგობრივი ნომრების ჯამი, არადიაგონალური ელემენტებია ქიმიურ ბმათა ჯერადობები ამ ფრაგმენტებს შორის [4].

სილანები შესწავლილია **რნბ**-მატრიცების მეთოდის ფარგლებში. ამ ნაერთების კომპოლოგიური რიგის ზოგადი ფორმულაა Si_nH_{2n+2} . შემუშავებულია მარტივი მოდელი:

$$X - Y \tag{1}$$

სადაც: $X = SiH_3, Y = H, SiH_3, Si_2H_5, Si_3H_7 \dots$

შესაბამის ქვაზი-რნბ-მატრიცას გააჩნია სახე:

$$\begin{vmatrix} Z_X & 1 \\ 1 & Z_Y \end{vmatrix} \tag{2}$$

ცხრილში მოტანილია $lg(\Delta_{რნბ}), T_{ლ.}$ და $T_{ლუ.}$ ზოგიერთი სილანისათვის [5].

სილანი	SiH_4	Si_2H_6	Si_3H_8	Si_4H_{10}	Si_5H_{12}
$lg(\Delta_{რნბ})$	1,20	2,16	2,75	2,92	3,04
$T_{ლ.}, ^\circ C$	-185	-132	-117	-94	(-84)
$T_{ლუ.}, ^\circ C$	-112	-15	+53	+86	(+112)

უმცირესი კვადრატების მეთოდის გამოყენებით კომპიუტერზე აგებულია კორელაციური განტოლებები:

$$T_{ლ.} = 82,6 \lg(\Delta_{რნბ}) - 335,2 \tag{3}$$

$$T_{ლუ.} = 219,5 \lg(\Delta_{რნბ}) - 555,0 \tag{4}$$

კორელაციის კოეფიციენტი r შესაბამისად ტოლია: 0,989; 0,988. ამგვარად, ჯაფეს კრიტერიუმებით [6], კორელაციები „კარგია“.

$T_{ლ.}$ და $T_{ლუ.}$ Si_5H_{12} -სათვის გამოთვლილია თეორიულად, (3) და (4) ფორმულების საშუალებით.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. ლეკიშვილი გ., ასათიანი ლ. მოლეკულური დისკრიპტორები ელემენტორგანულ ნაერთთა ქიმიაში. თბილისი, 1998.
2. Rurvy P.R. Chemical Application of Topology and Graph Theory. Amsterdam, 1983.
3. Gverdtsiteli M., Gamziani G., Gverdtsiteli I. The Contiguity Matrices of Molecular Graphs and their Modifications. Tbilisi, 1996.
4. Сидамонидзе Н.Н., Купатадзе К.Т., Гвердцители М.И. Теоретическое исследование корреляции „структура-свойства” в рамках методов ПНС-, квази-ПНС и ЭП-матриц. Прикладная физика, 2009, №6, 36-39.
5. Akhmetov N. General and Inorganic Chemistry. Moscow, 1989, p. 418.
6. მ. გვერდწითელი. ფიზიკური ორგანული ქიმის რჩეული თავები. თბილისი, 1982.

MATHEMATIC-CHEMICAL INVESTIGATION OF SILANES WITHIN THE SCOPE OF QUASI-ANB-MATRICES METHOD

Marina Karchkhadze, Mikheil Gverdtsiteli
Ivane Javakhishvili Tbilisi State University

SUMMARY

Within the scope of quasi-ANB-matrices method two correlation equations of “structure-properties” type are constructed and investigated for silanes. Calculations show that correlations are good.

МАТЕМАТИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИЛАНОВ В РАМКАХ МЕТОДА КВАЗИ-ПНС-МАТРИЦ

М.Г.Карчхадзе, М.И.Гвердцители
Тбилисский государственный университет им. Ив. Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

В рамках метода квази-ПНС-матриц построены и исследованы два корреляционных уравнения типа “структура-свойства” для силанов. Корреляции хорошие.

მაღალმოლეკულურ ნაერთთა ქიმია

დამლქავის გუნების გავლენა L-ფენილალანინის საფუძველზე მიღებული პოლიესტერამიდების თბოფიზიკურ თვისებებზე

მარინე დგებუაძე¹, მზევინარ ბედინაშვილი², პოლინა თოიძე¹, დავით ტულუმი², რამაზ ქაცარავა^{1,2}

¹სამედიცინო პოლიმერებისა და ბიომასალების კვლევითი ცენტრი, საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

²სამედიცინო პოლიმერული მასალების ინსტიტუტი, ივ. ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

დიფერენციალური მასკანირებელი კალორიმეტრის გამოყენებით ჩატარებულია ბუნებრივი ამინომჟავა L-ფენილალანინის, ალიპინის მჟავას და 1,4-ბუტანდიოლის (4F4) (i) და ამინომჟავა L-ფენილალანინის, სებაცინის მჟავას, 1,6-ჰექსანდიოლის (8F6) (ii) საფუძველზე სინთეზირებული, სხვადასხვა წინაისტორიის (მიღებული სხვადასხვა დამლქავის გამოყენებით) მქონე ორი ბიოდეგრადირებადი პოლიესტერამიდის თბოფიზიკური კვლევა. ნაჩვენებია, რომ ნიმუშების წინაისტორია მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს როგორც მათ ლლობის ტემპერატურებზე, ასევე ლლობის ენთალპიაზე. შესწავლილია აგრეთვე აღნიშნული პოლიმერების თბოფიზიკური ქცევა მაღალმდლარე, ამილური ტიპის გამსხნელში (დიმეთილფორმამიდში) და დადგენილია, რომ აღნიშნული პოლიმერები ხსნარშიც ინარჩუნებენ გარკვეულ სტრუქტურას, რაზეც მეტყველებს როგორც ნიმუშების ლლობა, ასევე ლლობის ტემპერატურების დამოკიდებულება დიმეთილფორმამიდში გახსნილი ნიმუშების წინაისტორიაზე.

საკვანძო სიტყვები: L-ფენილალანინი, პოლიესტერამიდი, თერმული თვისებები, დიფერენციალური მასკანირებელი კალორიმეტრია

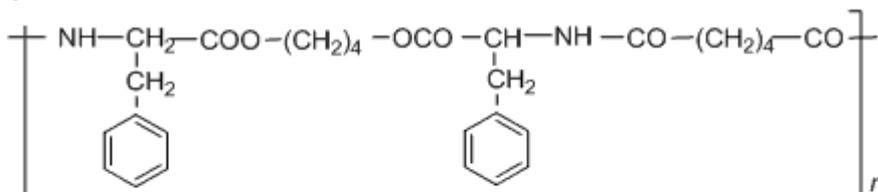
სინთეზურ ბიოდეგრადირებად პოლიმერებს შორის განსაკუთრებით პერსპექტიულია ესტერული ბმების შემცველი პოლიმერები α -ამინომჟავების საფუძველზე (Amino Acid Based Biodegradable Polymers - AABBP), რომლებიც ქმნიან პოლიესტერამიდების, პოლიესტერურეთანების და პოლიესტერ-შარდოვანების მრავალფეროვან ოჯახს [1]. ამ პოლიმერების უდიდესი ნაწილი შემუშავებულია ჩვენს კვლევით ცენტრებში. აღნიშნული პოლიმერები, მათი “მკვებავი” უნარის გათვალისწინებით, განიხილება როგორც ბუნებრივი პოლიმერების – ცილების სინთეზური ანალოგები, რადგან ცილების მსგავსად, AABBP-ები ბიოდეგრადაციისას გამოათავისუფლებენ ამინომჟავებს (მათ შორის შეუცვლელ ამინომჟავებს), რომელთაც შესწევს უნარი მიიღონ მონაწილეობა ქსოვილის რეგენერაციაში მეტაბოლურ პროცესებში ჩართვით. ამავე დროს, ბიოსამედიცინო მასალებად გამოყენების თვალსაზრისით, AABBP-ები მომგებიანად გამოირჩევიან ცილებისგან, რადგან აქვთ არაკანონიკური მაკრომოლეკულური არქიტექტურა, რასაც განაპირობებს მათ დაბალ ან საერთოდ არაიმუნოგენურ თვისებებს. ცოტა ხნის წინ AABBP-პოლიესტერამიდის მაგალითზე ნაჩვენებია ამ ოჯახის ბიოდეგრადირებადი პოლიმერების მაღალი ბიოშეთავსებადობა, რომელიც მნიშვნელოვნად აღემატება კომერციულად წარმატებული ბიოდეგრადირებადი პოლიმერების (პოლიგლიკოლიდი, პოლილაქტიდი, მათი თანაპოლიმერები და სხვ.) ბიოშეთავსებადობას [2]. ამ პოლიმერების დამატებითი ღირსებაა ეროზიული მექანიზმით (ზედაპირიდან) ბიოდეგრადაცია, რაც მნიშვნელოვანია როგორც ქირურგიული ნაკეთობის თვისებების შენარჩუნებისათვის სასურველი დროის განმავლობაში, ასევე ნაკეთობიდან წამლების კონტროლირებადი მექანიზმით გამოთავისუფლებისათვის. თვისებათა აღნიშნული კომპლექსი ფართო გზას უხსნის ამ უნიკალური პოლიმერების პრაქტიკულ გამოყენებას [3,4].

AABBP-ს უმეტესობას ვასინთეზებთ შესაბამისი კლასის აქტივირებული დიესტერების (მეტწილად 3-ნიტროფენილის დიესტერების) პოლიკონდენსაციით ბის-(L-ამინომჟავა)- α , ω -აღკიდენდიესტერების დი-ტოლუოლსულფომჟავა მარილებთან ამილური გამსხნელის (მეტწილად N,N-დიმეთილაცეტამიდის) არეში ტრიეთილამინის, როგორც 3-ტოლუოლსულფომჟავას აქცეპტორის თანაობისას [1]. მიღებულ პოლიმერს გამოვყოფთ სარეაქციო ხსნარიდან წყალში გამოლექვით და საგულდაგულოდ ვრეცხავთ წყლით. ამ დროს პოლიმერს სცილდება პოლიკონდენსაციის რეაქციის დაბალმოლეკულური თანამდე პროდუქტები - ტრიეთილამინის 3-ტოლუოლსულფომჟავა მარილი, რომელიც ადვილად იხსნება წყალში და სცილდება პოლიმერს, და 3-ნიტროფენოლი, რომელიც კომპლექსდება პოლიმერთან, ძნელად იხსნება წყალში და რჩება წყლით გარეცხილ პოლიმერში. ამ

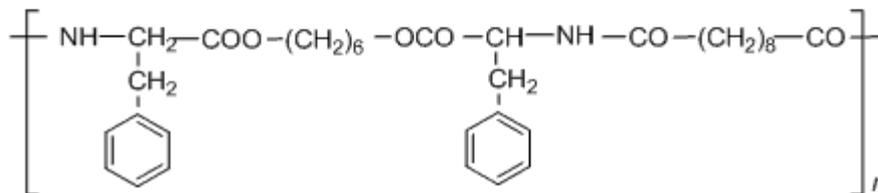
უკანასკნელისგან საბოლოოდ გაწმენდის მიზნით, გამშრალ პოლიმერს ვხსნით ქლოროფორმში და ვლექავთ ორგანულ გამხსნელში (პოლიმერისთვის დამლექავში), რომელშიც კარგად იხსნება პ-ნიტროფენოლი. ასეთ გამხსნელებად ძირითადად ვიყენებთ ეთილაცეტატსა და აცეტონს. ამ პროცესში შევამჩნიეთ AABBP-პოლიესტერამიდების არაორდინარული ქცევა – რიგ შემთხვევებში პოლიმერები, ჩვეულებრივ ხსნადები ქლოროფორმში, გამოყოფის (გამოლექვის) და მყარ მდგომარეობაში შენახვის შემდეგ, კარგადენენ ხსნადობას და მხოლოდ იჯირჯებოდნენ ამავე გამხსნელში. ამავე დროს პოლიმერების იგივე ნიმუშები იხსნებოდნენ ისეთ გამხსნელებში, როგორებიცაა ტრიფთორეთანოლი და ჰექსაქლორიზოპროპანოლი, რაც მიუთითებს, რომ ხსნადობის დაკარგვა დაკავშირებულია არა ქიმიურ სტრუქტურირებასთან (გაკერვებთან ინტერმოლეკულური ქიმიური ბმების წარმოქმნის ხარჯზე), არამედ ფიზიკური ბუნების სტრუქტურულ ორგანიზაციასთან, რაც დამახასიათებელია ამინომჟავური პოლიმერებისათვის – ბუნებრივი წარმოშობის პოლიპეპტიდებისა და ცილებისათვის [5,6] და ამინომჟავა ლიზინის საფუძველზე სინთეზირებული პოლიმარდოვანებისათვის [7-9]. აღნიშნულის ფონზე გადავწყვიტეთ ჩაგვეტარებინა ზოგიერთი AABBP-პოლიესტერამიდის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების სისტემატური კვლევა მათ წინაისტორიაზე დამოკიდებულებით.

გავრცელებულ და ინფორმატულ მეთოდს სტრუქტურული ორგანიზაციისადმი მიდრეკილი პოლიმერების ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებათა კვლევებში წარმოადგენს კალორიმეტრია. გადავწყვიტეთ AABBP-პოლიესტერამიდებში შესაძლო სტრუქტურული ორგანიზაცია დაგვეხასიათებინა დიფერენციალური მასკანირებელი კალორიმეტრიის მეშვეობით, რომელსაც ადრე ვიყენებდით სხვა AABBP-ს თბოფიზიკურ თვისებების შესასწავლად [10]. შევისწავლეთ დამლექავის ბუნების გავლენა კრისტალიზებადი AABBP-პოლიესტერამიდების თბოფიზიკურ ქცევაზე. ინტერესს წარმოადგენდა აგრეთვე დაგვედგინა, ინარჩუნებენ თუ არა ამა თუ იმ წინაისტორიის მქონე AABBP-პოლიმერები სტრუქტურულ ორგანიზაციას ორგანული გამხსნელის არეში (ანუ ხსნარში). კვლევის ობიექტებად შევარჩიეთ L-ფენილალანინის და ადიპინის მჟავას და 1,4-ბუტანდიოლის (i) და სებაცინის მჟავას და 1,6-ჰექსანდიოლის (ii) საფუძველზე სინთეზირებული ორი პოლიესტერამიდი, რომლებიც შესაბამისად აღნიშნულია როგორც 4F4 და 8F6 (პირველი ციფრი შეესაბამება მეთილენის ჯგუფების რიცხვს დიკარბომჟავას ნაშთში, F არის ამინომჟავა ფენილალანინის მიღებული ერთასოიანი შემოკლება, მეორე ციფრი კი შეესაბამება მეთილენის ჯგუფების რიცხვს დიოლის ნაშთში). ქვემოთ სქემაზე მოცემულია შესაბამისი პოლიმერების ქიმიური ფორმულები.

4F4



8F6



ექსპერიმენტული ნაწილი

პოლიესტერამიდების სინთეზი განვახორციელეთ დიჟავების (ადიპინის ან სებაცინის) გააქტივებული დი-პ-ნიტროფენილის ესტერების პოლიკონდენსაციით ბის-(L-ფენილალანინ)-1,4-ბუტილენ ან 1,6-ჰექსილენდიესტერების დი-პ-ტოლუოლსულფონატებთან დიმეთილაცეტამიდის ხსნარში ტრიეთილამინის, როგორც პ-ტოლუოლსულფომჟავას აქცეპტორის, თანაობისას, როგორც ეს ადრე

გვეჩინა აღწერილი [1]. სარეაქციო ხსნარიდან პოლიმერის გამოყოფას ვახდენდით გამოხდილ წყალში გამოლექვით, საგულდაგულოდ ვრეცხავდით წყლით და დავაშრობდით ვაკუუმში ოთახის ტემპერატურაზე. პოლიესტერამიდების პ-ნიტროფენოლისაგან სრული გასუფთავების მიზნით მათ ვხსნიდით ქლოროფორმში (10%), ვლექავდით ეთილაცეტატში (მოცულობითი თანაფარდობა ქლოროფორმი/ეთილაცეტეტი = 1/10) და ვრეცხავდით ეთილაცეტატით პ-ნიტროფენოლის სრულ მოშორებამდე (ტესტი სისუფთავეზე [11]) და ვაშრობდით ვაკუუმში 40°C-ზე. პოლიმერების მოლეკულური წონები და პოლიდისპერსულობა, გაზომილი გელ-შელწვეკადი ქრომატოგრაფიით შეადგენდა:

4F4: $M_w=71400$, $M_w/M_n=1.39$, 8F6: $M_w=35600$, $M_w/M_n=1.30$.

სინთეზირებულ პოლიმერებს ჩვენს მიერ დაგეგმილი კვლევებისათვის ვამუშავებდით შემდეგნაირად: ზემოაღწერილ პირობებში მიღებული 4F4-ის ორი ნიმუში (0.5გ თითოეული) გავხსენით 50-50 მლ ქლოროფორმში მაგნიტური სარეველით მორევის პირობებში ოთახის ტემპერატურაზე, ხსნარები გაფილტრეთ და პოლიმერი გამოვლექეთ - ერთი 100მლ ეთილაცეტატში (აღნიშნულია: 4F4_{ჟე}), მეორე - 100მლ აცეტონში (აღნიშნულია: 4F4_{კა}). ანალოგიურად დავამუშავეთ მეორე პოლიესტერამიდი 8F6, რომელიც შესაბამისად აღნიშნულია როგორც 8F6_{კა} (გამოლექილი აცეტონში) და 8F6_{ჟე} (გამოლექილი ეთილაცეტატში). ორივე პოლიმერის შემთხვევაში, აცეტონში გამოილექა კრისტალური პროდუქტები, რომლებიც ადვილად იფხვნებოდა ფაიფურის ჯამში გასრესით, ხოლო ეთილაცეტატში გამოილექა ბოჭკოს მაგვარი (4F4) ან პლასტოელასტიკური (8F6) პროდუქტები, რომლებიც არ ექვემდებარებოდნენ დაფხვნას. გამოლექილ პოლიმერებს ვფილტრავდით, ვაშრობდით ვაკუუმში 40°C-ზე და ვზომავდით დაყვანილ სიბლანტეს დიმეთილფორმამიდის ხსნარში 0,5 გ/დლ კონცენტრაციასა და 25°C-ზე. საკვლევი ხსნარების მოსამზადებლად გამოლექილ ნიმუშებს 4F4_{კა}, 4F4_{ჟე}, 8F6_{კა} და 8F6_{ჟე} ვხსნიდით ახლად გამოხდილ დიმეთილფორმამიდში (15 მგ-ს 1 მლ-ში) მაგნიტურ სარეველაზე მორევით ოთახის ტემპერატურაზე. გაზომვებს ვატარებდით გახსნიდან 24 საათის შემდეგ.

მყარი პოლიმერებისა და ხსნარების თერმოგრამებს ვიღებდით დიფერენციალური მასკანირებელი კალორიმეტრზე "NETZSCH DSC 200 PC PHOX". კალორიმეტრს ვაკალიბრებდით In-ის სტანდარტის გამოყენებით. პოლიმერის მყარ ნიმუშს (წონით 10 მგ) ვტვირთავდით კომპანია NETZSCH-ის სტანდარტულ ალუმინის კაფსულაში და ვათავსებდით კალორიმეტრის გამზომ უჯრედში. შედარებისთვის იქვე ვათავსებდით ცარიელ ალუმინის კაფსულას. თერმოგრამებს ვიღებდით ტემპერატურულ ინტერვალში 30-180°C, გაცხელების სიჩქარე 10°C/წთ. პირველი თერმოგრამის (პირველი სკანირება) ჩაწერის შემდეგ ნიმუშს სწრაფად (შებერვით) ვაცივებდით 30°C-მდე კალორიმეტრიდან ამოუღებლად, ვაცხელებდით იგივე რეჟიმში და ვიწერდით მეორე თერმოგრამას (მეორე სკანირება).

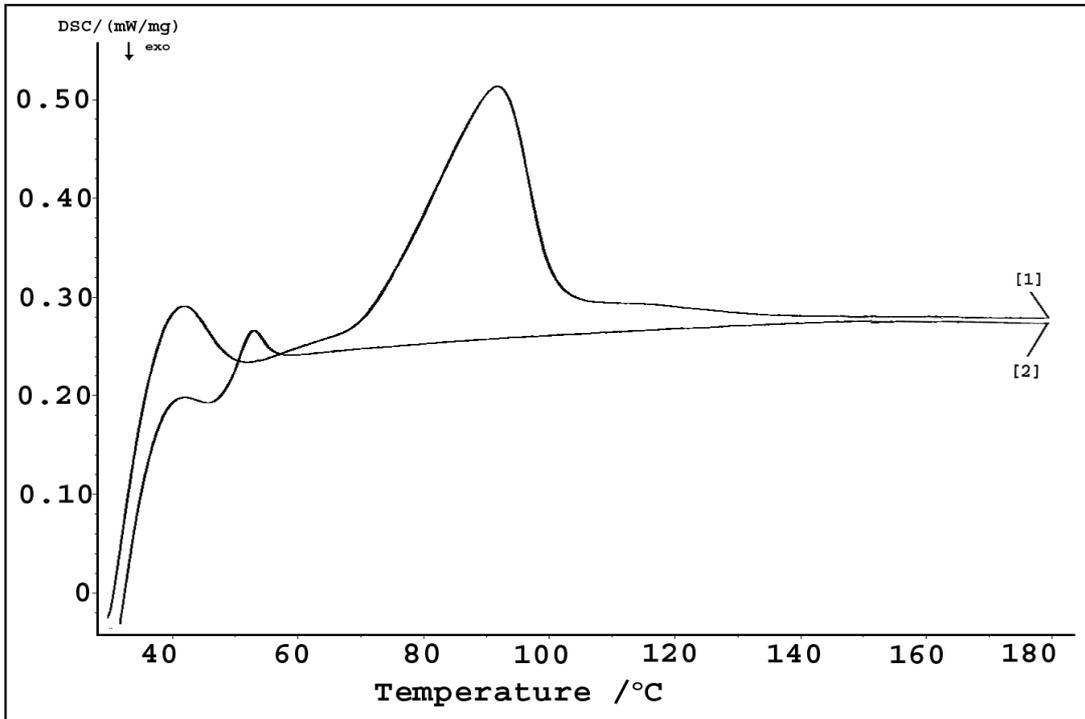
დიმეთილფორმამიდში გახსნილი პოლიმერების თერმული თვისებების შესასწავლად 0,030 მკლ ხსნარს ვათავსებდით სტანდარტულ ალუმინის კაფსულაში და ზემოთ აღწერილ პირობებში ვიწერდით თერმოგრამას (ხსნარების შემთხვევაში ვატარებდით მხოლოდ ერთ სკანირებას)

მიღებული შედეგების განსჯა

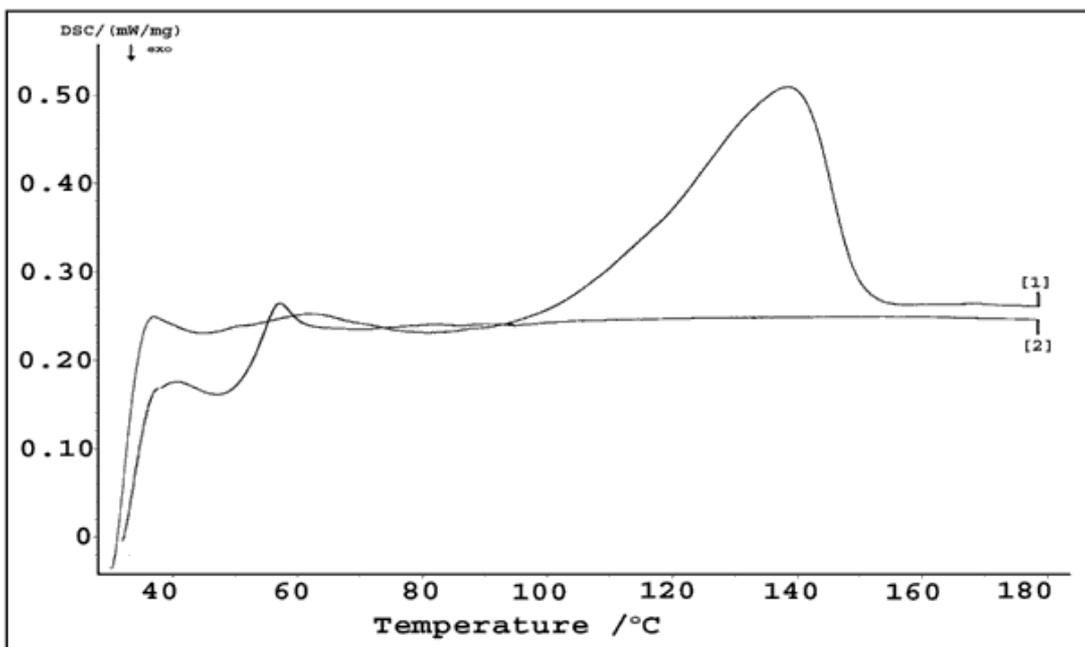
პოლიესტერამიდების თერმოგრამები მყარ მდგომარეობაში მოცემულია ნახ-ზე 1-4, ხოლო დიმეთილფორმამიდის ხსნარებში -ნახ-ზე 5 და 6; ლღობის კუთრი ენთალპიების მნიშვნელობები (ჯოული/გ) მოცემულია ცხრ. 1-ში. მიღებული შედეგებიდან ჩანს, რომ ეთილაცეტატსა (ნახ. 1, 1-ლი სკანირება) და აცეტონში (ნახ. 2, 1-ლი სკანირება) გამოლექილი პოლიესტერამიდ 4F4-ის თერმოგრამები მკვეთრად განსხვავდება ერთმანეთისაგან. ეთილაცეტატში გამოლექილი პოლიმერის 4F4_{ჟე}-ის კრისტალური ფაზა ღლვება 98.1°C-ზე ლღობის ენთალპიით 26.6 ჯოული/გ, ხოლო აცეტონში გამოლექილი პოლიმერის 4F4_{კა}-ის კრისტალური ფაზა 138.5°C-ზე ღლობის ენთალპიით 41.6 ჯოული/გ. ამგვარად, აცეტონში გამოლექილი პოლიმერის ღლობის ტემპერატურა 40°C-ით, ხოლო ღლობის ენთალპია 1,6-ჯერ მეტია, ვიდრე ეთილაცეტატში გამოლექილი პოლიმერისა. განმეორებით გაცხელებისას ორივე შემთხვევაში მივიღეთ იდენტური მრუდები (ნახ. 1 და 2), რომლებიც შეესაბამება ამორფულ პოლიმერს, ე.ი., არ ხდება არც ერთი პოლიმერის რეკრისტალიზაცია.

მსგავსი შედეგები მივიღეთ პოლიესტერამიდ 8F6-ისთვისაც - ეთილაცეტატში გამოლექილი პოლიმერის 8F6_{ჟე}-ის კრისტალური ფაზა ღლვება 104.3°C-ზე (ნახ. 3, პირველი სკანირება) ღლობის ენთალპიით 27,5 ჯოული/გ, ხოლო აცეტონში გამოლექილი პოლიმერის 8F6_{კა}-ის კრისტალური ფაზა

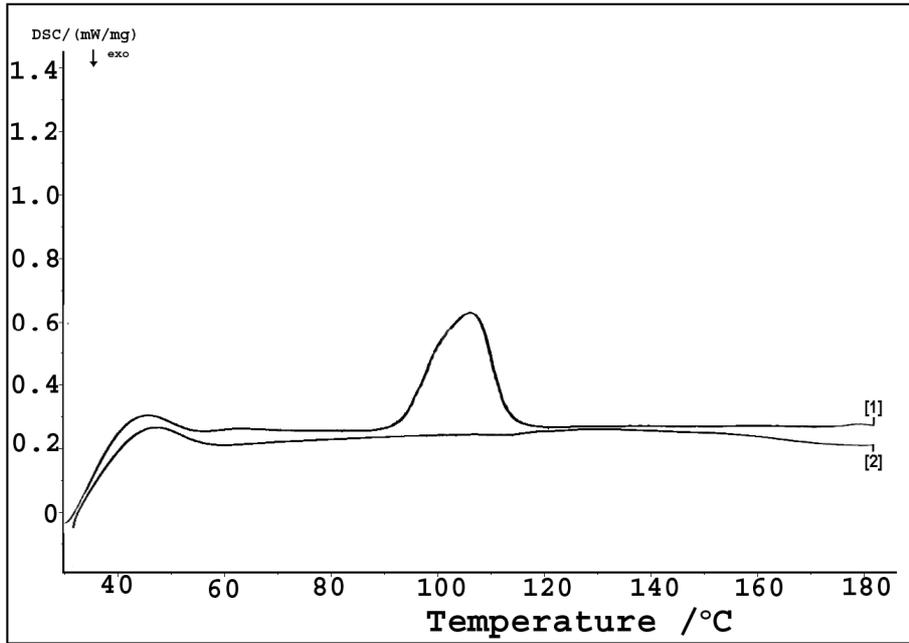
110.7°C-ზე (ნახ. 4, პირველი სკანირება) ლლობის ენთალპიით 37.8 ჯოული/გ. 8F6-ის შემთხვევაში განსხვავებები არ არის ისეთი მკვეთრი, როგორც 4F4-ისთვის: აცეტონში გამოლექილი პოლიმერის ლლობის ტემპერატურა მეტია მხოლოდ ~ 6°C-ით, ხოლო ენთალპია მეტია 1,37-ჯერ. განმეორებით გაცხელებისას ორივე შემთხვევაში მივიღეთ იდენტური მრუდები (ნახ. 3 და 4), რომლებიც შეესაბამება ამორფულ პოლიმერს, ანუ 8F6-ის შემთხვევაშიც არ ხდება პოლიმერის რეკრისტალიზაცია.



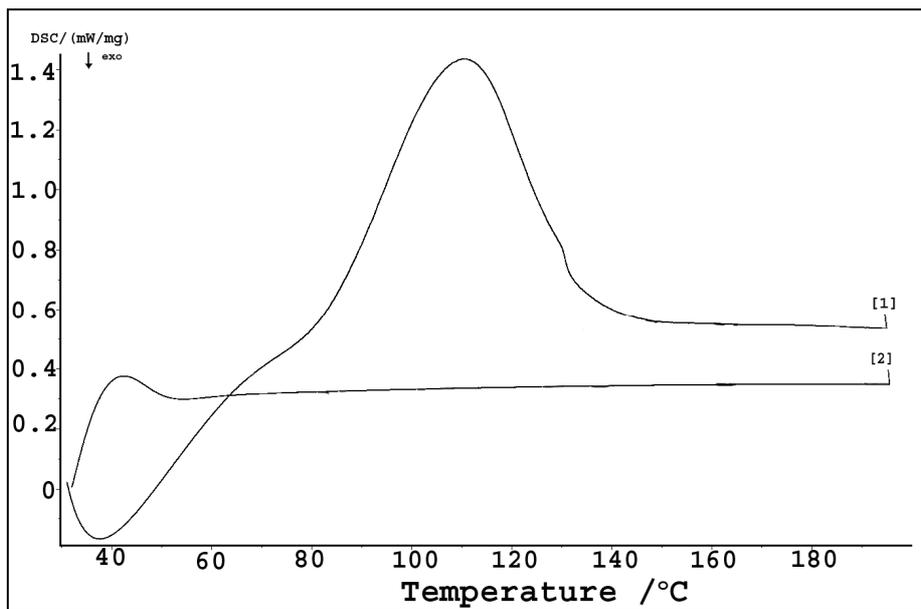
ნახ. 1. მყარი პოლიესტერამიდ 4F4_{კე}-ის თერმოგრამები:
1 – პირველი გაცხელება, 2 – მეორე გაცხელება (გაცივების შემდეგ)



ნახ. 2. მყარი პოლიესტერამიდ 4F4_{კა}-ის თერმოგრამები:
1 – პირველი გაცხელება, 2 – მეორე გაცხელება (გაცივების შემდეგ)



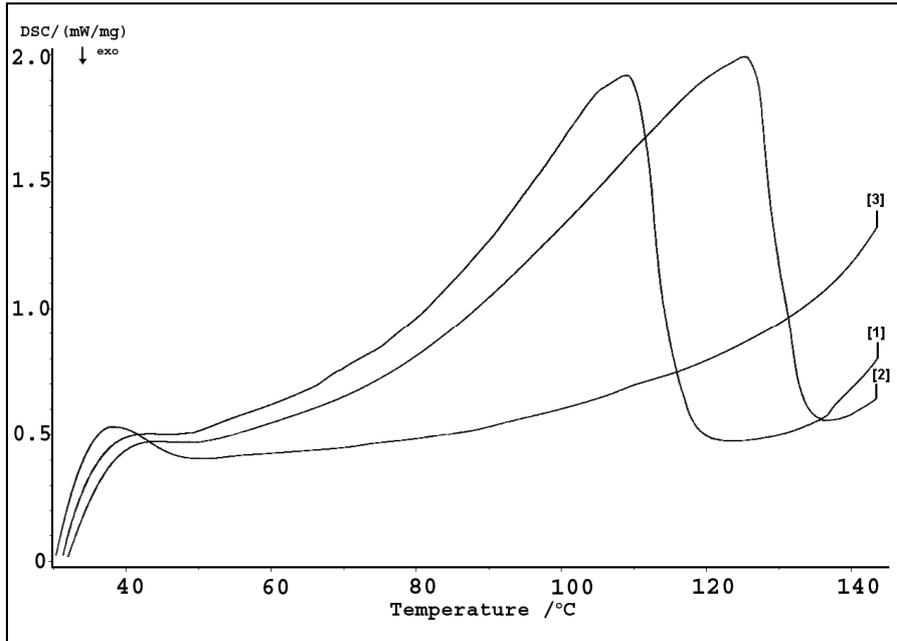
ნახ. 3. მყარი პოლიესტერამიდ 8F6_{კე}-ის თერმოგრამები:
 1 – პირველი გაცხელება, 2 – მეორე გაცხელება (გაცივების შემდეგ)



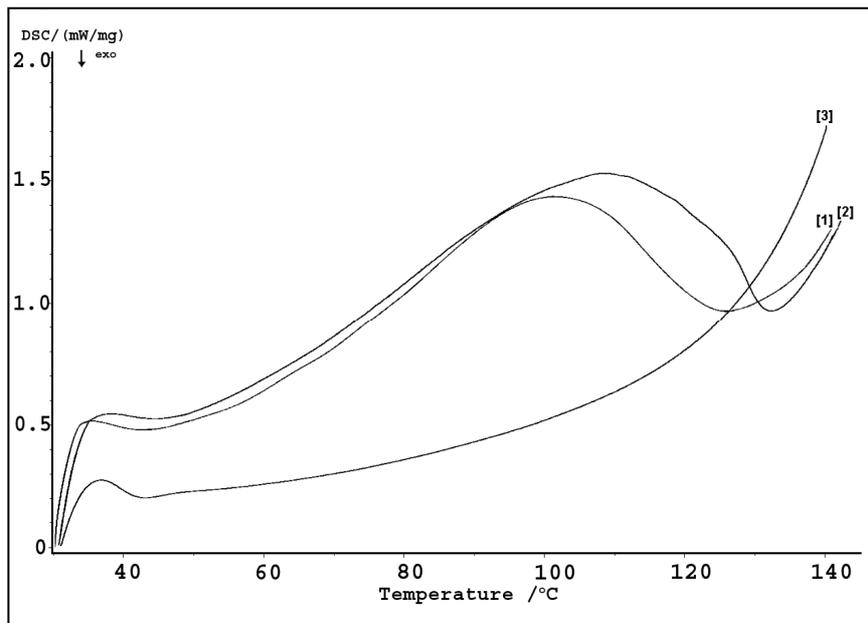
ნახ. 4. მყარი პოლიესტერამიდ 8F6_{კა}-ის თერმოგრამები:
 1 – პირველი გაცხელება, 2 – მეორე გაცხელება (გაცივების შემდეგ)

ყურადღებას იპყრობს ის გარემოება, რომ აცეტონში გამოლეკილი პოლიმერების დაფვანილი სიბლანტე აღემატება ეთილაცეტატში გამოლეკილი პოლიმერების სიბლანტეს (ცხრ. 1). ეს შეიძლება აგვეხსნა პოლიმერების ნაწილობრივი ფრაქციონირებით დამლექავების არეში, რასაც ყოველთვის აქვს ადგილი პოლიმერების გადალექვით გასუფთავებისას, რადგან თხევად ფაზაში ყოველთვის რჩება პოლიმერების დაბალმოლეკულური ფრაქცია; ამასთან, შეიძლება გვევარაუდა, რომ შესწავლილი პოლიესტერამიდების შემთხვევაში, აცეტონი მეტად უწყობს ხელს დაბალმოლეკულური ფრაქციების შენარჩუნებას თხევად ფაზაში, სხვაგვარად, მყარ ფაზაში უფრო მაღალმოლეკულური ფრაქციების გამოლექვას. ასეთ მოსაზრებას გარკვეულწილად ეწინააღმდეგება ის ფაქტი, რომ აცეტონში გამოლეკილი ორივე (უფრო მაღალმოლეკულური) პოლიმერი იფხენება ფაიფურის ჯამში გასრესისას,

რაც უნდა აიხსნება მათი მაღალი, თითქმის 100%-იანი კრისტალურობით. ამიტომ, ვერ გამოვრიცხავდით სხვადასხვა წინაისტორიის მქონე პოლიმერების განსხვავებულ სტრუქტურულ ორგანიზაციას დიმეთილფორამიდის არეში, რომელშიც ვსაზღვრავდით პოლიმერების დაყვანილ სიბლანტეს. თუ ეს ასე იქნებოდა, მაშინ პოლიმერებს უნდა ჰქონოდათ განსხვავებული თერმოგრამები დიმეთილფორამიდის არეში. ეს მოსაზრება დადასტურდა ექსპერიმენტულად ხსნარების კალორიმეტრული შესწავლისას – შესაბამისი მრუდები (რომლებიც მკვეთრად განსხვავებულია სუფთა გამხსნელის – დიმეთილფორამიდის მრუდებისაგან), მოცემულია ნახ-ზე 5 და 6. ამჯერადაც, აცეტონში გამოლექილი პოლიმერები ხასიათდება უფრო მაღალი ლღობის ტემპერატურითა და ენთალპიით, ვიდრე ეთილაცეტატში გამოლექილი, რაც შეიძლება მიუთითებდეს მათი სტრუქტურული ორგანიზაციის უფრო მაღალ ხარისხზე.



ნახ. 5. პოლიესტერამიდ 4F4-ის თერმოგრამები დიმეთილფორამიდის ხსნარში: 4F4_კ (მრული 1) და 4F4_{კა} (მრული 2); სუფთა დიმეთილფორამიდი (მრული 3)



ნახ. 6. პოლიესტერამიდ 8F6-ის თერმოგრამები დიმეთილფორამიდის ხსნარში: 8F6_კ (მრული 1) და 8F6 (მრული 2); სუფთა დიმეთილფორამიდი (მრული 3)

ცხრილი 1. სხვადასხვა წინაისტორიის მქონე პოლიესტერამიდების 4F4 და 8F6 მასასიათებლები

პოლიმერი	ლლობის ტემპერატურა, $T_m, ^\circ\text{C}$	ლლობის ენთალპია, $\Delta H_m, \text{ჯ/გ}$	დაფვანილი სიბლანტე*, $\eta_{\text{დაფ.}} \text{ დლ/გ}$
4F4 _{ქ/მ}	98.1	26.6	0.38
4F4 _{ქ/ს}	138.5	41.6	0.46
8F6 _{ქ/მ}	104.3	27.5	0.44
8F6 _{ქ/ს}	110.7	37.8	0.52
4F4 _{ქ/მ} -DMFA ხსნარში	108.2	265.1	-
4F4 _{ქ/ს} -DMFA ხსნარში	124.8	319.1	-
8F6 _{ქ/მ} -DMFA ხსნარში	103.2	137.8	-
8F6 _{ქ/ს} -DMFA ხსნარში	110.8	185.8	-

*) განსაზღვრულია დიმეთილფორმამიდის ხსნარში, $c=0,5 \text{ გ/დლ}$, $t=25^\circ\text{C}$

ამგვარად, მიღებული შედეგები აშკარად მიუთითებს, რომ ამინომჟავური პოლიესტერამიდური კლასის პოლიმერებიც, ისევე როგორც ბუნებრივი წარმოშობის პოლიპეპტიდები და ცილები [5,6] და ადრე შესწავლილი ლიზინის პოლიმარდოვანები [7-9], მიღრეკილნი არიან გარკვეული სტრუქტურული ორგანიზაციისადმი როგორც მყარ მდგომარეობაში, ასევე ხსნარებში. ვგეგმავთ ამ პროცესების უფრო ღრმად შესწავლას კვლევის სხვა მეთოდების ჩართვით.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Katsarava R., Gomurashvili Z. Biodegradable polymers composed of naturally occurring α -amino acids, In: *Handbook of Biodegradable Polymers - Isolation, Synthesis, Characterization and Applications*, A. Lendlein, and A. Sisson, eds., Wiley-VCH, 107-131 (2011).
2. DeFife K. M., Grako K., Cruz-Aranda G., Price Sh., Chantung R., Macpherson K., Khoshabeh R., Gopalan S., Turnell W.G. *J. Biomat. Sci.*, **20**, 1495-1511 (2009).
3. Jikia D., Chkhaidze N., Imedashvili E., Mgaloblishvili I., Tsitlanadze G., Katsarava R., Morris G. J., Sulakvelidze A. *Clin. Exerim. Derm.*, **30**, 23-26 (2005).
4. Lee S.H., Szinai I., Carpenter K., Katsarava R., Jokhadze G., Chu C.C., Huang Y., Verbeken E., Bramwell O., DeScheerder I., Hong M.K. *Coronary Artery Disease*, **13**, 237-241 (2002).
5. Persikov A.V., Yujia X.U., Brodsky B., *Protein Science*, **13**, 893-902 (2004).
6. Miles C.A., Burdjanadze T.V., *Biophysical Journal*, **80**, 1480-1486 (2001).
7. Кацарავა Р., Тимофеева Г.И., Тoidze П.Л., Давидович Ю.А., Лаврухин Б.Д., Павлова С.А. Федин Э.А., *Высокомолек. соед.*, **27Б**, №7, 483-484 (1985).
8. Пирихалава М.К., Тoidze П.Л., Харадзе Д.П., Тимофеева Г.И., Кацарავა Р. *Высокомолек. соед.* **30А**, №11, 2268-2274 (1988).
9. Katsarava R.D., Kharadze D.P., Toidze P.L., Omiadze T.N., Japaridze N.N., Pirtskhalava M.K. *Acta Polymerica*, **42**(2/3), 95-99 (1991).
10. დგებუაძე მ., გვერდწითელი მ., თოიძე პ., ტულუში დ., ქაცარავა რ. საქართველოს ქიმიური ჟურნალი, **11**(3), 284-287, 2011
11. Jokhadze G., Machaidze M., Panosyan H., Chu C.C., Katsarava R. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.*, **18**(4), 411-438 (2007).

**THE INFLUENCE OF PRECIPITANTS ON THERMOPHYSICAL BEHAVIOR OF
POLY(ESTER AMIDE)S COMPOSED OF L-PHENYLALANINE**

Marine Dgebuadze¹, Mzevinar Bedinashvili², Polina Toidze¹, David Tugushi², Ramaz Katsarava^{1,2}¹*Research Center for Medical Polymers and Biomaterials, Georgian Technical University*²*Institute of Medical Polymers and Materials, Iv. Javakhishvili Tbilisi State University***SUMMARY**

Thermal properties of two biodegradable poly(ester amide)s composed of naturally occurring amino acid L-phenylalanine and adipic acid and 1,4-butanediol and (i) sebacic acid and 1,6-hexanediol (ii) and having various prehistory (Precipitated from chloroform solutions in either ethylacetate or acetone) were studied using DSC. It was found that the polymers' thermal behavior in both solid state and dimethylformamide solutions depends on the precipitant used.

**ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ОСАДИТЕЛЯ НА ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПОЛИЭСТЕРАМИДОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ НА ОСНОВЕ L- ФЕНИЛАЛАНИНА**М.О.Дгебуадзе¹, М.В.Бединашвили², П.Л.Тоидзе¹, Д.С.Тугуши², Р.Д.Кацаравა^{1,2}¹*Исследовательский центр биоматериалов и полимеров медицинского назначения, Грузинский
Технический Университет*²*Институт медицинских полимерных материалов, Тбилисский Государственный Университет им.
И.Джავахишвили***РЕЗЮМЕ**

Теплофизические свойства двух биodeградируемых полиэстерамидов, полученных на основе аминокислоты L-фенилаланина, адипиновой кислоты и 1,4-бутандиола (4F4) (i), а также себациновой кислоты и 1,6-гександиола (8F6) (ii), имеющих различную предисторию (осажденные из растворов хлороформа в этилацетате или ацетоне), были исследованы методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Установлено, что термодинамические свойства полимеров как в твердом состоянии, так и в растворах диметилформамида, зависят от их предистории.

CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS

COMPLEX COMPOUNDS OF COPPER (II) AND SILVER (I) WITH DIARYL- AND TRIARYL-ALKYLARSINE OXIDES

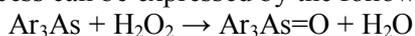
Manuchar Kikalishvili, Kakha Rukhaia, Roman Gigauri*

*Akaki Tsereteli Kutaisi State University***Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

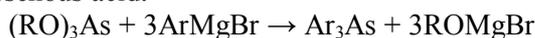
Interaction of diaryl- and triaryl-alkylarsine oxides with copper (II) nitrate and silver (I) perchlorate in ethanol and ether media have been studied. As a result, complex compounds have been synthesized with coordination number 4 of the central metal. Both the elemental and physicochemical analysis has been applied to study composition and structure of the received cationic complexes. Decomposition sequence of the synthesized compounds has been determined by means of thermographic analysis. Cause-effect relation of the processes is given in this work.

Formation of complexes with salts of transition metals is one of the most important features of arsenyl compounds [1]. Formation of complexes of extragents R_3AsO (in which R is an organic radical) with metal salts is conditioned by electron donor-acceptor mechanism [2]. The electron donor is oxygen atom of the arsenyl group, and the acceptor is the complexing metal with its unoccupied orbitals. It is considered, that the abovementioned properties of arsenyl compounds are conditioned by a quality degree of $As=O$ bond [3], which in its turn is conditioned by the capability of transition of two negatively charged electrons of the substituent (O) to four non-occupied orbitals of arsenic.

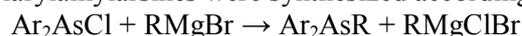
The main goal of this work is to investigate the possibility of complex-formation of silver (I) with tertiary arsine oxides (including ones containing mixed radicals). In order to receive tertiary arsine oxides the well-known method [4] has been applied, namely the oxidation of triaryl(alkyl)arsines with hydrogen peroxide in acetone medium. The produced water was removed by application of azeotropic dehydration (entrainer – benzol). The chemical process can be expressed by the following equation:



As for tertiary arsines, namely symmetric triarylsarsines, they were synthesized by the reaction of Grignard reagent with ethers of arsenous acid:



where $R=n-C_5H_{11}$, or $iso-C_5H_{11}$. Diarylalkylarsines were synthesized according to the following reaction:



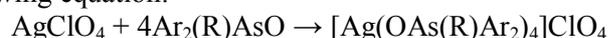
It was established that the capability of silver (I) atom to form complexes with tertiary arsine oxides is mostly conditioned by the nature of the anion presented in the salt. The numerous attempts were made to extract the products of interaction of silver (I) salts with arsenyl compounds per se, but with no success:



where $X=CH_3COO^-$, or $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$, or NO_3^- , and $Ar=R$ or $Ar=R$

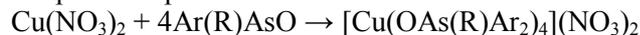
The complex compounds in question were synthesized only after interaction of silver (I) perchlorate with triarylalkylarsines. It worth mentioning, that the same patterns of relationship are observed in case of interaction of silver (I) salts with symmetric tertiary phosphines [5].

It is widely known, that tertiary arsine oxides represent a class of monodentant ligands [6], and the characteristic coordination number for silver (I) is 2 [7]. Consequently, the substances for synthesis of complex compounds were initially taken in molar proportion 1:2, i.e. 1 mole of silver (I) salt and 2 mole of arsenyl compound. However, despite our assumption, the complex compounds with coordination number 4 were synthesized in each of the cases. Hereupon, in the following tests the proportion of reagents was changed to 1 mole of silver (I) perchlorate and 4 mole of triaryl- or diarylalkyl arsine oxide. Non-aqueous solutions were applied as medium for reaction as ligands do not dissolve in water. The chemical reaction may be expressed by the following equation:



As soon as it became obvious that the use of triaryl- and diarylalkyl arsine oxides as ligands mainly depends on the nature of salt anion (at least it was evident in case of silver salt), we proceeded to study of the complex-forming capacity of soluble copper (II) salts.

It was established that copper (II) was more inclined to form complexes with the abovementioned oxides than silver (I). Particularly, the tests revealed that copper (II) nitrate easily enters into reaction with tertiary arsine oxides to form complex compounds:



It should be observed that IR spectra of the synthesized complexes are similar to the IR spectra of complex compounds of silver (I) perchlorate and corresponding tertiary arsine oxides.

Both the elemental and physicochemical analysis has been applied to study composition and structure of the synthesized complexes. The results of elemental analysis are given in the table 1. Coordination formulas were determined by measuring molar conductivity of compounds dissolved in dimethylformamid. As it is shown in Table 1 the molar conductivity varies within the range of 59-74 $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, which is characteristic for binary electrolytes, and which is proved by their dissociation:

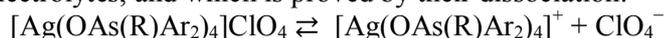


Table 1. Some physicochemical constants of synthesized perchlorate complexes $[\text{Ag}(\text{OAs}(\text{R})\text{Ar}_2)_4]\text{ClO}_4$

Ar	R	Melting point, °C	Molar conductivity in dimethylformamide at 25°C, $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	Found, %			Bruto formula	Calculated, %		
				As	Ag	Cl		As	Ag	Cl
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	118-118	67.6	19.78	7.12	2.72	C ₇₂ H ₆₀ AgAs ₄ ClO ₈	20.06	7.22	2.37
m-CH ₃ C ₆ H ₄	m-CH ₃ C ₆ H ₄	109-110	56.5	17.82	6.87	2.69	C ₈₄ H ₈₄ AgAs ₄ ClO ₈	18.03	6.49	2.13
C ₆ H ₅	C ₂ H ₅	86-87	60.2	23.07	8.35	2.84	C ₅₆ H ₆₀ AgAs ₄ ClO ₈	23.02	8.29	2.72
C ₆ H ₅	iso-C ₃ H ₇	93-94	74.3	21.73	8.26	2.90	C ₆₀ H ₆₈ AgAs ₄ ClO ₈	22.07	7.94	2.61
C ₆ H ₅	n-C ₄ H ₉	114-115	62.4	20.80	7.94	2.80	C ₆₄ H ₇₆ AgAs ₄ ClO ₈	21.19	7.63	2.51
m-CH ₃ C ₆ H ₄	C ₂ H ₅	83-84	59.9	20.88	7.90	2.88	C ₆₄ H ₇₆ AgAs ₄ ClO ₈	21.19	7.63	2.51
m-CH ₃ C ₆ H ₄	iso-C ₄ H ₉	125-126	72.7	19.63	7.58	2.73	C ₇₂ H ₉₂ AgAs ₄ ClO ₈	19.64	7.07	2.32

The infrared absorption spectra of synthesized complexes have been investigated. The analysis of the received spectra revealed that ligands are coordinated to silver (I) atom by means of oxygen atom of the arsenyl group (Fig. 1). All spectrograms of tertiary arsines show intense sharp absorption band in the region 880-900 cm^{-1} , which is assignable to stretching vibrations of As=O bond ($\nu_{\text{As=O}}$) [9]. The presence of phenyl groups in molecules is proved by the corresponding bands at 1590, 1490, 1440, 1170, 1156, 1080, 1030, 1000, 745 and at 690 cm^{-1} . The presence of As-C_{alk} bond must be corresponding to the band at 615 cm^{-1} , whereas the existence of As-C_{Ar} bond is proved by the absorption band at 475 cm^{-1} .

It should be noted that almost all these bands are shown in the spectrograms of the synthesized complexes, except the absorption band of the arsenyl group. Rate of stretching vibrations of $\equiv\text{As=O}$ bond in IR spectra of studied complexes (a and b) is decreased by 20-50 cm^{-1} , which is commonly observed in case of coordinated oxygen of arsenyl group of triaryl- and diarylalkylarsine molecules. In its turn it indicates that the abovementioned arsenyl compounds perform functions of monodentant ligands.

Analysis of the infrared spectra of complexes synthesized as a result of reaction between silver (I) perchlorate and tertiary arsines (both with symmetric and mixed radicals) revealed that ClO_4^- groups represent the outer sphere perchlorat-ions. This is proved by absorption bands at 935, 460, 1100 and 625 cm^{-1} , which corresponds to the presence of perchlorat-ions [10]. In addition, there are no traces of the bands indicating the presence of ClO_4^- groups in the inner sphere.

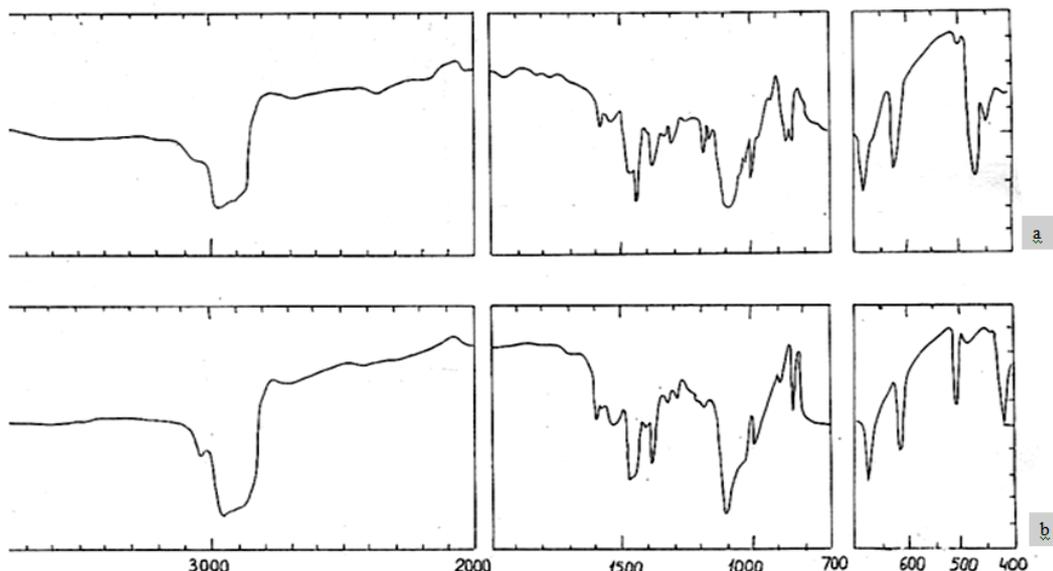


Figure 1. Infrared absorption spectra: a. $[\text{Ag}(\text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]\text{ClO}_4$; b. $[\text{Ag}(\text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-m})_3)_4]\text{ClO}_4$

Analysis of the IR spectra revealed that NO_3^- group is presented in the outer sphere of $[\text{Cu}(\text{OAs}(\text{R})\text{Ar}_2)_4](\text{NO}_3)_2$ complex compound (Fig. 2). IR spectra shows absorption bands only for nitrates, whereas there is no traces indicating presence of NO_3^- groups inside the complexes. Absorption band corresponding to $\nu_3(\text{E}^1)$ is divided to two components with maxima at 1500 cm^{-1} and 1310 cm^{-1} and the absorption band corresponding to $\nu_1(\text{A}_1^1)$ lies at 1040 cm^{-1} . Deformation vibrations of nitrate group are expressed by the absorption band in the region $\sim 850\text{ cm}^{-1}$.

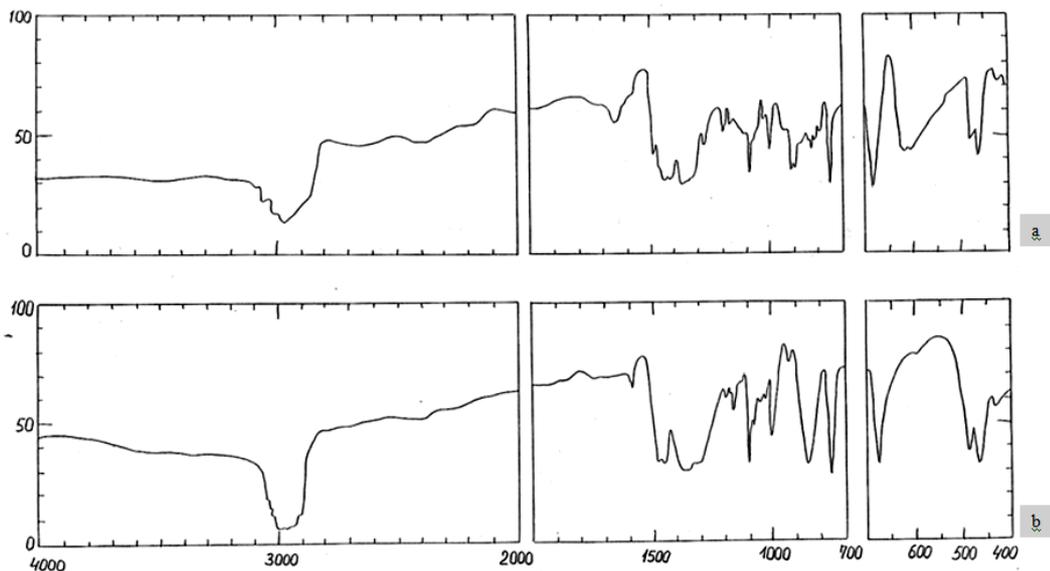


Figure 2. Infrared absorption spectra: a. $[\text{Cu}(\text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3\text{-m})_3)_4](\text{NO}_3)_2$; b. $[\text{Cu}(\text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4](\text{NO}_3)_2$

Thus, by means of IR spectroscopy it was established that NO_3^- groups are located in the outer sphere of $[\text{Cu}(\text{OAs}(\text{R})\text{Ar}_2)_4](\text{NO}_3)_2$ complexes, which is proved by the division of absorption band in the region $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, whereas the absorption band of $\nu(\text{NO}_3^-)$ in the region $\sim 840\text{ cm}^{-1}$ is singlet. Complexing substance and ligand are bound by means of oxygen atom of arsenyl group, which is proved by the absorption band at $\sim 930\text{ cm}^{-1}$.

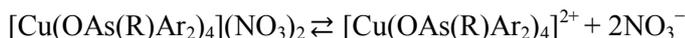
The IR spectroscopy data indicating the location of NO_3^- groups in the outer sphere of nitrate complexes is also proved by the study of molar conductivity of these complexes.

Like in case of perchlorate compounds, conductivity was studied in the presence of dimethylformamide. The results are given in the Table 2.

Tab. 2. Some physicochemical constants of synthesized nitrate complexes $[\text{Cu}(\text{OAs}(\text{R})\text{Ar}_2)_4](\text{NO}_3)_2$

Ar	R	Melting point, °C	Molar conductivity in dimethylformamide at 25°C, $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$	Found, %		Bruto formula	Calculated, %	
				As	Cu		As	Cu
C_6H_5	C_6H_5	105-106	84.5	20.62	4.08	$\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{As}_4\text{CuN}_2\text{O}_{10}$	20.33	4.30
$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	$m\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	92-93	92.6	18.36	3.54	$\text{C}_{84}\text{H}_{84}\text{As}_4\text{CuN}_2\text{O}_{10}$	18.25	3.86
C_6H_5	C_2H_5	74-75	87.8	23.82	4.83	$\text{C}_{56}\text{H}_{60}\text{As}_4\text{CuN}_2\text{O}_{10}$	23.37	4.95
C_6H_5	$iso\text{-C}_3\text{H}_7$	87-88	79.7	22.95	4.57	$\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{As}_4\text{CuN}_2\text{O}_{10}$	22.40	4.74
C_6H_5	$n\text{-C}_3\text{H}_7$	97-97.5	91.2	22.81	4.62	$\text{C}_{60}\text{H}_{68}\text{As}_4\text{CuN}_2\text{O}_{10}$	22.40	4.74
C_6H_5	$iso\text{-C}_4\text{H}_9$	103-104	81.4	22.04	4.36	$\text{C}_{64}\text{H}_{76}\text{As}_4\text{CuN}_2\text{O}_{10}$	21.50	4.55
C_6H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	112-113	81.9	22.08	4.69	$\text{C}_{64}\text{H}_{76}\text{As}_4\text{CuN}_2\text{O}_{10}$	21.50	4.55

As it is shown in the table μ varies within the range of $80\text{-}93 \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, which indicates triple ionization of studied compounds. Thus, the dissociation of the complexes may be expressed by the following equation



The investigations were held to study the reaction of complexes on heating. The thermogram of $[\text{Ag}(\text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]\text{ClO}_4$ is given as an example in Figure 3. As it is shown, the process of decomposition of the compound flows quite slowly and thermogram reflects clearly marked two endothermal effects and three exothermal effects. One endothermal effect is observed in the region $100\text{-}300^\circ\text{C}$ reaching its maximum at 210°C and one exothermal effect at $t_{\text{max}}=320^\circ\text{C}$, which is accompanied by the loss of mass by 70% [5; 6]. As it is known at the temperature interval between 180°C and 300°C tertiary arsines undergo intramolecular rearrangement:

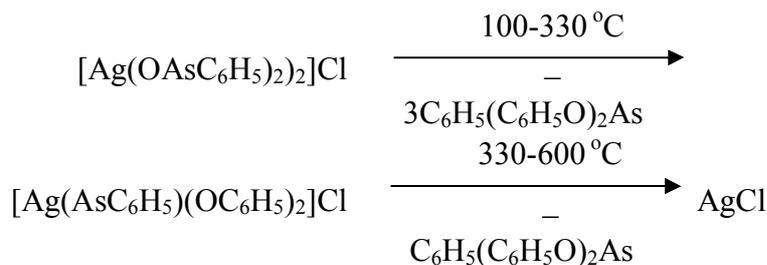


As a result of this rearrangement arsenic is reduced. It is not ruled out that perchlorate ions promote this process.

In this case it may be assumed, that the decrease of the mass by 70% (theoretical 67.8%) is conditioned by detachment of three molecules of diphenyl ether from phenylarsine acid and formation of $[\text{Ag}(\text{AsC}_6\text{H}_5)(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]\text{Cl}$.

Within the temperature interval $330\text{-}600^\circ\text{C}$ the last product of isomerization is detached from the studied sample. During this process the mass decreases by 20% (theoretical 22.6%). The final product of the thermolysis is only silver (I) chloride.

Guided by these data thermolysis of the investigated complex may be expressed by the following equation:



Synthesized complex compounds represent substances (mainly tolyl derivatives) of fine-crystalline texture and white or yellowish color. They are insoluble in water, alcohol, acetone and ethers but

the given mechanism of thermolysis is fully complies with theoretical data provided in numerous other sources.

Various methods have been applied to investigate the composition and structure of received complexes, including chemical analysis, IR spectroscopy and determination of molar conductivity. It was established that in synthesized compounds complexing substance and ligand are bound by means of oxygen atom of arsenyl group and that the ligand is monodentant. Anion is located on the outer sphere of both nitrate and perchlorate containing coordination compounds.

Presently the investigation of $[\text{Cu}(\text{OAs}(\text{R})\text{Ar}_2)_4](\text{NO}_3)_2$ compounds is carried out at Microbiological Department of Botanic Institute of the Georgian Academy of Sciences (research supervisor – Doctor of Life Sciences, Chief Research Officer Z. Lomtadze). The preliminary results are quite encouraging in regard to practical application of synthesized compounds.

EXPERIMENTAL DETAILS

Synthesis of complex compounds of copper (II) and silver (I) with diaryl- and triaryl-alkylarsine oxides

Synthesis of $[\text{Ag}(\text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4]\text{ClO}_4$ complex. While stirring the solution of 3.0 g (0.0093 mol) of triphenylarsine oxide and 70 ml of diethyl ether is added to the solution of 0.48 g (0.0023 mol) of silver (I) perchlorate and 50 ml of ether. The received solution with the deposit of fine-crystalline texture is settled for 6 hours. The deposit is filtered, washed consequently with water, alcohol and ether, and then heated in vacuum-desiccator with phosphorus pentoxide and paraffin until a constant mass is received. The outcome is 3.02 g (0.0020 mol) of white, slightly grayish substance with melting point 118-118.5°C. Composition of the deposit is the following – found (%): As 19.78; Ag 7.12; Cl 2.72. $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{AgAs}_4\text{ClO}_8$ calculated (%): As 20.06; Ag 7.22; Cl 2.37.

Synthesis of $[\text{Cu}(\text{OAs}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4](\text{NO}_3)_2$ complex. While stirring the solution of 3.0 g (0.0093 mol) of triphenylarsine oxide and 40 ml of alcohol is added to the solution of 0.56 g (0.0023 mol) of copper (II) nitrate and 30 ml of absolute ethanol. The solution is settled for next 8 hours to form the blue-colored deposit of crystalline texture. The deposit is filtered, washed several times consequently with ethanol and ether, and heated in vacuum-desiccator with phosphorus pentoxide until a constant mass is received. The outcome is 2.86 g (0.0019 mol) (83.1% of theoretically calculated) of copper (II) tetra-(triphenylarsine oxide) nitrate with melting point 105-106°C. Composition of the deposit is the following – found (%): As 20.62; Cu 4.08. $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{As}_4\text{CuN}_2\text{O}_{10}$ calculated (%): As 20.33; Cu 4.30.

The same way the rest complex compounds of copper (II) and silver (I) and diaryl- and triaryl-alkylarsine oxides have been synthesized.

Infrared spectra of the samples of arsenic organic ligands and synthesized coordination compounds were recorded on “UR-20” spectrometer in Vaseline oil using well-known and accepted technique.

Thermogravimetric analysis was performed on a Paulik-Paulik-Erday derivatograph. That enabled to receive four thermal curves which reflected processes related to the heating of samples. Derivatograms had been recorded for two hours at constant atmospheric pressure and humidity. DTG sensitivity of the recording was 1/5 DTG – 1.20, temperature accuracy was $\pm 5^\circ\text{C}$. Aluminum oxide was used as an etalon for comparison. 100 mg of the substance was placed on a plate-form platinum holder. Applied heating rate was 10 degrees per minute.

Specific conductivity was established by means of refined and purified solution of dimethylformamide at the temperature 25°C. The data were taken on “Impulse” type conductometer with the measurement accuracy of $\pm 5\%$. Following equation was applied to calculate molar conductivity:

$$\mu = X \cdot 100 / C \text{ ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$$

where X is specific conductivity and C is solution concentration. Constancy of temperature was secured by the application of water bath with the temperature accuracy of $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Specific conductivity was measured several times for each solution so that to get similar results.

1. Соколов Н.Д. Водородная связь. ЖВХО им. Д.И.Менделеева. 1972, т. 17, с. 299-308
2. Никитин Ю.Е.; Муринов Ю.И.; Розен А.М. Успехи химии. 1976, т. 45, с. 2233.
3. Кирби А.; Уоррен С. Органическая химия фосфора. М. Мир, 1971, с. 403
4. Камай Т.; Ченокальский Б.Д. Синтез и пиролиз окисей триалкиларсинов. Тр. Казан. хим.-технол. ин-та. 1959, вып. 23, с. 143
5. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу. М. Мир, 1985, т. 4, с. 1065-1066.
6. Гамаюрова В.С. Основность и нуклеофильность арсенильных соединений. 1981, т. 50, вып. 9, с. 1601-1621
7. Глинка Н.А. Общая химия. А. Химия, 1983, с. 365-366
8. Peyronel G.; Malavasi W.; Pignedoli A. Copper (I), silver (I), and mercury (II) halide complexes of the 3,5-diamino-1,2,4,-dithazolim halides."Spectrochim acta", 1982 – A38, #10. 1069-1072
9. Шагидуллин Р.Р.; Ламанова И.А. Инфракрасные спектры окисей третичных арсинов.Изб. АН СССР. сер. хим. 1969, №5, с. 1235-1238.
10. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М. Мир, 1966, с. 266

სპილენძისა (II) და ვერცხლის (I) კომპლექსური ნაერთები ტრიარილ- და დიარილალკილარსინების ოქსიდებთან

მანუჩარ კიკალიშვილი, კახა რუხაია, რომან გიგაური*
აკაკი წერეთლის ქუთაისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
ივანე ჯავახიშვილის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტი*

რეზიუმე

შესწავლილია ტრიარილ- და დიარილალკილარსინების ოქსიდების ურთიერთქმედება სპილენძის (II) ნიტრატთან და ვერცხლის (I) პერქლორატთან ეთილის სპირტისა და დიეთილის ეთერის გარემოში. ნაჩვენებია, რომ ამ დროს მიიღება კომპლექსური ნაერთები ცენტრალური მეტალის კოორდინაციული რიცხვით – 4. სინთეზირებული კათიონური კომპლექსების შედგენილობა და აღნაგობა, გარდა ელემენტური ანალიზისა, დადგენილია კვლევის ფიზიკო-ქიმიური მეთოდებით. თერმოგრაფიული მეთოდით დადგენილია საკვლევი ნივთიერებათა დაშლის თანმიმდევრობა. ახსნილია ამ დროს მიმდინარე პროცესთა მიზეზ-შედეგობრივი კავშირები.

КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ МЕДИ (II) И СЕРЕБРА (I) С ОКСИДАМИ ДИАРИЛ- И ТРИАРИЛАЛКИЛАРСИНА

М.И.Кикалишвили, К.В.Рухаиа, Р.Д.Гигаури*
Кутаисский Государственный Университет им. Ак. Церетели
*Тбилисский Государственный Университет им. И. Джавахишвили

РЕЗЮМЕ

В данной работе изучено взаимодействие оксидов триарил- и диарилалкиларсина с нитратом меди (II) и перхлоратом серебра (I), протекающее в среде этилового спирта и диэтилэфира. Установлено, что при этом синтезируются комплексные соединения с координационным числом центрального металла 4. Кроме метода элементного анализа, для изучения состава и структуры полученных катионных комплексов применялся и физико-химический метод. Последовательность распада полученных соединений установлена при помощи термографического метода. Приводится объяснение причинно-следственных связей протекающих процессов.

ზოგიერთი მძიმე ლითონის შემცველობის ბანსაზღვრა კავკასიური ცაცხვის ფოთლებში ფენოლოგიური განვითარების სხვადასხვა ეტაპზე

ლიანა ენუქიძე, თამარ ჭელიძე, მანანა ჩანკაშვილი, თონა ლოლაძე
ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
რაფიელ აგლაძის არაორგანული ქიმიისა და ელექტროქიმიის ინსტიტუტი

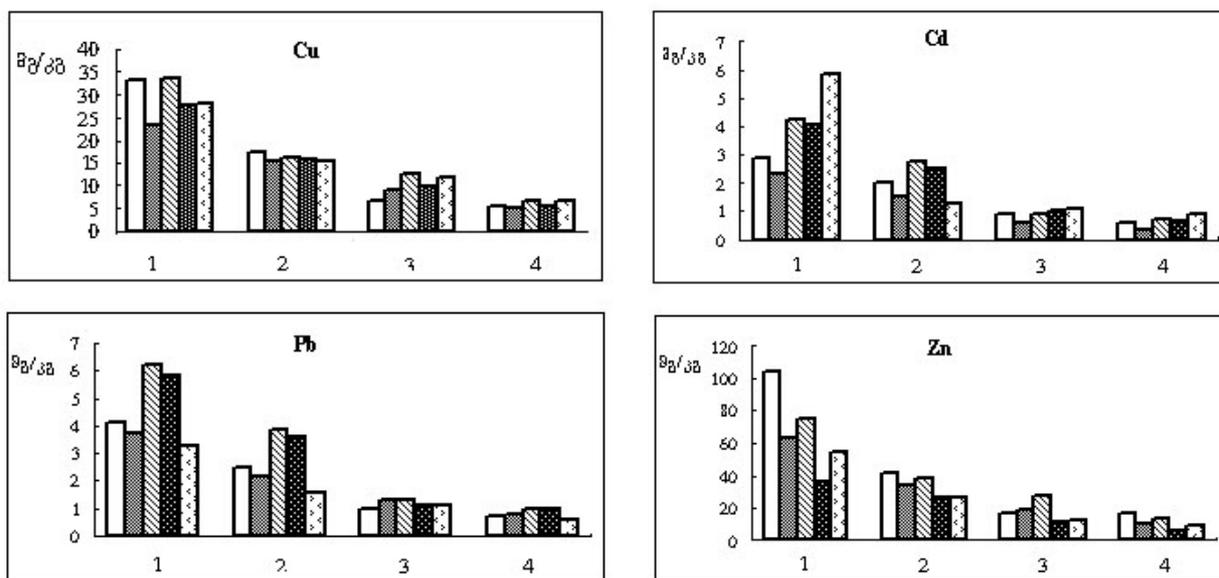
დღეისათვის ადამიანთა მოღვაწეობამ, რომელიც განუხრელადაა დაკავშირებული სხვადასხვა ქიმიური ნაერთების წარმოებასა და მათ გამოყენებასთან, გამოიწვია გარემოს ქიმიური დაბინძურება, რის გამოც დიდ აქტუალობას იძენს ეკოსისტემებში მძიმე ლითონების შემცველობის განსაზღვრა.

მცენარეებისა და მთლიანად ეკოსისტემისათვის მძიმე ლითონების მნიშვნელობის შესახებ ცნობები ჯერ კიდევ მრავალ საკითხშია სადისკუსიო. ცნობილია, რომ მძიმე ლითონები გარკვეული რაოდენობით აუცილებელია ორგანიზმის ნორმალური ფუნქციონირებისათვის. კერძოდ, ისინი წარმოადგენენ ფერმენტული სისტემის შემადგენელ კომპონენტს [1], არიან ფერმენტების აქტივატორები [2], იღებენ მონაწილეობას ჟანგბადისა და მემბრანაში ელექტრონების გადაადგილების, აგრეთვე სინთეზისა და მემკვიდრეობითი ინფორმაციის გადაცემის პროცესებში. როგორც წესი, მცირე დოზებით მძიმე ლითონები ასტიმულირებენ ფოტოსინთეზურ აქტივობასა და მცენარეების სხვა სასიცოცხლო პროცესებს [3-6].

კვლევების დიდი ნაწილი ეძღვნება მძიმე ლითონების დაგროვებას მცენარეებში, რომლებიც იზრდებიან ავტომაგისტრალებისა და მსხვილ სამრეწველო ცენტრებთან ახლოს. ზოგიერთ ნაშრომში [7] მოტანილია მონაცემები მძიმე ლითონების შემცველობის განსაზღვრის შესახებ საერთო სინჯში სეზონური დინამიკის გაუთვალისწინებლად.

ჩვენი კვლევების მიზანს წარმოადგენდა სეზონური ცვლილებების გათვალისწინებით კავკასიური ცაცხვის ფოთლებში მძიმე ლითონების განსაზღვრა. კვლევები ტარდებოდა 2011 წლის აპრილიდან ოქტომბრამდე. სინჯის შერჩევა, მომზადება და დამუშავება ხდებოდა კავკასიური ცაცხვის 5 ხის ფოთლებიდან ჩვენს მიერ ადრე შემუშავებული მეთოდის მიხედვით [8] განვითარების ფენოლოგიური ფაზების გათვალისწინებით. ცაცხვის ხის ფოთლებში მძიმე ლითონების შემცველობის სეზონური ცვლილებების შესწავლისას ვითვალისწინებდით მათი ფენოლოგიური განვითარების ოთხ ეტაპს. პირველი ეტაპის – “ზრდის დასაწყისი” – დაწყებას ვსაზღვრავდით იმ მომენტიდან, როცა ერთეული ფოთლები გამოიკვეთებოდნენ საერთო კონიდან. მეორე ეტაპი – “ინტენსიური ზრდა” – გრძელდება 5-10 დღის განმავლობაში და შეესაბამება ფოთლოვანი ფორფიტის ყველაზე ინტენსიურ ზრდას სიგრძეში. მესამე ეტაპი – “ზრდასრული ფოთლები” – დგება მეორე ეტაპის დასრულებიდან ერთი კვირის შემდეგ და სხვადასხვა ფაქტორებზე დამოკიდებულებით გრძელდება ერთიდან რამოდენიმე თვემდე. მეოთხე ეტაპი – “ძველი ფოთლები” – მიმდინარეობს ფოთლოცვენის დაწყებამდე. განვითარების თითოეული ფენოლოგიური ეტაპისათვის სინჯებს ვიღებდით ერთჯერადად. მინერალიზაციას ვატარებდით ჩვენს მიერ დამუშავებული მეთოდის მიხედვით [8]. მძიმე ლითონებს (სპილენძი, ტყვია, კადმიუმი, თუთია) ვსაზღვრავდით დიფერენციალურ-იმპულსური პოლაროგრაფიული მეთოდით IV-1 ხელსაწყოს გამოყენებით.

კავკასიური ცაცხვის 5 ხის ფოთლებში მძიმე ლითონების შემცველობის ცვლილების დინამიკის შესწავლამ სხვადასხვა ფენოლოგიურ ეტაპზე აჩვენა კანონზომიერება, რომელიც მოტანილია ნახ. 1-ზე. ფოთლებში ყველა შესწავლილი მიკროელემენტის შემცველობა მაქსიმალური იყო განვითარების პირველ ფენოლოგიურ ეტაპზე. მათი კონცენტრაციის კანონზომიერი შემცირება რეგისტრირდება უკვე 7 დღის შემდეგ. ამ დროს ხდება ფოთლების შედარებით უფრო დინამიური განვითარება, რომელიც განისაზღვრება განვითარების მეორე ფენოლოგიური ეტაპით – “ინტენსიური ზრდა”. მიკროელემენტების კონცენტრაცია აგრძელებს შემცირებას შემდგომი ფენოლოგიური ეტაპის – “ზრდასრული ფოთლები” – განმავლობაშიც, რომელიც გრძელდება ივნისის თვიდან აგვისტოს თვის ჩათვლით. მძიმე ლითონების ყველაზე დაბალი კონცენტრაცია შეიმჩნევა ბოლო ეტაპზე – “ძველი ფოთლები” (სექტემბრის თვის ბოლოს).



ნახ. 1. კავკასიური ცაცხვის 5 ხის ფოთლებში მძიმე ლითონების შემცველობის დიაგრამა მათი განვითარების სხვადასხვა ფენოლოგიურ ეტაპზე: 1 – ზრდის დასაწყისი; 2 - ინტენსიური ზრდა; 3 - ზრდასრული ფოთლები; 4 - ძველი ფოთლები

მძიმე ლითონების კონცენტრაციების კანონზომიერი სეზონური ცვლილებები სხვადასხვა ხეების ფოთლებში აღინიშნება აგრეთვე სხვა მკვლევარების მიერაც [9]. ლიტერატურული მონაცემების მიხედვით მძიმე ლითონების შემცველობის სეზონურმა რყევამ შეიძლება მიაღწიოს ათჯერად მნიშვნელობას. ჩვენს კვლევებში კავკასიური ცაცხვის ხის შემთხვევაში დარეგისტრირდა ცალკეული მიკროელემენტის კონცენტრაციის დაახლოებით 4-6-ჯერ შემცირება. შესწავლილ ნიმუშებში თუთიის ყველაზე მაღალი კონცენტრაცია – 35.4 ± 103.4 მგ/კგ მშრალ ნარჩენში შეინიშნება ფოთლებში, რომლებიც არიან გაფურჩქვნის სტადიაში. შემდეგ ფენოლოგიურ ეტაპებზე თუთიის კონცენტრაცია კანონზომიერად მცირდება და ძველ ფოთლებში მინიმალურია – 6.0 ± 15.9 მგ/კგ მშრალ ნარჩენში. ანალოგიურად მცირდება სხვა მძიმე ლითონების კონცენტრაციებიც. ასე მაგალითად, სპილენძის შემთხვევაში ფოთლების გაფურჩქვნის სტადიაზე მისი კონცენტრაცია შეადგენს 23.3 ± 33.8 მგ/კგ-ს, ძველ ფოთლებში კი – 5.1 ± 6.6 მგ/კგ-ს; ანალოგიურად ტყვიისათვის საწყის ეტაპზე – 3.2 ± 6.2 მგ/კგ-ს, ხოლო ძველ ფოთლებში – 0.54 ± 0.93 მგ/კგ-ს. კადმიუმის შემთხვევაში აღინიშნება იგივე კანონზომიერება: 2.3 ± 4.2 მგ/კგ და 0.4 ± 0.75 მგ/კგ.

ამრიგად, ჩატარებულმა კვლევებმა აჩვენა, რომ მიკროელემენტების (სპილენძი, ტყვია, კადმიუმი, თუთია) შემცველობა კავკასიური ცაცხვის ხის ფოთლებში გამოირჩევა არსებითი სეზონური დინამიკით. დადგენილია, რომ სპილენძისა და თუთიის სეზონური შემცველობა მერყეობს მშრალი ნაშთის ერთიდან ათეულამდე მგ/კგ-ში. ტყვია და კადმიუმი განისაზღვრება მეათედებიდან ერთეულამდე მგ/კგ-ში. ფოთლებში განსასაზღვრავი ელემენტები ხასიათდებიან კონცენტრაციის კანონზომიერი შემცირებით გაზაფხულიდან შემოდგომამდე. მაქსიმალური კონცენტრაცია შეიმჩნევა ვეგეტაციის საწყის ეტაპზე და შესაბამისა განვითარების ფენოლოგიურ ეტაპებს – “ზრდის დასაწყისი” და “ინტენსიური ზრდა”.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. *Алексеев Ю.В.* Тяжелые металлы в почвах и растениях. Изд.: Агропромиздат, 1987, 142 с.
2. *Каббата-Пендиас А., Пендиас Х.* почвах и растениях. М.: Мир, 1989, 498 с.
3. *Школьник М.Я.* Микроэлементы в жизни растений. Л.: Наука, 1980, 278 с.
4. Физиология растительных организмов и роль металлов / под редакцией Н.М.Чернавской. М.: изд-во МГУ, 1988, 157 с.

5. *Парибок Т.А., Леина Г.Я.* Накопление свинца в городских растениях. Ботанический журнал, 1981, 66, № 11, с.1646-1654.
6. *Чернавина И.А.* Биохимия и физиология микроэлементов. М., 1970, 264 с.
7. *Ильин В.Б.* Тяжелые металлы в системе почва-растение. Новосибирск: Наука, 1991, 151 с.
8. *Енукидзе Л.Г., Челидзе Т.Р., Шавгулидзе Н.В., Хавтаси Н.С., Хохашвили М.О., Гургенидзе И.А., Чанкашвили М.В.* Разработка методики определения некоторых тяжелых металлов в растительных тканях методом дифференциально-импульсной полярографии. Georgian Engineering news, 2009, v. 49, N1, с. 158-160.
9. *Пелецкая И.Г., Бойко Г.Е.* Содержание тяжелых металлов на различных фенологических этапах развития листьев дуба пушистого. Тематический сборник научных трудов «Экосистемы Крыма, их оптимизация и охрана». 2002, вып. 12, с. 94-98.

DETERMINATION THE CONTENT OF HEAVY METALS IN DIFFERENT PHENOLOGICAL STAGES OF DEVELOPMENT LIME LEAVES CAUCASIAN

Liana Enukidze, Tamar Chelidze, Manana Chankashvili, Teona Loladze

Iv.Javakhishvili Tbilisi State University, R.Agladze Institute of Inorganic Chemistry and Electrochemistry

SUMMARY

Determined the content of heavy metals - copper, lead, cadmium and zinc in the leaves of linden caucasian by differential pulse polarography. Studies have shown that the content of these trace elements in the leaves of linden caucasian differs significant seasonal changes. Defined elements are characterized by a natural decrease in the concentration in the leaves from spring to autumn. The maximum concentration observed at the initial stage of vegetation and phenological stages of development corresponds to the "beginning of growth" and "rapid growth".

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ НА РАЗЛИЧНЫХ ФЕНОЛОГИЧЕСКИХ ЭТАПАХ РАЗВИТИЯ ЛИСТЬЕВ ЛИПЫ КАВКАЗСКОЙ

Л.Г.Енукидзе, Т.Р.Челидзе, М.В.Чанкашвили, Т.Ж.Лоладзе

Тбилисский Государственный Университет им. Ив.Джавахишвили, Институт неорганической химии и электрохимии им. Р.И. Агладзе

РЕЗЮМЕ

Методом дифференциально-импульсной полярографии определено содержание ионов тяжелых металлов – меди, свинца, кадмия и цинка в листьях липы кавказской. Проведенные исследования показали, что содержание этих микроэлементов в листьях липы кавказской отличается существенной сезонной динамикой. Определяемые элементы характеризуются закономерным снижением концентрации в листьях от весны к осени. Максимальная концентрация наблюдается на начальном этапе вегетации и соответствует фенологическим этапам развития «начало роста» и «интенсивный рост».

ღუბაის დეკლარაცია ქიმიური ნივთიერებების სამართაშორისო მართვის შესახებ

დავით ჩანქსელიანი

საქართველოს საპატრიარქოს წმინდა ანდრია პირველწოდებულის სახელობის ქართული უნივერსიტეტი

ქიმიური ნივთიერებების მართვის საერთაშორისო კონფერენციამ მიიღო ღუბაის დეკლარაცია ქიმიური ნივთიერებების საერთაშორისო მართვის შესახებ და ზოგადპროგრამული სტრატეგია. კონფერენციის მიერ რეკომენდირებულია გლობალურ მოქმედებათა გეგმა, როგორც სამუშაო ინსტრუმენტი და სახელმძღვანელო დოკუმენტი. ერთობლივად ეს სამი დოკუმენტი წარმოადგენს ქიმიურ ნივთიერებათა საერთაშორისო მართვის სტრატეგიას. სტატიაში განხილულია ღუბაის დეკლარაცია ქიმიურ ნივთიერებათა საერთაშორისო მართვის შესახებ პუნქტების მიხედვით.

XXI საუკუნეში, გარემოს დაცვითი მუქარების გაძლიერებასთან დაკავშირებით ქიმიკატების მართვის სრულყოფა აქტუალური პრობლემაა. გაერთიანებული ერების ორგანიზაციის რიო-დე-ჟანეიროს კონფერენციაზე (1992 წ.) მიღებულ იქნა დეკლარაცია და XXI საუკუნის დღის წესრიგი. შედეგად ჩატარებულია მნიშვნელოვანი სამუშაოები ქიმიური ნივთიერებების მართვის გაუმჯობესებისათვის: გაძლიერდა რეგულაციების სისტემები, უკეთესი გახდა ინფორმაციის მიწოდება ქიმიური ნივთიერებების შესახებ, ეროვნულ და საერთაშორისო დონეზე ჩატარდა სხვადასხვა ქიმიური ნივთიერებების სახიფათოობის შეფასება და რისკების დადგენა. ამავე დროს, დაიწყო შეთანხმებები საერთაშორისო დონეზე ქიმიური ნივთიერებების ერთიანი კლასიფიკაციისა და მარკირების შესახებ, ასევე დაბინძურების გაბნევისა და გადატანის რეგისტრები. შედგენილია ახალი პროგრამები და ამუშავებულია სათანადო საერთაშორისო ინსტრუმენტები. მრეწველობის სფეროში შემუშავებულია და გაფართოებულია საკუთარი პროგრამები, რომლებიც ხელს უწყობენ ქიმიური ნივთიერებების მართვას, მრავალ ქვეყანაში ჩამოყალიბდა სხვადასხვა ინფორმირებული ორგანიზაციები, რომლებიც ეწევიან პროპაგანდას ქიმიური ნივთიერებების გამოყენების უკეთესი პრაქტიკის შესახებ.

ამასთანავე, გამოვლინდა მთელი რიგი ხარვეზები საერთაშორისო სტრატეგიულ მიდგომაში ქიმიური ნივთიერებების მართვის სფეროში. კერძოდ აღინიშნა, რომ საერთაშორისო პოლიტიკის რეალიზაცია ქვეყნების მიხედვით არ არის თანაბარი. ამ საქმიანობით დაკავებულ ორგანიზაციებს შორის არ არის სათანადო კავშირები და სინერგიული მოქმედება, ხშირად ადგილი აქვს არასრულყოფილი ინფორმაციის მიწოდებას ან იგი შეზღუდულია, მთელ რიგ ქვეყნებს არ გააჩნიათ შესაძლებლობები და რესურსები ეროვნულ დონეზე ქიმიკატების მართვის სრულყოფისათვის და სხვ.

ღუბაის დეკლარაცია (მიღებულია 2006 წლის 2-4 თებერვალს, ქ.ღუბაი, გაერთიანებული არაბული ემირატები) მოიცავს სულ 30 პუნქტს, რომელშიც გაცხადებულია, რომ ქიმიური ნივთიერებების რაციონალური მართვა აბსოლუტურად აუცილებელია მდგრადი განვითარებისათვის, მათ შორის სიღარიბისა და დაავადებათა აღმოფხვრის, ადამიანის ჯანმრთელობისა და გარემოს გაუმჯობესებისათვის, განვითარების სხვადასხვა დონეზე მყოფი ყველა ქვეყნისათვის.

აღინიშნულია, რომ მიღწეულია მნიშვნელოვანი პროგრესი საერთაშორისო კონვენციების მიღებით (ბაზელის კონვენცია, როტერდამის კონვენცია, სტოკჰოლმის კონვენცია, ასევე ქიმიური ნივთიერებების კლასიფიკაციისა და მარკირების სისტემა, რომელიც შეთანხმებულია გლობალურ დონეზე) [1-5]. კერძო სექტორმაც შეიტანა თავისი წვლილი ნებაყოფლობითი პროგრამებისა და ინიციატივების განხორციელებით ქიმიური უსაფრთხოების დარგში (კერძოდ, პროდუქციის ხარისხის მართვა და ქიმიურ მრეწველობაში პასუხისმგებლობის ამაღლების შესახებ). ქიმიური უსაფრთხოების უზრუნველყოფაში მნიშვნელოვანი წვლილი შეიტანეს არასამთავრობო ორგანიზაციებმა, რომლებიც მუშაობენ საზოგადოებრივი ჯანდაცვისა და გარემოს დაცვის სფეროში. ამასთან ერთად ხაზგასმით აღინიშნა, რომ მთლიანად მსოფლიოში ქიმიური ნივთიერებების მართვის სფეროში პროგრესი არ იყო დამაკმაყოფილებელი და გლობალურ გარემოში კვლავინდებურად ხდება ჰაერის, წყლისა და ნიადაგის დაბინძურება, რაც თავის მხრივ უარყოფითად მოქმედებს მილიონობით ადამიანის ჯანმრთელობასა და კეთილდღეობაზე. ფაქტია, რომ საერთაშორისო დონეზე არსებობს სხვადასხვა პრობლემები ქიმიურ უსაფრთხოებაში, განსაკუთრებით განვითარებად და გარდამავალი ეკონომიკის ქვეყნებში. არსებობს

დამოკიდებულება პესტიციდებზე სოფლის მეურნეობაში, ასევე ქიმიური ნივთიერებების ხანგრძლივი ზემოქმედება ადამიანებსა და გარემოზე.

გლობალური მასშტაბით ფართოვდება ქიმიური ნივთიერებების წარმოება, ვაჭრობა და გამოყენება, რაც ზრდის დატვირთვას მცირე ქვეყნებზე. აქედან გამომდინარე, აუცილებელია ქიმიური ნივთიერებების საერთაშორისო მართვის გაუმჯობესება.

დუბაის დეკლარაციაში გაცხადებულია მსოფლიო საზოგადოების ურყევი ნება ხელი შეუწყოს ქიმიური ნივთიერებების მართვის დარგში მიღებული გადაწყვეტილებების განხორციელებას, რაც ხელს შეუწყობს სიღარიბესთან ბრძოლას, მოსახლეობის დაცვას, საზოგადოების ჯანმრთელობის გაუმჯობესებას და ადამიანის უსაფრთხოების ამაღლებას. აქედან გამომდინარე, მიღებულია ზოგადპროგრამული სტრატეგია, რომელიც დეკლარაციასთან ერთად განაპირობებს დასახული სტრატეგიული მიდგომის განხორციელებას.

ამასთან ერთად, რეალიზებული უნდა იყოს ქიმიის უპირატესობანი, ბუნებადამზოგავი ქიმიის ჩათვლით, ცხოვრების დონის ამაღლების მიზნით, ასევე ჯანმრთელობისა და გარემოს დაცვისათვის. უნდა გაგრძელდეს სამუშაოები ქიმიური ნივთიერებების უსაფრთხო წარმოების განვითარებისა და გამოყენებისათვის.

დეკლარაციაში აღებულია გარკვეული ვალდებულებები ქიმიური ნივთიერებებისა და სახიფათო ნარჩენების რაციონალური მართვის პოტენციალის გაზრდის უზრუნველსაყოფად, ნაციონალური და საერთაშორისო ფინანსური შესაძლებლობების მობილიზება ქიმიური ნივთიერებების მართვისათვის მათი სასიცოცხლო ციკლის განმავლობაში; სხვადასხვა ქვეყნების შესაძლებლობების გათანაბრება ეფექტური რეგულირებისათვის; წამოჭრილი საკითხების გადაჭრა ტრანსპარენტულობის, საზოგადოების ჩართვისა და ანგარიშგების გზით; საპარტნიორო ურთიერთობების აქტიური მხარდაჭერა.

გარდა ამისა, საზგასმულია მრეწველობის პასუხისმგებლობა ყველა იმ მონაცემისა და ინფორმაციის წარმოდგენისათვის, რაც ეხება ქიმიური ნივთიერებების ზეგავლენას ადამიანსა და გარემოზე. ეს აუცილებელია ქიმიური ნივთიერებებისა და მათგან დამზადებული პროდუქტების უსაფრთხოებისათვის. ინფორმაცია უნდა იყოს ხელმისაწვდომი ქიმიური ნივთიერებების მთელი სასიცოცხლო ციკლის განმავლობაში. რასაკვირველია, დაცული უნდა იყოს კომერციული და საწარმოო კონფიდენციალურობა, მაგრამ ინფორმაცია ქიმიური ნივთიერებების ზემოქმედებაზე ადამიანსა და გარემოზე არ უნდა იყოს ჩათვლილი კონფიდენციალურ ინფორმაციად.

დეკლარაციაში ყურადღება ექცევა ძალზე მგრძობიარე რისკგუფების, ბავშვებისა და ჩვილების დაცვას ქიმიური ნივთიერებების მავნე ზეგავლენისაგან. ტოქსიკური, სახიფათო, აკრძალული და მკაცრად შეზღუდული ნივთიერებების, ასევე ქიმიური პროდუქტებისა და ნარჩენების არაკანონიერი მიმოქცევა უნდა იყოს თავიდან აცილებული. ქიმიური ნივთიერებების და ნარჩენების რაციონალური მართვა უნდა გახდეს ნაციონალური, რეგიონალური და საერთაშორისო დირექტივების ჩარჩოებში ერთ-ერთი პრიორიტეტული მიმართულება. ის უნდა იყოს ჩართული გაერთიანებული ერების ორგანიზაციათა სისტემის პროგრამებში. ამასთან ერთად, აღსანიშნავია, რომ ამ დეკლარაციას არა აქვს საგალდებულო იურიდიული ძალა. ძალზე მნიშვნელოვანია, შესაბამისი სტრუქტურის შექმნა გრძელვადიანი დირექტივების, კონტროლის, მონიტორინგისა და ოპერატიული მხარდაჭერის მიზნით. დეკლარაციაში გამოთქმულია სურვილი მრავალმხრივი თანამშრომლობის შესახებ.

დუბაის დეკლარაციაში გამოთქმული მოსაზრებები და რეკომენდაციები უნდა გახდეს საქართველოში ქიმიური ნივთიერებათა მართვის საფუძველი.

ლიტერატურა – ЛИТЕРАТУРА – REFERENCES

1. Доклад. Конференция Организации Объединенных Наций по окружающей среде и развитию, Рио-де-Жанейро, 3-14 июня 1992 года (издание Организации Объединенных Наций, в продаже под № R.93.1.8. и исправления), том1: Резолюции, принятые Конференцией, Резолюция 1, приложение II.
2. Доклад. Всемирная встреча на высшем уровне по устойчивому развитию, Йоханнесбург, Южная Африка, 26 августа-4 сентября 2002 года (издание Организации Объединенных Наций, в продаже под № R.03.II.A.I и исправление), глава I, резолюция 2, приложение.

3. Доклад. Конференция Организации Объединенных Наций по окружающей среде и развитию, Рио-де-Жанейро, 3-14 июня 1992 года, том I, Резолюции, принятые Конференцией (издание Организации Объединенных Наций, в продаже под № R.93.1.8. и исправление), резолюция 1, приложение 1.
4. Межправительственный форум по химической безопасности, третья сессия, заключительный доклад Форума III (IFCS/Forum III/23w), приложение 6.
5. Резолюция 60.1 Генеральной Ассамблеи от 16 сентября 2005 года.

DUBAI DECLARATION OF INTERNEATIONAL CHEMICAL MANAGEMENT

David Chankseliani

St. Andrews the First Called Georgian University of Patriarchate of Georgia

SUMMARY

The International Conference on Chemicals Management has accepted the Dubai declaration of the international chemicals management and the strategic approach. The global plan of actions has been recommended as the working tool and the supervising document. In common these three documents presented strategy of the international chemicals management. In article the Dubai declaration of the international chemicals management articulately is considered.

ДУБАЙСКАЯ ДЕКЛАРАЦИЯ О МЕЖДУНАРОДНОМ РЕГУЛИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Д.А.Чанкселиани

Грузинский Университет им. Св. Андрея Первозванного Патриархии Грузии

РЕЗЮМЕ

Международная конференция по регулированию химических веществ приняла Дубайскую декларацию о международном регулировании химических веществ и общепрограмную стратегию. На конференции был рекомендован глобальный план действий в качестве рабочего инструмента и руководящего документа. Совместно эти три документа представляют стратегию международного регулирования химических веществ. В статье рассмотрена Дубайская декларация о международном регулировании химических веществ по пунктам.

ბულატის მსგავსი სტრუქტურის მქონე მაღალნახშირბადიანი ფოლადების მიღება

ვალერიან მეტრეველი, ბადრი ამალლობელი, დომენტი გაბუნია
ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი

ბულატის მიღების ტექნოლოგია მიუხედავად მრავალი სამეცნიერო ნაშრომისა, დღემდე ბოლომდე გახსნილი არ არის. ამ შრომათა ავტორების უმრავლესობა [1-5] თვლის, რომ ბულატი წარმოადგენს მაღალნახშირბადიან არალეგირებულ ფოლადს, რომელსაც ერთდროულად გააჩნია როგორც მაღალი სისაღე და სიმტკიცე, ასევე სიბლანტე, დრეკადობა და ჭრის უნარი. ჩამოთვლილი ფიზიკურ-მექანიკური თვისებების ასეთი შენახება არ გვხვდება სხვა შენადნობებსა თუ მასალებში. ამავდროულად ბულატის ფოლადს აქვს ლამაზი ზედაპირული მოხატულობა – მაკროსტრუქტურა – ნაყში, რომლის მიხედვითაც ძველად ადგენდნენ მის ხარისხს. თუმცა, მხოლოდ ზედაპირული მოხატულობა და ფერი არასაკმარისი პირობაა მისი ხარისხის დასადგენად [6].

ბულატის ფოლადები (ძველი იარაღების ქიმიური ანალიზის მიხედვით) ძირითადად ორი კომპონენტისგან შედგებოდა - რკინისა და ნახშირბადისგან. მცირე რაოდენობით მათში შეინიშნებოდა მინარევები - მანგანუმი, ნიკელი, სილიციუმი, ვანადიუმი, აგრეთვე გოგირდი, ფოსფორი და ზოგიერთი სხვა ელემენტიც.

ბულატის მიღების საკითხებზე მომუშავე მეცნიერთა უმრავლესობა თვლის, რომ ლეგირება ძირითადად არ იძლევა დადებით შედეგს. ზოგიერთი ავტორის აზრით [7] კი მალეგირებელი ელემენტები აუცილებელიცაა (მაგალითად Cr, V, Mo), რათა სხმულის ნელი გაციების პროცესში (განსაკუთრებით მაღალნახშირბადიან ფოლადებში) თავი დავიზღვიოთ გრაფიტიზაციის პროცესისაგან. ამავე დროს მალეგირებელი ელემენტები ხელს უწყობენ დენდრიტთა შორის სეგრეგაციას და კარბიდებით მდიდარი შრეების წარმოქმნას რკინა-ნახშირბადიან შენადნობებში.

იმის გამო, რომ დღეისათვის კვლავ გადაუჭრელია ბულატის მისაღებად მალეგირებელი ელემენტების გამოყენება-არგამოყენების საკითხი, წინამდებარე კვლევაში დაისვა კითხვები: აუცილებელია თუ არა ბულატის მსგავსი სტრუქტურის მქონე შენადნობის მისაღებად მხოლოდ სუფთა კომპონენტების (Fe და C) გამოყენება; შესაძლებელია თუ არა მის მისაღებად ისეთი „ლეგირებული“ კაზმის გამოყენება, რომლის შემადგენლობაში შედის ~50% რიგითი თუჯი, (მეორე წილი-არმკო რკინა).

ჩვენს კვლევაში ბულატის მსგავსი სტრუქტურის მქონე მაღალნახშირბადიანი შენადნობის მისაღებად გამოყენებული იყო ორი ტიპის კაზმი: პირველი - მხოლოდ სუფთა კომპონენტების (კარბონილური რკინა და გრაფიტი), ხოლო მეორე – თუჯის (C-3.6; Si-2.5 ; Mn-0.6; P-0.5; S-O.14) და არმკო რკინის შემცველი.

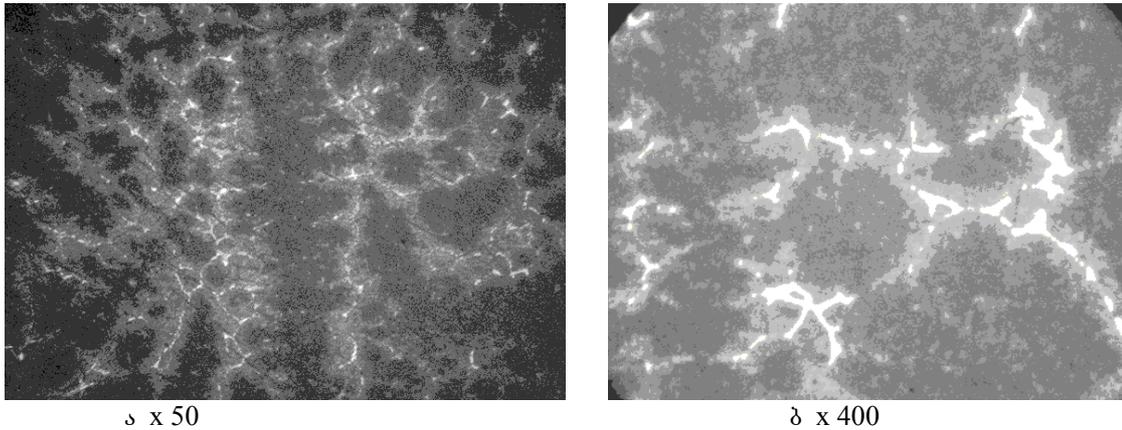
სამუშაოს მიზანს წარმოადგენდა აღნიშნული შემადგენლობის კაზმების გამოყენებით და სათანადო თერმული და მექანიკური დამუშავების რეჟიმების შერჩევით ბულატის მსგავსი მაკრო- და მიკრო სტრუქტურის მქონე მაღალნახშირბადიანი ფოლადების მიღების შესაძლებლობის დადგენა.

კაზმების დნობა და შემდგომი კრისტალიზაცია მიმდინარეობდა ორფაზა (ლიკვიდუს-სოლიდუსის) ტემპერატურულ ზონაში. დენდრიტული ლიკვაციის ხარისხი შენადნობში კონტროლდებოდა დნობის ხანგრძლივობით და გაციების სიჩქარით. კრისტალიზაციის დაბალი სიჩქარე ორფაზა უბანში და შემდგომი, შედარებით სწრაფი გაციება χ -ტემპერატურულ არეში, ხელს უწყობდა ნაღობში სხვადასხვა სიდიდისა და მიმართულების დენდრიტული სტრუქტურის წარმოქმნას (სურ 1).

მიღებულ ზეგეტექტოიდურ (C - 1,5±1,7%) ნაღობში ცემენტიტი შეიმჩნეოდა როგორც მარცვლის საზღვრებზე სხვადასხვა ზომის ბადის (ხშირად დაწყვეტილი ნაწილებით), ასევე მარცვლის შიგნით არათანაბარი სიდიდის ნაწილაკების სახით. შედეგად მიიღებოდა არაწონასწორული სტრუქტურის მქონე მასალა. ნახშირბადის მაღალი შემცველობის გამო, დეფორმირების გასაადვილებლად ხშირად მივმართავდით ქანქარისებურ მოწვას 800-640^o C ტემპერატურულ არეში. იგი იწვევდა ცემენტიტის ბადის დანაწევრებას, ცემენტიტის ნაწილაკების დამრგვალებას და პერლიტური უბნების დისპერსიულობის ზრდას. იმისათვის, რომ შენარჩუნებულიყო ხანგრძლივი დნობითა და ნელი კრისტალიზაციით მიღებული არაწონასწორული სტრუქტურა, მექანიკური დამუშავება (ჭედვა, გლინვა) მიმდინარეობდა 880-680C ტემპერატურულ ინტერვალში, რომელიც მოიცავს აუსტენიტ-პერლიტური ფაზური გარდაქმნის ტემპერატურას.

ექსპერიმენტებში, განსაკუთრებით დეფორმაციული ციკლების დასაწყისში, გამოყენებული იყო დეფორმაციის შედარებით დაბალი სიჩქარეები და სიდიდეები, რათა დიფუზიას და პარალელურად მიმდინარე პროცესებს მოესწროთ დაძაბულობათა რელაქსაცია. შედეგად ისპობოდა ნარჩენი დაძაბულობა და იზრდებოდა დეფორმირებული ნამზადის პლასტიურობა (იწყება ზეპლასტიურობის პროცესი). მექანიკური დამუშავების

(ჭედვა, გლინვა) პროცესს ხელს უწყობდა ის გარემოებაც, რომ დეფორმირება მიმდინარეობდა ისეთ ტემპერატურულ ინტერვალში, რომელშიც მოქცეულია აუსტენიტ-პერლიტური გარდაქმნა [8,9].

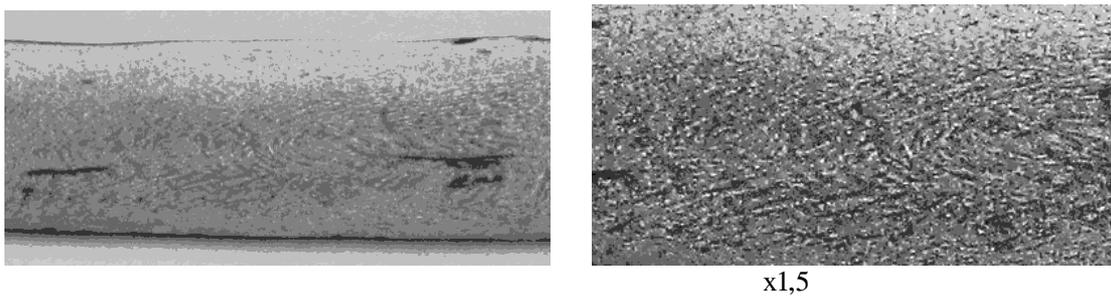


სურ. 1. ნაღობისათვის დამახასიათებელი საწყისი დენდრიტული სტრუქტურა (ა) და მისი ფრაგმენტი (ბ)

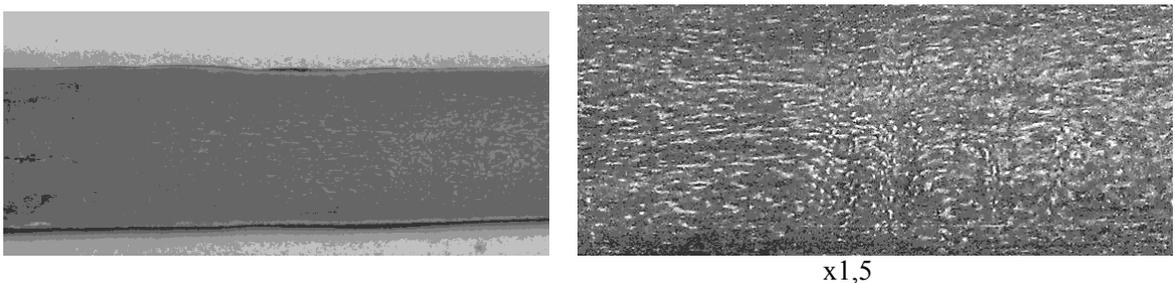
აღნიშნული სახის დამუშავება ზრდის დეფორმაციის ციკლების რაოდენობას, მაგრამ აადვილებს ნამზადის დეფორმირებას. შენაღობების მექანიკური დამუშავების პროცესში კონტროლდებოდა როგორც დეფორმაციის ტემპერატურული არე, ისე დეფორმაციის სიდიდე და სიჩქარე ყოველი დეფორმაციული ციკლის დროს.

ნაღობების სისაღე ნელი გაციებისა და შემდგომი ქანქარისებური მოწევის შემდეგ შეადგენდა: სუფთა კომპონენტებიანი კაზმისთვის - 23 ÷ 25 HRC-ს, თუჯის შემცველი კაზმისთვის კი - ~20 HRC. ამიტომ, მიუხედავად ნაწილობრივი მაღალი შემცველობისა (1,5-1,7%), მათი მექანიკური დამუშავება (ჭედვა, გლინვა) იოლად მიმდინარეობდა. ნამზადების 800°C-დან წყალში წრთობისა და 220°C-ზე მოშვების შემდეგ სისაღეთა სიდიდეები აღმოჩნდა 60-58 HRC-ს ფარგლებში. ეს მაღალნაწილობრივი ფოლალებისათვის საკმაოდ კარგი მაჩვენებელია იარაღების მაღალი ჭრის უნარის მისაღებად. ემპირიული ფორმულით - $\sigma = kHB$ (სადაც აღებულია k-ს საშუალო მნიშვნელობა ფოლალებისათვის: $k=0.35$) გაანგარიშებულმა ამ მასალების სიმტკიცის ზღვარმა შეადგინა ~200კგ/მმ².

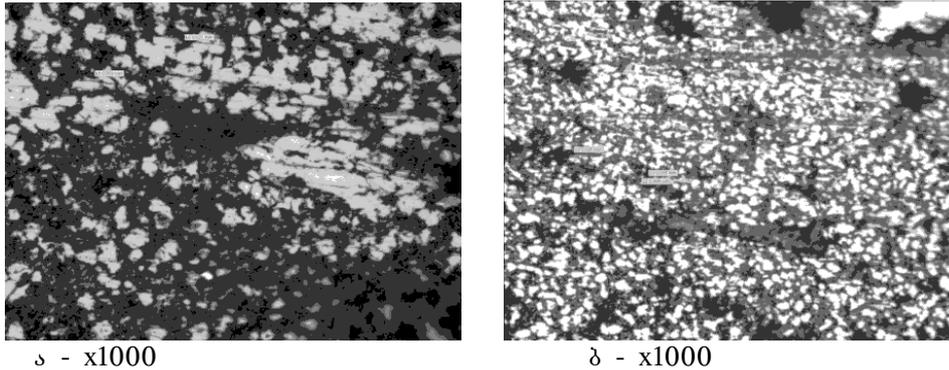
ზემოთ აღნიშნული ტექნოლოგიური რეჟიმების დაცვით ორივე შემადგენლობის კაზმის გამოყენებით მიღებულ იქნა ბულატის მსგავსი მაკრო- და მიკრო სტრუქტურების მქონე მაღალნაწილობრივი შენაღობები. მათი სტრუქტურა წარმოდგენილია სურათებზე 2, 3, 4.



სურ. 2. სუფთა კომპონენტებიანი კაზმით (Fe,C) მიღებული ნამზადის ზედაპირი



სურ 3. თუჯის შემცველი კაზმით მიღებული ნამზადის ზედაპირი



სურ 4. სუფთა კომპონენტებიანი (ა) და თუჯის შემცველი (ბ) კაზმებიდან მიღებული ნამზადების მიკროსტრუქტურები

სურათებზე წარმოდგენილი მაკრო- და მიკრო სტრუქტურები ადასტურებენ, რომ აღნიშნული შემადგენლობის კაზმების დნობით, შემდგომი კრისტალიზაციითა და თერმული და მექანიკური დამუშავებით (ჭედვა, გლინვა) შესაძლებელია მიღებულ იქნას ბულატის მსგავსი მაკრო- და მიკრო სტრუქტურების მქონე მაღალნახშირბადიანი შენადნობები. ამასთან შეიმჩნევა, რომ სუფთა რკინისა და ნახშირბადის გამოყენებით მიღებული შენადნობი (სურ.4,ა) ხასიათდება შედარებით მსხვილდისპერსული მიკროსტრუქტურით, ვიდრე თუჯის გამოყენებით მიღებული შენადნობი (სურ.4,ბ).

ხაზი უნდა გაეკვას იმ გარემოებასაც, რომ თუჯის შემცველი კაზმიდან, რომელიც საზოგადოდ მაგნე მინარეველად მიჩნეულ ფოსფორისა და გოგირდის საკმაოდ დიდ რაოდენობას შეიცავდა, შესაძლებელი გახდა ბულატის მსგავსი აგებულების მაღალნახშირბადიანი და საკმაოდ მაღალი მექანიკური თვისებების მქონე ფოლადების მიღება.

ამ ეტაპზე რომელიმე კაზმის გამოყენების უპირატესობაზე მსჯელობა ძნელია და საჭიროა დამატებითი კვლევების ჩატარება.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *П.П. Аносов*, Собрание сочинений, Москва, 1954 г., с. 118-172
2. *И.С. Гаев, Ж. Металловедение и обработка металлов*, №9, 1956 г., с.17-24
3. *И.Н. Голиков*, Дендритная ликвация в стали, Москва 1958 г., с. 206
4. *Дж. Трефил*, Расскрывающая секреты древних кузнецов, За рубежом, 1983 г., №14 (1187) с.
5. *В.П. Барзунов, В.А. Щербатов*, Индийский вутц, дамасская сталь, русский булат, обзорная информация, Москва, 1989 г., 52 с.
6. *Д.Б. Архангельский*, О булатах и булатных клинках, Металлург №8, 1999 г. 4-с
7. *Juha Perttula* reproduced wootz Damascus steel, Scandinavian journal of Metallurgy 2001,30; 65-68 с.
8. Сверхпластичность металлических материалов, Наука 1973 г., 219 с.
9. *А.П. Гуляев*, Сверхпластичность стали, Металлургия, 1982 г., с.34-35

PREPARATION OF HIGH-CARBON STEELS WITH A SIMILAR DAMASCUS STEEL STRUCTURE

Valerian Sh.Metreveli, Badri G.Amaglobeli, Dementi L.Gabunia
Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Materials Science

SUMMARY

There is established the possibility of obtaining high-carbon steels with similar Damascus steel macro- and microstructures by melting and slow crystallization and necessary thermal and mechanical (forging, rolling) treatments from both the charge mixtures of pure components (Fe, C) and cast-iron and Armco-iron.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОУГЛЕРОДИСТЫХ СТАЛЕЙ, ИМЕЮЩИХ СХОЖУЮ С БУЛАТОМ СТРУКТУРУ

В.Ш.Метревели, Б.Г.Амаглобели, Д.Л.Габуния
Институт металлургии и материаловедения им. Ф.Н.Тавадзе

РЕЗЮМЕ

Установлена возможность получения высокоуглеродистых сталей со схожей с булатом макро- и микроструктурой путем плавления, медленной кристаллизации и необходимой термической и механической (ковка, прокатка) обработки шихт, состоящих как из чистых компонентов (Fe,C), так и из чугуна и армко железа.

საფუნსაციუმე რეზინების ალჰეზური სიმტკიცის განსაზღვრა

ნ.ლომთაძე, მ.ქარქაშაძე, მ.შალამბერიძე
აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

ფუნსაციუმის წარმოების ტექნოლოგიაში შეწებების პროცესებს მნიშვნელოვანი ადგილი უჭირავს, რომლის არსი მდგომარეობს იმაში რომ, ერთგვაროვანი და არაერთგვაროვანი მასალების ურთიერთშეერთება ხდება მესამე მასალით – შემწებავი ნივთიერებით.

შეწებების სიმტკიცე დამოკიდებულია შესაწებებელი მასალების ალჰეზური სიმტკიცეზე. ალჰეზური სიმტკიცის განსაზღვრის რამდენიმე მეთოდი არსებობს.

ალჰეზური სიმტკიცე განისაზღვრება აფსკის აძრობით სუბტრაქტის ზედაპირისაგან, რომელიც შეიძლება განხორციელდეს კონტაქტის ფართის ერთდროულად ან თანმიმდევრობით დარღვევის გზით. ამ შემთხვევებში ალჰეზური ძალების გადალახვის შემდეგ ალჰეზივსა და სუბტრაქტს შორის შემდგომი ურთიერთქმედება აღარ ხდება, მიმდინარეობს ალჰეზივისა და სუბტრაქტის დაშორიშორება და შეუძლებელია მათი შემდგომი ურთიერთქმედება. ალჰეზური სიმტკიცე შეიძლება განისაზღვროს ორი სხეულის ურთიერთდაცურებით. ამ დროს ალჰეზიის ძალების დარღვევის შემდეგ ალჰეზივი გადაადგილდება სუბტრაქტის ზედაპირის გასწვრივ.

ალჰეზივისა და სუბტრაქტის კონტაქტის ფართთან გარე ძალების მოქმედების მიმართულების მიხედვით განასხვავებენ აძრობის ძალების ნორმალურ და ტანგენციონალურ მიმართულებას.

აძრობის ნორმალურ და ტანგენციონალურ ძალებს შორის კავშირი შეიძლება გამოისახოს დამოკიდებულებით:

$$F_{აძ}^n = K_{ტ} F_{აძ}^t \quad (1)$$

სადაც, $F_{აძ}^n$ – აძრობისათვის საჭირო ნორმალური ძალა;

$F_{აძ}^t$ – აძრობისათვის საჭირო ტანგენციონალური ძალა;

$K_{ტ}$ – კოეფიციენტის მნიშვნელობა ყველა შემთხვევაში ერთზე მეტია, რაც განსაზღვრავს პირობას:

$$F_{აძ}^n > F_{აძ}^t \quad (2)$$

ანუ აფსკის აძრობისათვის საჭირო ნორმალური ძალა მეტია ტანგენციონალურ ძალაზე.

პრაქტიკაში შეიძლება გამოყენებული იქნას აძრობის სხვადასხვა მეთოდები. ნორმალური აძრობის მეთოდი საშუალებას იძლევა შედარებით ზუსტად განისაზღვროს ალჰეზური სიმტკიცე. მაგრამ ამ მეთოდის რეალიზაციისათვის საჭიროა გამოსაცდელი ნიმუშების ზუსტი ცენტრირება და თანაბარი დამაბულობის შექმნა ნიმუშის მთელ განიკვეთზე. ამ მეთოდით ალჰეზური სიმტკიცის განსაზღვრა ხდება გარკვეული ზომის ნიმუშებზე. განშრეების მეთოდი შედარებით მარტივია, მაგრამ მისი განხორციელებისას შეინიშნება დიდი შეუსაბამობა აძრობის მუშაობასა და წონასწორობით ალჰეზიის შორის. ეს შეუსაბამობა გამოწვეულია აძრობის მუშაობის ელასტიურ და დრეკად დეფორმაციებზე დანაკარგებით და სხვა მოვლენებით.

დაცურებისა და გახლეჩვის დროს აძრობის ძალა მიმართულია ტანგენციონალურად სხეულების კონტაქტის ფართის მიმართ. განშრეების ამ სახეებს შორის მნიშვნელოვანი განსხვავებაა. გახლეჩვის დროს გარე ძალები მიმართულია სხეულის გაყოფის ზედაპირის ტორცის მიმართულებით.

ალჰეზური ურთიერთქმედება ხორციელდება ზედაპირების უშუალო კონტაქტის შედეგად. კონტაქტის ხასიათის მიხედვით რეზინების ალჰეზია განსხვავდება სითხისა და ნაწილაკების ალჰეზიისაგან.

რეზინების ალჰეზიისას ისეთი ობიექტური მაჩვენებელი, როგორცაა ალჰეზიის ძალა და მუშაობა, ღებულობს სხვა მნიშვნელობას. სხვა სახის ალჰეზური ურთიერთქმედებისაგან განსხვავებით, რეზინების ალჰეზიის შემთხვევაში საჭიროა განსხვავდეს ჭეშმარიტი და წონასწორული ალჰეზია და ალჰეზური სიმტკიცე.

წონასწორული ალჰეზია აღიძვრება ორი სხეულის კონტაქტისას, ხოლო ალჰეზური სიმტკიცე უშუალოდ იზომება აფსკების აძრობისას და წონასწორული ალჰეზიის ტოლი არ არის. წონასწორობითი

ადჭეზია შეიძლება შეფასდეს ძალის ან მუშაობის საშუალებით, რომელთა შორის არსებობს განსაზღვრული თანაფარდობა.

რეზინის ზედაპირების კონტაქტისას აღიძვრება კავშირი, რომელიც განაპირობებს აფსკების დაკავებას სუბსტრატის ზედაპირზე. რაოდენობრივად ეს კავშირი კონტაქტში მყოფი ზედაპირების ერთეულ ფართზე განისაზღვრება ადჭეზიის ძალით, რომელიც იზომება პ, კგ/სმ² ან დინ/სმ². აფსკის ადჭეზიის მუშაობა იხარჯება მყარი სხეულების ფაზათა გაყოფის ახალი საზღვრის წარმოქმნაზე.

ადჭეზიურ მუშაობასა და ძალას შორის კავშირი წონასწორული პროცესის პირობებში, როცა აძრობის ძალა ტოლია ადჭეზიის ძალისა, შეიძლება გამოსახული იქნას შემდეგი სახით:

$$W_s = \int_0^H F_s dH \quad (3)$$

სადაც, W_s და F_s – ადჭეზიის ძალა და მუშაობაა ადჭეზიისა და სუბსტრატის კონტაქტის ერთეულ ფართზე, H – კონტაქტში მყოფ ზედაპირებს შორის ღრეჩა.

კონტაქტში მყოფი სხეულების ზედაპირებს შორის ღრეჩოს გაზრდით ადჭეზიის ძალა მცირდება ნულამდე. ადჭეზიის ძალასა და მუშაობას შორის დამოკიდებულების დასადგენად საჭიროა იმ კანონზომიერების ცოდნა, რომელიც განსაზღვრავს ადჭეზიის ძალების შემცირებას ღრეჩოს H ზრდის შედეგად, აგრეთვე ამ ღრეჩოს ზღვრული მნიშვნელობა, რომლის ზევითაც აფსკსა და ზედაპირს შორის ურთიერთქმედება ქრება.

ამრიგად, აფსკების წონასწორული ადჭეზია რაოდენობრივად განისაზღვრება ან ადჭეზიის ძალით F_s ან ადჭეზიის მუშაობით W_s . მაგრამ ეს სიდიდეები არ ექვემდებარება ექსპერიმენტალურ განსაზღვრას.

ადჭეზიური ურთიერთქმედების სხვა სახესხვაობისათვის შეიძლება უშუალოდ ადჭეზიის ძალისა F_s ან ადჭეზიის მუშაობის W_s განსაზღვრა. ნაწილაკების ურთიერთქმედებისას [1] აძრობის ძალა F_a რიცხობრივად ტოლია ადჭეზიის ძალისა, ოღონდ საწინააღმდეგო ნიშნით.

აფსკების აძრობისას ადჭეზიის გადასალახავად იხარჯება მუშაობის ნაწილი, ხოლო მუშაობის დანარჩენი, საკმაოდ მნიშვნელოვანი ნაწილი, იხარჯება გარეშე პროცესებზე: ასეთი პროცესების რიცხვს მიეკუთვნება აფსკების დეფორმაცია. აფსკის აძრობისას დეფორმაცია გამოწვეულია იმით, რომ აფსკი ერთდროულად არ აეცლება ზედაპირიდან, გარეშე ძალების მოქმედების შედეგად იცვლის თავის ფორმას და დეფორმირდება.

აფსკის დეფორმაციაზე იხარჯება აძრობის ძალის ნაწილი $W_{დეფ}$. აფსკების ადჭეზიისას კონტაქტის ზონაში შეიძლება აღიძვრას ორმაგი ელექტრონული ფენა [2,3] აბსკის აძრობა ამ შემთხვევაში კონდენსატორის სხვადასხვა მუხტით დამუხტული ფირფიტების დაცილების ტოლფასია. აბსკის გარკვეული სიჩქარით აძრობისას შეიძლება წარმოებდეს წინათ კონტაქტში მყოფი ზედაპირების ორმაგი ფენის დამუხტვა. ამ პროცესზე იხარჯება აძრობის მუშაობის ნაწილი $W_ე$, გარდა ამისა აძრობის ძალის ნაწილი შეიძლება დაიხარჯოს სხვადასხვა მექანიკურ პროცესებზე $W_კ$ და გარეშე ფაქტორებზე W_B .

საერთო სახით ადგეზიური სიმტკიცე ტოლია:

$$W_{ად} = W_s + W_{დეფ} + W_ე + W_კ - W_B \quad (4)$$

ანალოგიურად აძრობის ძალა

$$F_{ად} = F_s + F_{დეფ} + F_ე + F_კ - F_B \quad (5)$$

ამ ტოლობიდან ჩანს, რომ მუშაობა და ძალა, რომელიც იხარჯება აფსკების ადჭეზიურ აძრობაზე, ტოლი არ არის წონასწორული ადჭეზიის მახასიათებელი პარამეტრებისა W_s და F_s . უძრავლეს შემთხვევაში ადგილი აქვს პირობას:

$$W_{ად} > W_s \quad \text{ან} \quad F_{ად} > F_s$$

ანუ ადჭეზიური სიმტკიცე მეტია წონასწორულ ადჭეზიაზე. სიდიდე W_B (F_B) შეიძლება ხელს უწყობდეს აფსკის აძრობას, ანუ ამცირებდეს ადჭეზიურ სიმტკიცეს და უკუმოქმედებდეს წონასწორობით ადჭეზიაზე. ამიტომ განტოლებებში (4) და (5) სიდიდეები W_B და F_B შედის უარყოფითი ნიშნით. თუ

$$W_{დეფ} + W_ე + W_კ = W_B$$

მაშინ აძრობის მუშაობა შეესატყვისება ადჭეზიის წონასწორობით მუშაობას ანუ ადჭეზიური სიმტკიცის მნიშვნელობა განსაზღვრავს წონასწორობით ადჭეზიას. ასეთი სიტუაცია პრაქტიკაში იშვიათად გვხვდება.

როცა

$$W_{\text{ღვ}} + W_{\text{გ}} + W_{\text{კ}} < W_{\text{გ}} < W_{\text{ა}}$$

აღჭევიური სიმტკიცე ნაკლები იქნება წონასწორულ აღჭევიაზე, ხოლო პირობისას, როცა

$$W_{\text{ღვ}} + W_{\text{გ}} + W_{\text{კ}} < W_{\text{გ}} \geq W_{\text{ა}}$$

შეიძლება მოხდეს აღჭევიის თვითნებური დარღვევა და აფსკის აძრობა.

ერთი მხრივ აძრობის მუშაობასა და ძალას შორის არსებობს გარკვეული კავშირი, რომელიც დამოკიდებულია არა მარტო კონტაქტში მყოფი აღჭევიისა და სუბსტრატის თვისებებზე, არამედ აფსკის აძრობის პირობებზეც.

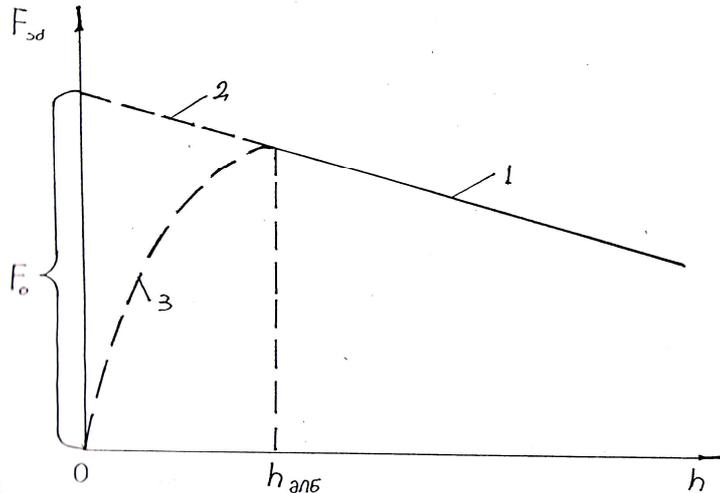
აღჭევიური სიმტკიცის სიდიდე დამოკიდებულია არა მარტო აფსკის აძრობის მეთოდზე, არამედ ამ აძრობის განვითარების პირობებზე და გამოყენებულ აპარატურაზე. ამიტომ ერთი და იგივე აღჭევიისა და სუბსტრატის გამოყენების შემთხვევაშიც აღჭევიური სიმტკიცის მნიშვნელობა შეიძლება სხვადასხვა იყოს. ეს აიხსნება იმით, რომ ყველა სიდიდე, რომელიც შედის 4 და 5 განტოლების მარჯვენა მხარეში, გარდა $W_{\text{ა}}$ და $F_{\text{ა}}$, იცვლება აღჭევიური სიმტკიცის განსაზღვრის მეთოდის მიხედვით. აღჭევიური სიმტკიცის განმსაზღვრელი თითოეული მდგენელის გამორიცხვით ან მნიშვნელოვანი შემცირებით, შეიძლება აღჭევიური სიმტკიცის სიდიდიდან გამოყოფილი იქნას წილი, რომელიც იხარჯება წონასწორული აღჭევიის გადალახვაზე. წონასწორული აღჭევიის მსგავსი განსაზღვრა ცატარებული იქნა [4] სისტემისათვის, რომელშიც აღჭევიის სახით გამოყენებული იყო ბუტადიენსტიროლის თანაპოლიმერის ბაზაზე დამზადებული კაუჩუკი. სუბსტრატის როლს ასრულებდა ფტორირებული ეთილენპროპილენის თანაპოლიმერი (ФЭП), პოლიქლორტრიფტორეთილენი (ПХТФЭ), ნაილონი, და პოლიეთერტერეფტალატი (ПЭТФ). წონასწორული აღჭევიის სიდიდის განსაზღვრა ხდებოდა როგორც ექსპერიმენტალური, ასევე გაანგარიშების მეთოდით.

ქვემოთ მოცემულია ამ გამოთვლების შედეგები:

სუბსტრატის მასალა	ФЭП	ПХТФЭ	ნაილონი	ПЭТФ
წონასწორობითი აღჭევია, მჯ/მ ² :				
ექსპერიმენტით	21.9	74.9	70.8	79.4
განგარიშებით	48.4	62.5	71.4	72.3

მართალია, დამაკმაყოფილებელი დამთხვევა მიღებულია მხოლოდ ერთ შემთხვევაში (ნაილონისათვის), მაგრამ მაინც შეიძლება გაკეთდეს დასკვნა წონასწორული აღჭევიის მიახლოებითი ექსპერიმენტალური შეფასების შესახებ. ასეთი შეფასების შესაძლებლობა გამორიცხულია კოჭევიური აძრობის შემთხვევაში. სუბსტრატი შეიძლება დამუშავდეს ისეთნაირად, რომ ექსპერიმენტალური გზით განსაზღვრული წონასწორული აღჭევია გაიზარდოს და შეადგინოს 850-2420 მჯ/მ². ამ დროს გაანგარიშებით მიღებული აღჭევია შეადგენს მხოლოდ 68.1-72.2 მჯ/მ². ასეთი განსხვავება ექსპერიმენტალურ და თეორიულად გაანგარიშებულ წონასწორულ აღჭევიას შორის აიხსნება იმით, რომ მხედველობაში მიღებული არ იყო აძრობის ტიპი. ფაქტიურად დაკვირვება ხდება კოჭევიურ აძრობაზე. ამიტომ მიზანშეწონილი იყო შედარებულიყო ექსპერიმენტალური მონაცემები კოჭევიის წონასწორულ მუშაობასთან.

წონასწორობითი აღჭევია შეიძლება შეფასდეს ზოგიერთი პირობითი სიდიდით. ეს სიდიდე მიიღება აღჭევიური სიმტკიცის ექსპერიმენტალური გზით განსაზღვრისას. ამ მიზნით განსაზღვრული იყო აძრობის ძალასა და აბსკის სისქეს შორის დამოკიდებულება. ეს დამოკიდებულება მოცემულია ნახ.1. წრფის 1 სახით [4]. კვლევა ჩატარებული იყო ერთსა და იგივე აღჭევიზე პოლივინილპიროლიდზე სხვადასხვა სუბსტრატთან შეფარდებით: ნიკელი, ფოლადი, ქრომი, ირიდიუმი, ვერცხლი, ოქრო, ცინკი, ალუმინი, კადმიუმი და კალა.



ნახ. 1. აძრობის ძალებსა და აფსკის სისქეს შორის დამოკიდებულება

1 – ექსპერიმენტის მონაცემები; 2 – 1 წრფის ექსტრაპოლაციით; 3 – ფაქტიური ექსტრაპოლაციით

აღჭევიური სიმტკიცე, რომელიც მოცემულ შემთხვევაში 5 ტოლობის თანახმად განისაზღვრება აძრობის ძალით, დამოკიდებულია აფსკის სისქეზე.

$$F_{ად} = -ah + F_0 \quad (6)$$

სადაც, a და F_0 – კოეფიციენტებია; h – აფსკის სისქეა.

თუ კოეფიციენტი a განისაზღვრება 1 წრფის დახრის კუთხით, მაშინ კოეფიციენტი F_0 ტოლია მონაკვეთის სიდიდისა, რომელიც მიიღება 2 წრფის მიერ ორდინატის გადაკვეთით, როცა აფსკის სისქე ნულის ტოლია. F_0 სიდიდე მიღებულია აფსკის სიმტკიცის პირობით მასსიათებლად.

საერთოდ აღჭევიური სიმტკიცის განსაზღვრას F_0 სიდიდით აქვს პირობითი ხასიათი. ეს პირობითობა იკვეთება აფსკის ნულოვანი სიჩქარისას F_0 სიდიდის განსაზღვრაში. ფაქტიურად 1 წრფის ექსტრაპოლაცია 2 წრფის საშუალებით არასწორია. აფსკის სისქის შემცირებისას მისი მინიმალური მნიშვნელობიდან 1 წრფე საჭიროა ექსტრაპოლირდეს კოორდინატთა სათავესთან ანუ წრფით 3.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Зимон А.Д. Адгезия пыли и полимеров. Изд-во 2-е. М., «Химия», 1976. 430 с.
2. Дерягин Б.В., Кротова Н.А. Адгезия. Изд-во АН СССР, 1949.
3. Дерягин Б.В., Кротова Н.А., Смигла В.П. Адгезия твердых тел. М., «Наука», 1973, 279 с.
4. Айбиндер С.Б., Пильвинио Р.П. «Механика полимеров», 1972, №1, с. 81-86.

DEFINITION OF ADHESIVE DURABILITY OF SHOE RUBBERS

N.Z.Lomtadze, M.I.Karkashadze, M.M.Shalamberidze

Akaki Tsereteli Kutaisi State University

SUMMARY

In article methods of definition of adhesive durability of shoe rubbers are described, and is proved that the size of adhesive durability depends not only on a method of removal of a film, and also from a condition of development of this removal and the used equipment. On it in case of use same adhesiv and a substratum, value of adhesive durability can be various.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АДГЕЗИОННОЙ ПРОЧНОСТИ ОБУВНЫХ РЕЗИН

Н.З.Ломтадзе, М.И.Каркашадзе, М.М.Шаламберидзе

Кутаисский Государственный Университет им. Акакия Церетели

РЕЗЮМЕ

В статье описаны методы определения адгезионной прочности обувных резин и доказано, что величина адгезионной прочности зависит не только от метода удаления плёнки, а также от условия развития этого удаления и использованной аппаратуры. По этому в случае использования одного и того же адгезива и субстрата, значение адгезионной прочности может быть различным.

**УЛЬТРАДИСПЕРСНЫЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ ПОРОШОК НА ОСНОВЕ ГРАФИТА
ДЛЯ ПОГЛОЩЕНИЯ–ЗАТУХАНИЯ ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫХ ВОЛН**

З.Ш.Окроецваридзе, Т.А.Бацикадзе*, И.Б.Кахниашвили, Л.А.Чхиквадзе, Н.А.Вачеишвили

*Грузинский технический университет***Институт металлургии и материаловедения им. Ф. Тавадзе*

Как известно, в настоящее время для обнаружения воздушных объектов используются электромагнитные волны, конкретно их свойства – отражаться от этих воздушных или морских объектов. Отраженные электромагнитные волны возвращаются к радиолокационной станции, обрабатываются и передаются на электронно-лучевую трубку для отображения, наблюдаемого объекта. Если скорость распространения электромагнитных волн известна, достаточно лишь измерить время, которое потребуется радиосигналу, чтобы достичь цель, и отразившись, вернуться обратно.

Для точного обнаружения места цели, электромагнитные волны излучаются в пространство узким пучком при помощи специальных направленных антенн. Так, например, радиолокационные станции, предназначенные для управления воздушным движением, используют радиоволны длиной от 10 до 50 см. Такие радиолокаторы способны обнаружить самолет на расстоянии до 400 км. В судовых локаторах используют радиоволны длиной всего до 0,8 см.

За последние 10-15 лет в военной промышленности передовых стран нашли широкое применение материалы, которые поглощают электромагнитные волны (т.е. не отражаются от объектов) и тем самым воздушные объекты на электронно-лучевой трубке (мониторе) радарных установок не отображаются.

В США по национальной научной программе «СТЕЛС» уже разработан такой радиопоглощающий материал (РПМ), так называемые «невидимки» - В-22, в России – МИГ-31. Аналогичные работы ведутся во Франции и Англии. Кроме того, вышеуказанные материалы используют также на военных кораблях надводного и подводного плавания. Особенно эффективно поглощающий материал защищает от электромагнитного излучения бытовую и компьютерную технику.

По очень скудным информационным данным можно проанализировать те материалы, которые в настоящее время используются в данной области техники. Это феррошпинели (ферриты) типа $(R^{2+}Fe^{3+}O_4)_8$, где вместо R может частично присутствовать также Ni, Mn и Zn и полимерные материалы дискретными кристаллическими структурами.

Однако, вышеуказанные материалы имеют также некоторые серьезные недостатки, так например: из-за разного узкого диапазона поглощения радиоволн, ферриты разного класса применяются только в комбинированном (многослойном) состоянии, что затрудняет их использование на практике. А полимерные материалы при высоких температурах (а таких высокотемпературных участках на летательных аппаратах достаточно много) теряют свои физико-механические свойства и размягчаются (теряют прочность).

В последнее время большой интерес вызывают физические и прикладные аспекты оптики и электродинамики изолированных ультрадисперсных частиц и их ансамблей, в первую очередь, состояние с коллективной аномально сильной поляризацией, вызывающей специфическое, сильное рассеяние электромагнитных волн и поглощение их энергии.

Предложенный композиционный материал системы «Графит-Никель» представляет собой ультрадисперсный материал и изготавливается гидрометаллургическим методом, т.е. восстановление металлов происходит из жидкой среды с помощью водорода с целью нанесения металлических покрытий (никель, кобальт и т.д.) на металлические (железные, медные и т.д.) и диэлектрические (алмазные, корундовые, графитовые и т.д.) порошки.

Плакирование порошков проводили в автоклаве емкостью 5 л. Установлено, что размер кристаллов плакирующего слоя составляет 800-1200 Å (т.е. структура нанокристаллическая).

В системе дислокационная структура отсутствует, что хорошо согласуется с теоретическими оценками размера дислокационной петли, но концентрация избыточных вакансий составляет $C \geq 10^{-4}$. Удельная поверхность порошка после плакирования составляет 400-2000 $\text{гр}/\text{м}^2$.

В результате микроструктурных исследований установлено, что вследствие равномерной активации поверхности исходных порошков и гетерогенного характера процессов плакирования на их поверхности, вне зависимости от исходных размеров, образуется плакирующий слой, который практически повторяет морфологию исходного порошка, где размеры плакирующего слоя, толщина и состав регулируются условиями процесса восстановления металлов из раствора.

При формировании плакирующего слоя восстановленные металлы в первую очередь сглаживают различного рода изломы, ступени, трещины на поверхности плакируемых частиц. В результате этого, частица после плакирования приобретает более округлую форму. Микрошлиф поперечного разреза композиционного порошка системы «Графит-Никель» и размер толщины плакирующего слоя представлены на рис. 1.

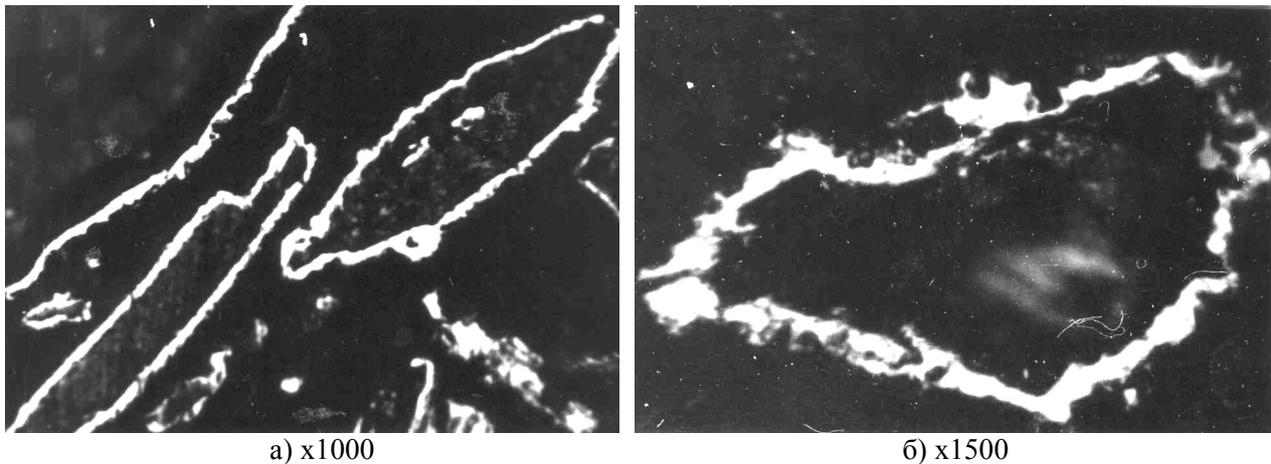


Рис.1. Микроструктурный шлиф плакированных порошков системы «Графит-Никель» и толщина плакирующего слоя.

Растровые электронномикроскопические исследования поверхности плакирующих слоев в разных увеличениях показали, что слой состоит из сферических мелкодисперсных составляющих (рис.2), а электронномикроскопическим исследованием на просвет установлено, что плакированный слой имеет нанокристаллическое строение с размерами кристаллов: 80-120 нм.

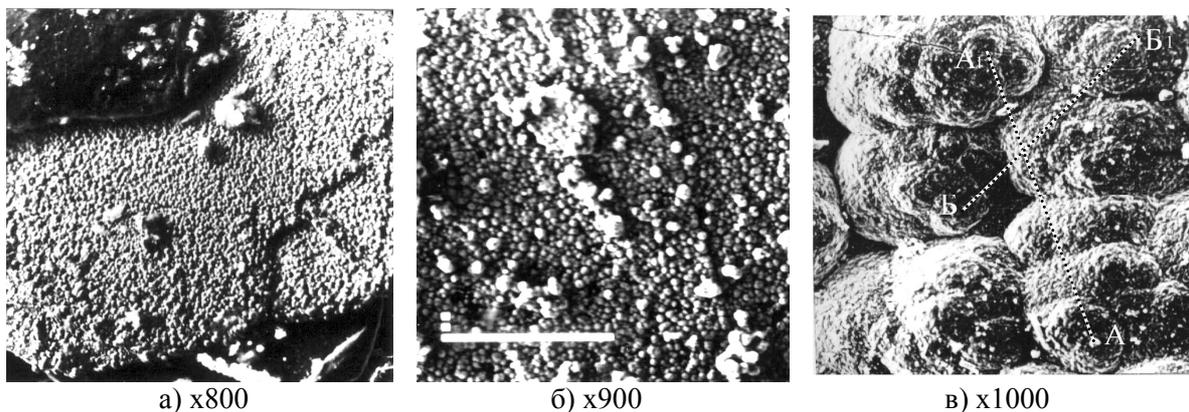


Рис.2. Растровые электронномикроскопические снимки поверхности плакирующего слоя.

На рис.2 в, приведены растровые электронномикроскопические снимки поверхности плакирующего слоя при больших увеличениях, где видно, что поверхность имеет микрошероховатость. Здесь линия А-А₁ показывает, что на этом месте наблюдаются самые высокие точки плакирующего слоя, а линия Б-Б₁ – это впадины и дно плакирующего слоя.

Электронномикроскопическому исследованию на просвет подвергали также и кристалл графита.

На кристаллах графита наиболее характерны формы $\{0001\}$, $\{1013\}$, $\{1011\}$ и $\{1123\}$. Хорошо образованные кристаллы встречаются очень редко и их облик обычно пластинчатый. Здесь наблюдаются двойники двух типов: такие, у которых двойниковая плоскость проходит по острой дипирамиде второго рода и такие, у которых индивиды повернуты на 30° (рис.3б).

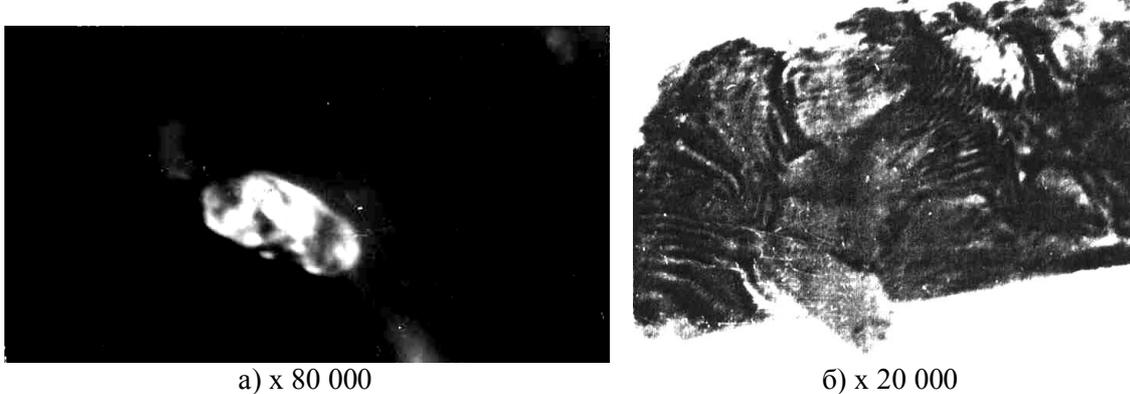


Рис.3. Электронномикроскопический снимок на просвет плакирующего слоя кристалла графита.

Такая нанокристаллическая структура плакирующего слоя на частицах графита будет способствовать резкому усилению поверхностных диффузионных процессов при более низких температурах, которая сопровождается кинетическим эффектом повышения концентрации вакансий до значения $C \geq 10^{-4}$ соответствующим предплавивным.

Как показало растровое электронномикроскопическое исследование морфологии поверхности плакирующего слоя, он имеет микрорельеф (шероховатость) (см. рис.2в), где видно, что частицы восстановленного металла имеют в основном глобулярную форму, однако во время процесса плакирования достройка таких слоев идет не одновременно по всей поверхности графита и в результате получают выступы (высокие участки поверхности) и впадины (недостроенные участки). Схема таких участков представлена на рис.4.

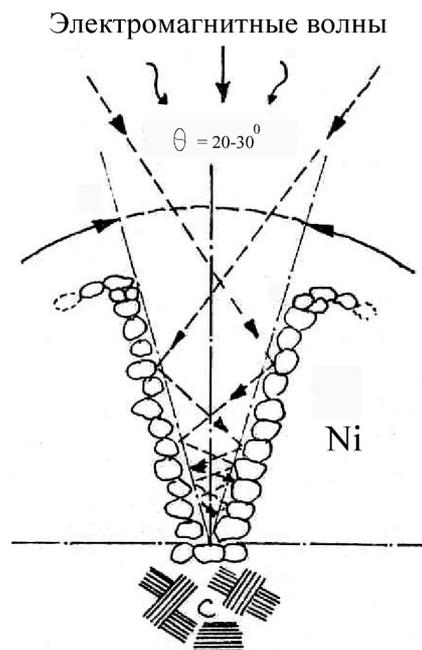


Рис.4. Схема поперечного сечения строения плакирующего слоя и гашение электромагнитных волн

Поглощение электромагнитных волн исследовали по методике представленной в работе 1. Результаты этих исследований представлены на рис.5.

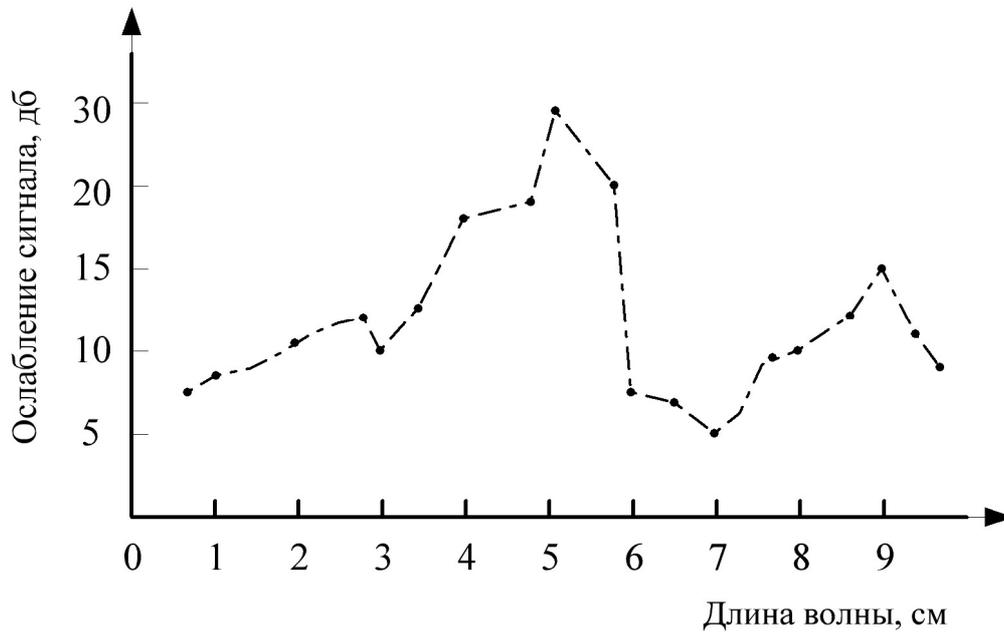


Рис.5. Ослабление сигнала радиопоглощающих материалов системы «С-Ni» в сантиметровом диапазоне.

При первом контакте электромагнитного поля с поверхности слоев плакирующего материала, там где наблюдается микрорельеф, происходит частичное гашение электромагнитных волн (см. Рис.4.).

Проходя такие участки, электромагнитные волны постепенно затухают и их энергия преобразуется в тепловую энергию, за счет наведения рассеянных слабых токов магнитогистерезисных или высокочастотных диэлектрических потерь. Та часть радиоволн, которая все таки проходит слой плакированного материала, гасится на графите из-за разной дезориентации плоскостей двойникования, которая приблизительно составляет 30° .

Выводы

1. При плакировании графитовых зерен никелем гидromеталлургическим методом, плакированный слой получается нанокристаллическим, где наблюдается избыток концентрации вакансий ($C \geq 10^{-4}$), что соответствует предплавивильному состоянию металла;
2. Затухание электромагнитных волн в сантиметровом диапазоне происходит по шероховатой поверхности плакирующего слоя, а окончательное поглощение электромагнитных волн идет на плоскостях скольжения графита, которые друг с другом дезориентированы на 30° ;
3. В этом направлении исследования продолжаютя. Конкретно будет исследовано влияние поверхностной концентрации вакансий и структурных дефектов на поглощение электромагнитных волн.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Шнейдерман Я. А. Новые радиопоглощающие материалы. Радиоэлектроника, М, 1977, №1, с.101-124.

ელექტრომაგნიტური ტალღების მშთანთქმელი, გრაფიტის ფუძეზე შექმნილი ულტრადისპერსული კომპოზიციური ფხვნილი

ზურაბ ოქროსცვარიძე, თამაზ ბაციკაძე*, იზოლა კახნიაშვილი, ლევან ჩხიკვაძე, ნოდარ ვაჩეიშვილი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

**ფერდინანდ თავაძის მეტალურგიისა და მასალათმცოდნეობის ინსტიტუტი*

რეზიუმე

სამუშაოში განხილულია ნიკელით პლაკირებული გრაფიტის ფხვნილის ელექტრომაგნიტური ტალღების შთანთქმის პროცესი. გრაფიტის ფხვნილის პლაკირება ხდებოდა ჰიდრომეტალურგიული მეთოდით. ელექტრონომიკროსკოპული მეთოდით განჭოლვისას დადგენილი იქნა, რომ ნიკელით პლაკირებულ ფენას გააჩნია ნანოკრისტალური აგებულება, მასში კრისტალების ზომა 800 – 1200 Å ფარგლებშია. პლაკირებული ფენის ნანოკრისტალური სტრუქტურა იწვევს ვაკანსიების კონცენტრაციის ზრდას ლითონის დნობამდე არსებული ვაკანსიების კონცენტრაციამდე, რომელიც $C \geq 10^{-4}$ შეესაბამება. კვლევის აღნიშნული მეთოდის საფუძველზე აგებული იქნა პლაკირებული ფენის განივი ჭრილის სქემა, რომლის მიხედვითაც ხდება ელექტრომაგნიტური ტალღების ნაწილობრივი ჩაქრობა. აღნიშნულ ეფექტში მონაწილეობენ პლაკირებული ფენის სტრუქტურული დეფექტები – ვაკანსიები. ელექტრომაგნიტური ტალღების საბოლოო შთანთქმა სანტიმეტრულ დიაპაზონში, ერთმანეთის მიმართ 30° დეზორიენტირებული გრაფიტის ფენაზე ხდება.

ULTRADISPERSE COMPOSITE POWDER ON GRAPHITE BASIS FOR ABSORPTION OF ELECTROMAGNETIC WAVES

Zurab Oqrosvaridze, Tamaz Bacikadze*, Izolda Kakhniashvili, Levan Chkhikvadze,
Nodar Vacheishvili

Georgian Technical University

**Ferdinand Tavadze Institute of Metallurgy and Material Science*

SUMMARY

The work describes process of adsorption of electromagnetic waves by nickel plated carbon powder. Nickel plating of carbon powder has been realized by hydrometallurgical method. Nanocrystal structure with crystal size in 800 - 1200Å range of nickel plated layer has been determined by (transmission) electron microscopy on transparency. Nanocrystal structure of plated layer causes increase of concentration of vacancies up to concentration of vacancies - $C \geq 10^{-4}$ before the melting of metal. Scheme of crosscut of plated layer has been drawn based on research. According this scheme partial absorption of electromagnetic waves is realized. Structural defects – vacancies are involved in these effects. Final absorption of electromagnetic waves in centimeter range takes place on 30° glided planes of disoriented graphite powder.

АДСОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ВУЛКАНИЧЕСКИХ ШЛАКОВ МЕСТОРОЖДЕНИИ ГРУЗИИ

Т.К.Квернадзе, Н.А.Осипова, И.А. Каралашвили, Н.А.Кларджейшвили, М.Н.Бурджанадзе,
С.Л.Уротадзе, В.Г.Цицишвили

*Институт физической и органической химии им. П.Г. Меликишвили
Тбилисского государственного университета им. Иване Джавахишвили*

В газо-адсорбционной хроматографии в основном используются адсорбенты, изготовленные на основе синтетических материалов [1]. Основными адсорбентами являются активированные угли, силикагель, окись алюминия, синтетические цеолиты (молекулярные сита), пористые стекла, различные соли, пористые полимеры и т.д.. Ведутся исследования для изготовления селективных и универсальных адсорбентов на основе синтетических и природных материалов.

Вулканические шлаки применяются для очистки природных вод [2], в качестве наполнителя для материалов строительного назначения [3], очистки технологических стоков [4], и т.д. В данной работе были исследованы вулканические шлаки месторождения Сатха – образцы 1 и Юмритеге – образец 2 (Грузия, Самцхе-Джавахети), а также продукты, изготовленные с помощью щелочно-кислотной обработки этих шлаков (обр.1, 2), с целью выявления возможности их использования в качестве адсорбентов в газовой хроматографии.

В качестве исходного сырья для изготовления адсорбентов были выбраны вулканические шлаки, месторождения Грузии, неисчерпаемыми запасами которых располагает республика. Шлаки – пористые, пузырчатые горные породы вулканического происхождения. Вулканические шлаки месторождения Сатха по внешнему виду – черного и красновато-серого цвета. Минералогический анализ показывает, что главная масса шлака представлена почти черным, сильно пористым вулканическим стеклом, в котором различаются скопления микролитов андезита. Методом спектроскопии были определены примесные и следовые количества металлов в шлаке (в г/т): Ti – 1500.00; V – 0.58; Mn – 170; Co – 12.00; Ni – 54.00; Cr – 3.00; Cu – 84.00; Zn – 60.00; Mo – 4.00; Pb – 2.00.

Вулканические шлаки Юмритеге состоят из сильно пористого, почти черного, вулканического стекла с редкими выделениями микролитов и следовые количества металлов в шлаках (в г/т): Ti - 2600; V- 0.42; Cr – 3.00; Mn – 170.00; Co-9.00; Ni – 24.00; Cu – 30.00; Zn-16.00; Mo -1.00; Pb – 4.00. Шлаки Юмритеге по составу соответствуют андезитам. Результаты химического анализа исследуемых шлаков приведены в таблице 1.

Таблица 1. Химический состав адсорбентов в %(вес)

Образец	Влага и потер. при прокал.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	P ₂ O ₅	CaO	MgO	K ₂ O+Na ₂ O
N I	3.90	61.00	15.98	2.60	0.65	0.92	6.20	3.30	6.20
N Ia	3.70	94.60	0.17	0.12	-	-	0.40	0.14	0.53
N II	4.90	56.96	15.67	2.67	0.84	0.69	6.70	4.18	6.74
N IIa	2.80	96.50	0.10	-	-	-	след.	след.	0.30

Как видно из таблицы, они относятся к алюмосиликатным системам с определенным содержанием щелочных и щелочно-земельных металлов.

Методика получения адсорбента заключается в следующем: измельченную до порошкообразного состояния горную породу суспензируем в 20% -ом водном растворе едкого натрия из расчета 10мл раствора NaOH на 1г вулканического шлака. Полученная суспензия перемешивается, выдерживается в течении 6 часов при температуре кипения воды. Полученный продукт отстаивается в течении 15 – 16 часов и раствор отделяется от твердой фазы путем декантации.

Полученный раствор обогащен силикатными компонентами, не содержит практически окислов R₂O₃, но значительно защелочен. К раствору приливается 18%-ая соляная кислота в соотношении 1:1. В результате действия соляной кислоты образуется белый рыхлый осадок, который отделяют от раствора и промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции. Полученный осадок

высушивается при температуре 313K и прокаливается при температуре 973-1473 K до образования однородной массы. Полученная белая масса, состоящая в основном из двуокиси кремния с незначительной примесью Al_2O_3 и Fe_2O_3 , затем измельчается и отбирается фракция необходимого зёрнения для использования в качестве адсорбента. Полученный продукт представляет собой аморфное, коллоидальное вещество похожее на опал, состоящее в основном из двуокиси кремния. Водный раствор гидроокиси натрия, разбавленный до концентрации ниже 8%, не вызывает выделения в раствор силикатного компонента.

Концентрация едкого натрия выше 20% не допустимо, так как переизбыток щелочи в раб-очем растворе приводит к изменению структуры адсорбента.

Длительность указанной выше обработки вулканического шлака менее 1 часа не обеспечивает перевода кремниевого компонента в растворимое состояние. При продлении процес-са свыше 7 часов повышается защелоченность и происходит структурные преобразования вулканического шлака, его деалюминирование и загрязнение жидкой фазы, а следовательно, и целевого продукта алюминием.

Температура выдерживания исходного вулканического шлака в щелочном растворе ниже температуры кипения воды, практически исключает процесс деструкции вулканического шлака. Концентрация соляной кислоты при обработке полученного раствора ниже 10% не приводит к осаждению продукта, а выше 18% - избыточная кислотность вызывает растворение осадка. Температура сушки ниже 293 K (комнатной) не обеспечивает высушивания, повышение температуры сушки выше 323 K вызывает комкование адсорбента. Температура спекания адсорбента ниже 673 K не приводит к гомогенизации массы и повышению его механической прочности. Температура прокалики выше 1273 K приводит к спеканию пор адсорбента и потере им характерных свойств. Образцы, прокаленные при температуре 973 K, могут быть использованы в качестве адсорбентов.

С целью испытания образцов в качестве адсорбентов при комнатной температуре была подвергнута хроматографированию модельная смесь низкокипящих углеводородов $C_1 - C_4$. Из испитанных нами образцов выделяется образец IIa, на котором наблюдается полное разделение смеси $C_1 - C_4$ (рис.1).

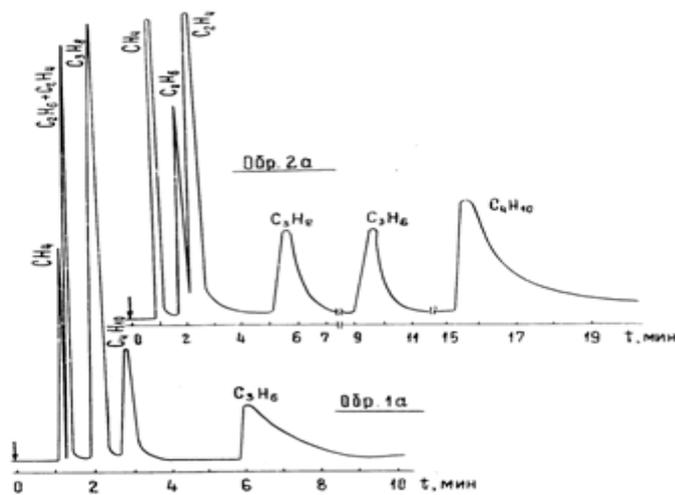


Рис. 1. Хроматограмма смеси углеводородов $C_1 - C_4$.

На образце Ia имело место полное разделение смеси $C_1 - C_4$, за исключением $C_2H_6 - C_2H_4$, при комнатной температуре. В случае различных катионообменных форм цеолитов эта смесь разделяется при температуре нагрева хроматографической колонки 375K и выше, а на микропористом силикагеле при температуре 333 K и выше разделяется смесь углеводородных газов $C_1 - C_3$. Модифицированный силикагель позволяет произвести хроматографическое разделение этой смеси при комнатной температуре на колонке длиной от 2 до 4 метров [5], а в нашем случае длина

колонки составляет всего 1.5 метров. На образцах Ia и IIa при температуре колонки 413К можно добиться полного разделения сме-си ароматических $C_6 - C_9$ насыщенных $C_5 - C_{10}$ углеводородов, а на исходном вулканическом шлаке эта смесь не разделяема (рис. 2,3).

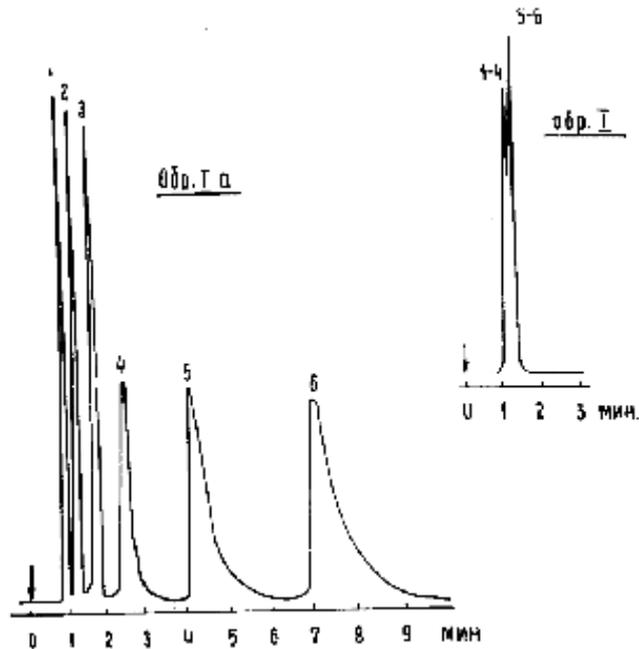


Рис. 2. Хроматограмма смеси углеводородов
1.Пентан; 2. Гексан; 3. Гептан; 4. Октан; 5. Нонан; 6. Декан

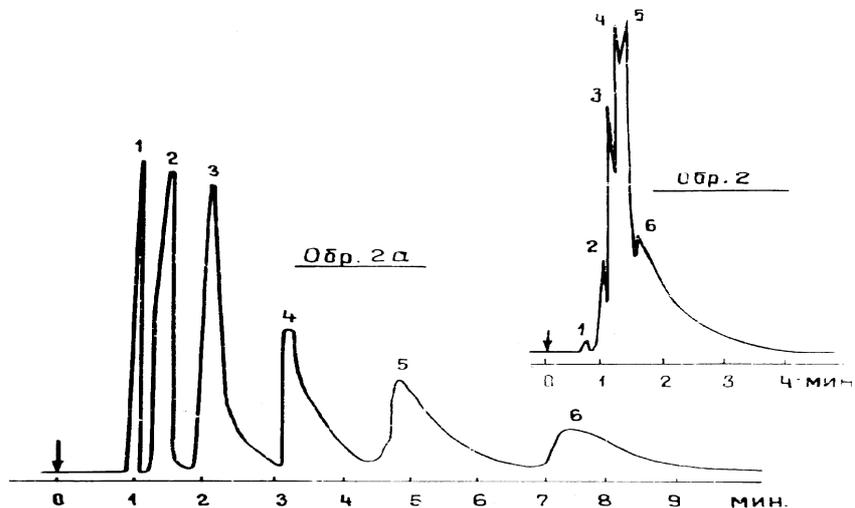


Рис. 3. Хроматограмма смеси углеводородов
1.Пентан; 2. Бензол; 3. Толуол; 4. Этилбензол; 5. Кумол; 6. Псевдокумол

Полученные адсорбенты (обр. 1а, 2а) не проявляют каталитической активности, кроме того, обладают повышенной разделительной способностью по сравнению используемыми адсорбентами (аэросилогелями) различной модификации. При разделении бинарных смесей из предельных $C_5 - C_{10}$ и из ароматических $C_6 - C_9$ углеводородов коэффициенты (K_p) на синтезированных нами адсорбентах на 40% выше, чем на аэросилогелях. Из аэросила – 175 получают путем переработки аэросилогель – адсорбент для газовой хроматографии. Полученный адсорбент можно с успехом

использовать в качестве насадок хроматографических колонок для контроля загрязнения углеводородными газами маслореоновых смесей используемых в холодильной технике.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Джеффри П., Киппинг П. Анализ газов методом газовой хроматографии. М., Мир.Б 1976, 256ст.
2. Е.В. Сошников. Фильтровальные сооружения для очистки природных вод. Учебное пособие. Хабаровск, 2009.
3. Галеев Р.Р. Применение тонкодисперсных шлаков для производства поливинилхлоридных материалов. Строительные материалы, 2007, №7, с.82-83
4. А.П. Зосин, Т.И.Приймак, Л.Б.Кошкина, В.А.Маслобоев. Адсорбенты на основе магнезиально-железистых шлаков цветной металлургии для очистки технологических стоков от катионов цветных металлов. Вестник МГТУ, т.11, №3, 2008, ст. 502-505
5. Кисилев А.В., Яшин Я.И. Газо-адсорбционная хроматография. М.,: Наука, 1967, 255ст.

საქართველოს ადგილმდებარეობის ვულკანური წარმოშობის წიღების საფუძველზე მომზადებული ადსორბენტები

თამარ კვერნაძე, ნანა ოსიპოვა, ირმა ყარალაშვილი, ნაზიბროლა კლარჯეიშვილი, მანანა ბურჯანაძე, სპარტაკ უროტაძე, ვლადიმერ ციციშვილი
 ივანე ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის
 პეტრე მელიქიშვილის ფიზიკური და ორგანული ქიმიის ინსტიტუტი

რეზიუმე

საქართველოს ადგილმდებარეობის ვულკანური წარმოშობის წიღების საფუძველზე, შემუშავებულია ადსორბენტის მიღების მეთოდიკა; ჩატარებული კვლევების შედეგად შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ მიღებული ადსორბენტი შესაძლებელია გამოყენებულ იქნეს როგორც ქრომატოგრაფიული სვეტების საცმი, ფრეონის ზეთების (გამოიყენება სამაცივრო ტექნიკაში) დაბინძურების ხარისხის საკონტროლოდ. მიღებული ადსორბენტის სიიაფე განპირობებულია მისი ძირითადი კომპონენტის, მინერალ-ური ნედლეულის – ვულკანური წარმოშობის წიღით, რომლის უღვევი მარაგებია საქართველოში.

ADSORBENTS PREPARED ON THE BASIS OF VOLCANIC SLAGS OF GEORGIAN ORIGIN

Tamar Kvernadze, Nana Osipova, Irma Karalashvili, Nazibrola Klarjeishvili, Manana Burdjanadze, Spartak Urotadze, Vladimer Tsitsishvili

*Petre Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry of
 Ivane Javakhishvili Tbilisi State University*

SUMMARY

On the basis of the volcanic slags of Georgian origin, methods of preparation of the adsorbents have been developed; as a result of the investigation, it can be supposed that the obtained adsorbents might be used as chromatographic column packing material for controlling of the degree of contamination of Freon oils (used in refrigerating equipments). Inexpensiveness of obtained adsorbents is caused by low price of their main component, mineral material – volcanic slag, inexhaustible supplies of which are in Georgia.

УСОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ МЕТОДА ФОРМОВАНИЯ ДЕТАЛЕЙ ОДЕЖДЫ ИЗ ПОЛИЭФИР-ИЗОЦИАНАТНЫХ КОМПОЗИТОВ

М.В. ДАТУАШВИЛИ

Кутаисский государственный университет А. Церетели. merabidat@mail.ru

Улучшение качества швейных изделий, обновление их ассортимента обеспечиваются как путем внедрения новых моделей и совершенствования конструкции изделий, использования современной техники и технологии их изготовления, так и путем применения для них новых материалов.

Новые по структуре и свойствам материалы создаются благодаря применению современных видов химических волокон и нитей, высококачественных кристалей и отделочных химических материалов [1].

С точки зрения использования химических материалов в процессе изготовления швейных изделия большой интерес представляет эластичный полиуретановый поропласт – пенополиуретан.

Полиуретановый поропласт износостойчив, хорошо сохраняет форму, стоек к действию моющих средств и растворителей, отличается высокой сопротивляемостью к окислению, обладает высоковоздухопроницаемостью. Поропласт физиологически безвреден. В настоящее время полиуретановый поропласт применяется для изготовления прокладочных материалов для мужских и женских пальто, плащей, курток, перчаточных изделий, плечевых накладок, бюстгальтеров, головных уборов и др [2].

Сущность придания формы изделию из полиуретанового поропласта заключается в том что предварительно приготовленную полиэфир-изоцианатную композицию заливают в специальные ограничительные формующие приспособление (прессформы), в которых происходит вспенивание и образование полиуретанового поропласта. Изделие или детали изделия изготавливаются за четверть часа [2].

Целью настоящей работы являлась исследование процессов смещения композиции в открытом сосуде с помощью быстроходной мешалки; заливки смеси в форму и теплообработки. Исследование проводилось на формованных изделиях куполообразной формы в виде чашки бюстгальтера. Качество полученных изделий оценивалось органолептически: по эластичности, характеру поверхности, характеру структуры пор в пенематериале.

Активную смесь, состоящую из катализатора эмульгаторов (полиэтиленоксид, сульфаты жирных кислот), воды и парафинового масла (для формирования пор), готовили в отдельном сосуде при тщательном перемешивании компонентов. Затем перемешивали полиэфир с активаторной смесью в течение 3 минуты; добавляли расчетное количество диизоцианата и перемешивали в течение 12-15 сек. Далее содержимое сосуда быстро и равномерно заливали в формы.

В качестве смазки для формы использовали машинное масло, солидол, вазелиновое масло, восковая паркетная мастика.

Количество полиуретановой смеси для заполнения прессформы зависит от объема формы и задаваемой плотности пенематериала.

После заливки смеси форму закрывали фторопластовой крышкой, имеющей отверстие для выхода образующихся газов. Термообработка формы проводили в сушильном шкафу.

Результаты проведенных исследований представлены на графиках (рис.1, 2, 3).

Как показывает результаты исследования температура внутренних слоев может достигать больших значений особенно при уменьшении объемного веса поропласта (рис.1).

Температура внутренних слоев поропласта зависит от содержания толуилендиизоцианата в композиции. Максимальная температура развивается при стехиометрическом содержании диизоцианата (коэффициент пены – 100). При больших или меньших значениях этой величины температура уменьшается (рис.2)

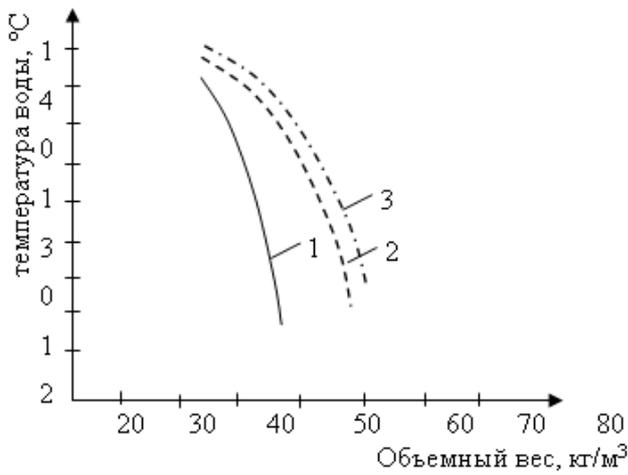


Рис.1. График зависимости температуры в сердцевине блока полиуретанового поропласта от объемного веса при различных коэффициента пены: 1- 90; 2- 105; 3- 100.

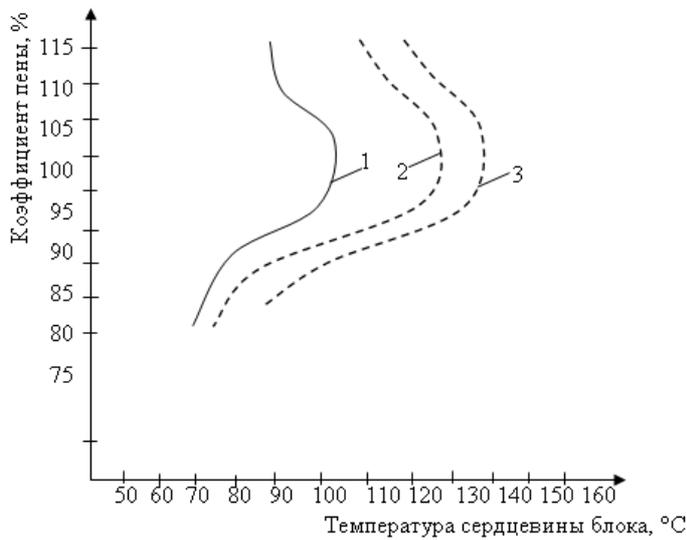


Рис.2. График зависимости температуры во внутренних слоях поропласта от высоты пены с объемным весом: 1 - 50 кг/м³; 2 - 35 кг/м³; 3 - 28 кг/м³.

Температура внутренних слоев поропласта зависит также от высоты пены. С уменьшением высоты пены температура внутренних слоев заметно снижается (рис.3).

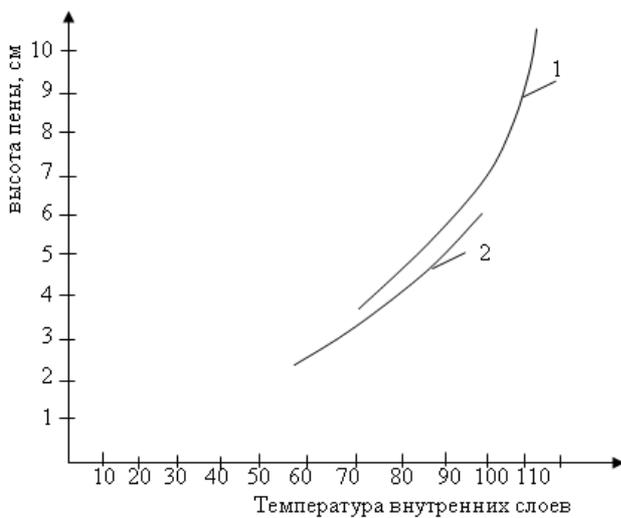


Рис.3. График зависимости температуры в сердцевине блока полиуретанового поропласта от коэффициента пены при объемном весе: 1 - 28 кг/м³; 2 - 35 кг/м³.

При получении тонкостенных изделий для нормального протекания физико-химических процессов, а следовательно, и получения формованных изделия хорошего качества количество подводимого тепла должно увеличивается пропорционально уменьшению толщины стенки изделия.

В результате обработки данных исследований установлены следующие технологические особенности формования полиуретанового изделия куполообразной формы:

- поверхностные раковины и отдельные затвердевшие участки являются результатом реакции между изоцианатом и смазывающим веществом; в качестве смазывающих веществ предпочтительно применять восковую паркетную мастику;
- неоднородное расположение и неодинаковая величина пор, а также небольшие трещины связаны с неравномерной заливки полиэфир-изоцианитной смеси в форму;
- воздушные пузырьки, раковины и разрывы в изделиях являются результатом попадания воздуха в полиэфир-изоцианатную композиции в форму;
- предварительное отверждение лучше осуществить при температуре формы до 90°C в течении 8÷10 мин; окончательное отверждение при температуре 80 °C в течение 40÷50 мин.

Учитывая перечисленных особенностей процесса формования были изготовлены опытные образцы формовочных изделия. Так как, органолептически метод анализа качественных показателей дал положительный результат, можно сделать следующий вывод: выше изложенные рекомендации успешно можно использовать не только в швейной промышленности, но и в различных отраслях народного хозяйства.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Бузов Б.А., Модестова Т.А., Алименкова Н.Д. материаловедение швейного производства. – М.: Легпромбытиздат, 1986, 424 с.
2. Датуашвили М.В.. Разработка рационального пакета одежды специального назначения. Кутаиси: 2009, 164 с.
3. Любартович С.А., Морозов Ю.Л., Третьяков О.Б. Реакционное формование полиуретанов. – М.: Химия. 1990, 288 с.

თანსაცმლის დეტალთა ფორმირების მეთოდების სრულყოფა პოლიეთერ-იზოციანატური კომპოზიტებისაგან

მერაბ დათუაშვილი

ქუთაისის ა. წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

სტატიაში განხილულია სამკერვალო ნაწარმის დეტალთა ფორმირების პროცესები პოლიეთერ-იზოციანატური კომპოზიტებისაგან. საცდელი ნიმუშების ორგანოლექტიკური დაკვირვების საფუძველზე დადგინდა, რომ ფორმირებული დეტალების ზედაპირების დაზიანება იზოციანატსა და ყალიბის ზედაპირის საპოხ საშუალებას შორის მიმდინარე რეაქციით, ხოლო ფორებისა და ჰაერის ბუშტუკების არაერთგვაროვნება შეზავებული მასის ყალიბში ჩასხმის პროცესებითაა განპირობებული. ექსპერიმენტალურ მონაცემებზე დაყრდნობით დადგინდა იქნა პოლიეთერ-იზოციანატური კომპოზიტებისგან ფორმირებული დეტალების გამყარების ტემპერატურული რეჟიმები.

IMPROVEMENT MOLDING METHOD OF CLOTHES POLYESTER -IZOCIANATNYH COMPOSITES

Merab Datuasvili

Kutaisi State University A. Tsereteli

SUMMARY

Of the article discussed the creation of parts of sewing product of polyether-izocianatnyh composites molding method. The result of organoleptic evaluation of manufactured prototypes set that: surface damage of molded parts are the result of the reaction between izocianatom and lubricants substance; heterogeneity and air bubbles due process fill manufactured mixture in form. Based on data from the experiment set temperature curing molded parts made of polyester-izocianatnyh composites.

ПРИМЕНЕНИЕ ЗЕРНИСТЫХ ФИЛЬТРУЮЩИХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ ФИЛЬТРОВАНИЯ СТОЧНЫХ ВОД МЕЛЬНИЦ

В.А.Квантидзе

Государственный университет А. Церетели

Сточные воды зерноперерабатывающих предприятий содержат плавающие нерастворимые частицы, не удаляемые в процессе отстаивания. Для удаления таких частиц может быть использовано фильтрование через насыпную загрузку.

Осветление воды фильтрованием служит для удаления взвешенных частиц, которые вследствие своей малой гидравлической крупности не могут быть выделены в аппаратах гравитационного осаждения (отстойниках). Поэтому для достижения высокой степени очистки воды от взвешенных частиц процесс фильтрования обязателен. Он включается в технологическую схему очистки сточных вод непосредственно после отстаивания. Сточная вода, прошедшая фильтрование, может сбрасываться в канализационную сеть, либо направляться на сооружения биологической очистки.

В связи с большим разнообразием качественного и количественного состава производственных сточных вод и широким ассортиментом выпускаемых промышленностью фильтрующих материалов в каждом конкретном случае необходимо подобрать фильтрующий материал, дающий наилучшие результаты. Наиболее доступными и дешевыми в настоящее время являются зернистые фильтрующие материалы (строительный шлак, керамзит, песок и т.д.), многие из которых являются естественными минералами, либо отходами производства.

Извлечение взвешенных частиц из сточной воды и закрепление их на зернах фильтрующей загрузки происходит под действием сил прилипания. Осадок, образующийся в загрузке фильтрующего материала из задержанных частиц, имеет весьма непрочную структуру. Под влиянием гидродинамических сил, возникающих при движении воды, эта структура разрушается и некоторая часть ранее прилипших частиц отрывается от зерен загрузки в виде мелких хлопьев и проносится в последующие ниже расположенные слои загрузки, где вновь задерживается.

Эффект осветления воды каждым элементарным слоем загрузки следует рассматривать как суммарный результат двух противоположных процессов: процесса задержания взвешенных частиц на зернах слоя под действием сил прилипания и процесса отрыва прилипших частиц и обратного поступления их в воду под влиянием гидродинамических сил потока. Осветление воды будет происходить до тех пор, пока интенсивность прилипания частиц превышает интенсивность их отрыва. По мере накопления осадка в слоях загрузки интенсивность отрыва частиц увеличивается. Поэтому, на практике желательно применять материал, хорошо адгезирующий загрязнения и имеющий высокую грязеёмкость.

При выполнении проектного расчета рекомендуемого нами фильтровального аппарата с зернистой загрузкой для применения на мукомольных заводах, определяющими параметрами является продолжительность защитного действия, зависящая от толщины слоя и влияющая на эффективность осветления и площадь фильтра. С этой целью изучалась кинетика процесса фильтрования сточных вод, образующихся в результате мокрой обработки зерна перед переработкой на Кутаисском комбинате хлебопродуктов.

Вследствие малого расхода воды и интенсивной обработки поверхности зерна при мокром шелушении, содержание взвешенных веществ в сточной воде достигает 8000-9000 мг/л. Такая вода вначале очищалась путем гравитационного осветления в лабораторном тонкослойном отстойнике, а затем подвергалась фильтрованию на установке с насыпной фильтрующей загрузкой.

Экспериментальными исследованиями показана целесообразность осуществления процессов осаждения взвешенных веществ перед фильтрацией в течение 25...30 минут, при котором удается избавиться от 60...80% наиболее крупных примесей. Дальнейшее увеличение продолжительности отстаивания практически не влияет на увеличение эффективности.

Лабораторная установка (рис.1) для выявления закономерностей фильтрования представляла собой вертикально расположенную стеклянную трубу высотой 2500 мм и диаметром 100 мм, имеющую в нижней части дренажное днище и патрубок отвода очищенной воды, а в верхней части

– крышку с патрубками подачи сточной воды и сжатого воздуха (для осуществления процесса напорной фильтрации).

Исследование процесса фильтрования через насыпную загрузку выполняли на загрузках из дробленного керамзита и строительного шлака. Показатели основных свойств этих фильтрующих материалов приведены в таблице 1.

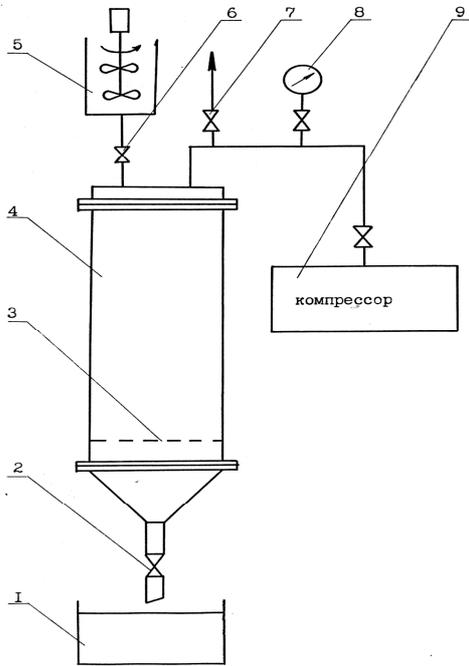


Рис.1. Схема экспериментальной установки для исследования процесса фильтрования

Таблица 1. Характеристика фильтрующих материалов

Фильтрующий материал	Плотность, кг/м ³	Пористость, %	Объемная масса, кг/м ³
Строительный шлак	2400 ... 2700	40...56	722... 741
Дробленный керамзит	1600... 1900	43... 49	619... 657

Наиболее приемлемые размеры гранул этих материалов (рис. 2) и высоты слоя загрузки определяли экспериментально.

№	фильтрующий материал	Крупность частиц (мм)	Доля частиц в составе материала (%)	
			График	Процент
1	Дробленый керамзит	0,5–1,0		12,5%
		1,0–1,5		21,0%
		1,5–2,5		31,0%
		2,5–3,0		22,5%
		3,0–4,0		13,0%
2	Строительный шлак	0,5–1,0		11,0%
		1,0–1,5		21,5%
		1,5–2,5		33,0%
		2,5–3,0		22,0%
		3,0–4,0		12,5%

Рис. 2. Соотношение частиц различной крупности в составе насыпной загрузки

На основании результатов экспериментальных данных был построен график зависимости эффекта осветления от высоты фильтрующей загрузки (рис.3). Исходя из полученных данных пришли к выводу, что лучшим по эффективности очистки является строительный шлак с соотношением доли частиц различной крупности. Установлено, что наилучшей высотой загрузки указанного материала является 1м. Меньшая высота загрузки снижает эффект очистки, а её

превышение ведет к увеличению продолжительности цикла фильтрования в связи со сравнительно быстрой забиваемостью фильтрующей загрузки и необходимостью её регенерации.

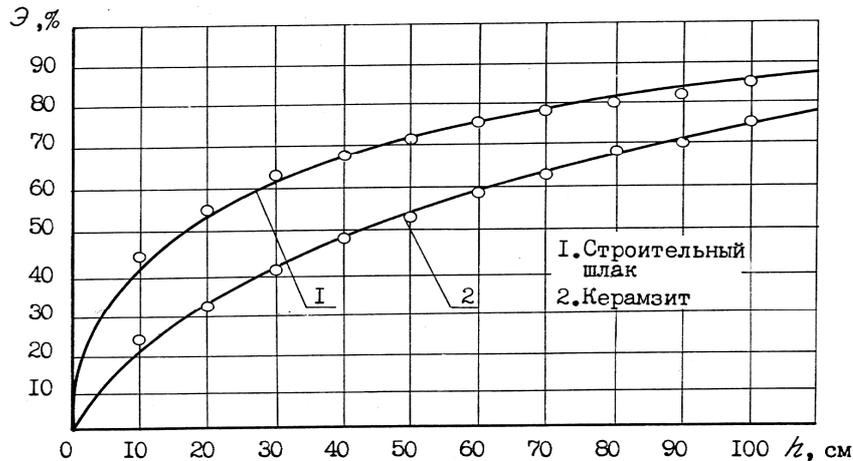


Рис.3 Изменение эффективности осветления сточной воды при фильтровании от высоты слоя загрузки (t=25°C).

Таким образом, очистка, включающая отстаивание производственных сточных вод и дальнейшее фильтрование через насыпную загрузку (строительный шлак), обеспечивает достаточно высокий эффект осветления 95-97%, удовлетворяющий условиям сброса отработанной воды в канализационную сеть.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Аюкаев Р.И., Мельцар В.З. Производство и применение фильтрующих материалов для очистки воды. Л.: Стройиздат, 1985 - 120 с.
2. Николадзе Г.И., Минц Д.М., Кастальский А.А. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения. Учеб. пособие по спец. "Водоснабжение и канализация" для вузов. 2-е изд. перераб. и доп.- М.: Высшая школа, 1984. 368 с.
3. Жужиков В.А. Фильтрование.-М.: Химия, 1980.-382 с.
4. Орловский З.А. Очистка сточных вод за рубежом.-М.: Стройиздат, 1994.-192 с.
5. Журба М.Г. Очистка воды на зернистых фильтрах.-Львов: Вища школа, 1979.-140 с.

წიგნიერების ჩამდინარე წყლების ფილტრაციის პროცესების კვლევა მარცვლოვანი ფილტრაცი მასალების გამოყენებით

ვახტანგ კვანტიძე
აკაკი წერეთლის სახელობის უნივერსიტეტი
რეზიუმე

ექსპერიმენტული გამოკვლევებით დადგენილია, რომ მარცვლოვანი ფილტრაცი მასალების გამოყენებისას ხორბლის გადამამუშავებელი საწარმოების ჩამდინარე წყლების გაწმენდის დროს ყველაზე ეფექტურ და ეკონომიურ შედეგს იძლევა დაქუცმაცებული კერამზიტი და საამშენებლო წიდა. ნაჩვენებია საამშენებლო წიდის უპირატესობა ჩატვირთვის სიმაღლით 1 მეტრი და გრანულების ზომით 0,5-დან 4,0 მმ-მდე, რომელიც უზრუნველყოფს გაწმენდის ეფექტურობას 95-97%-ით, რაც აკმაყოფილებს გაწმენდილი წყლის საკანალიზაციო ქსელში ჩაშვების პირობებს.

INCREASING THE PROCESSES OF FILTRATION OF THE MILL PLANT EFFLUENTS USING GRANY FILTER-PASSING MATERIALS

Vakhtang Kvantidze
Akaki Tsereteli State Universitu

SUMMARY

It is confirmed by experimental researches, that while using grany, filter-passing materials during the treatment of the mill plant effluents-the most effective and economical results are given by the crushed keramzite and constructions slag. The advantage of the construction slag is shown by the loading level-1 metre and by the size of granules 0.5...4/0 mm, that provides the effectiveness of treatment with 95...97% and makes conditions for the treated water to be launched into the sewers.

СТРУКТУРНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЙ ИСКУССТВЕННОГО МЕХА В ПРОЦЕССЕ ОБРАЗОВАНИЯ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Н.А.Долидзе

Кутаисский государственный университет им. А. Церетели.

Сварка термопластичных материалов основана на их переводе в вязкотекучее состояние. При переходе полимера в вязкотекучее состояние может наблюдаться некоторое разложение (термодеструкция), а также существенное изменение формы молекул и их относительного расположения, т.е. ориентация [1]. Охлаждение материала после сварки сопровождается перекристаллизацией. Все это приводит к изменению свойств участков материала, находящегося в зоне шва, и самого шва, к снижению прочностных, деформационных и других свойств этих участков. В процессе ультразвуковой сварки полимерных материалов происходят сложные физико-химические превращения, которые вызывают частичную деструкцию исходного материала и снижение прочности сварного соединения [2].

Одним из основных требований при ультразвуковой сварке искусственного меха является сохранение структуры исходного материала. Поскольку ультразвуковая сварка затрагивает не только надмолекулярные образования, ответственные за многие свойства полимера, но и сами макромолекулы, важно знать, происходит ли структурное изменение в искусственном мехе в результате воздействия ультразвука. В связи с тем, что при действии ультразвука прочность сварного шва искусственного меха значительно снижается по сравнению с исходным материалом, необходима информация о его термическом поведении, определяющимся интервалом температуры и дающая возможность оценивать степень частичной деструкции искусственного меха. Исследование термического поведения искусственного меха (ворс -полиакрилонитрильное волокно) в процессе ультразвуковой сварки провели с использованием методов дифференциально-термического (ДАТ) и термогравиметрического (ТГА) анализа (3). Применение этих методов позволили исследовать физические и фазовые переходы и изменение свойств полимерных систем в процессах структурирования и деструкции. Изменение температуры исследуемого образца вызывает физические переходы или химические реакции, сопровождающиеся изменением энтальпии. В общем случае фазовые переходы и процессы структурирования сопровождается эндотермическими, а окислительные процессы и процессы деструкции – экзотермическими эффектами. Исходя из этого, по кривым ДТА и ТГА можно судить о структурном превращении полимера, как в процессе структурирования, так и в процессе деструкции.

Исследование структурных изменений искусственного меха в процессе УЗ сварки методами дифференциально-термического и термогравиметрического анализа проводились на исходном материале (искусственный мех), на сварном шве искусственного меха и на полиакрилонитрильном волокне. Результаты исследования показаны в табл. 1, графически иллюстрируются на рис. 1, 2 и 3.

Таблица 1. Результаты термического анализа сварного шва искусственного меха методом ДТА и ТГА.

Вид материала	Эндотермический пик			Экзотермический (I) пик			Экзотермический (II) пик		
	T _{Н₂} , °C	T _{ЭКСТ₂} , °C	T _{К₂} , °C	T _{Н₂} , °C	T _{ЭКСТ₂} , °C	T _{К₂} , °C	T _{Н₂} , °C	T _{ЭКСТ₂} , °C	T _{К₂} , °C
Полиакрилонитрильное волокно (ПАН)	250	255	265	265	310	330	440	475	560
Искусственный мех	-	-	-	230	240	250	250	300	375
Сварной шов искусственного меха	240	255	260	265	310	370	395	420	480

На рис.1. представлены кривые ДТА (А) и ТГА (В) полиакрилонитрильного волокна. Данные ДТА показывают, что ПАН термически стабилен до температуры 250°C. Первый температурный переход начинается на температуре 250°C и эндотермический пик находится в области температур

250°-265°C. Второй пик носит экзотермический характер, начинается на 265°C и заканчивается на температуре 330°C. Третий экзотермический пик находится в области температур 440°-560°C. По данным ТГА на температуре 265°C начинается резкая потеря массы, которая заканчивается на температуре 330°C и составляет 14%. На участке третьего экзотермического пика. Потеря массы составляет 16%. При дальнейшем нагревании образца, потеря массы идет с меньшей скоростью.

На рис. 2 представлены кривые ДТА (А) и ТГА (В) искусственного меха. По данным ДТА искусственный мех сохраняет термическую стабильность до температуры 230°C. При дальнейшем нагревании образцов до температуры 250°C, появляется экзотермический пик. Второй экзотермический пик начинается при 250°C и заканчивается при 375°C. По данным ТГА потеря массы образцов начинается при температуре 250°C и в интервале 230°-250°C и составляет 12%. Второму экзотермическому пику соответствует убыль массы на 13%. При дальнейшем нагревании образцов потеря массы происходит незначительно.

На рисунке 3 представлены кривые ДТА (А) и ТГА (В) сварного шва искусственного меха. Первый температурный переход начинается на температуре 240°C с появлением эндотермического пика на 240°-260°C. Можно предполагать, что в этой области происходит частичное структурирование искусственного меха. При дальнейшем нагревании образца до температуры 265°C появляется экзотермический пик в интервале 265°-310°C.

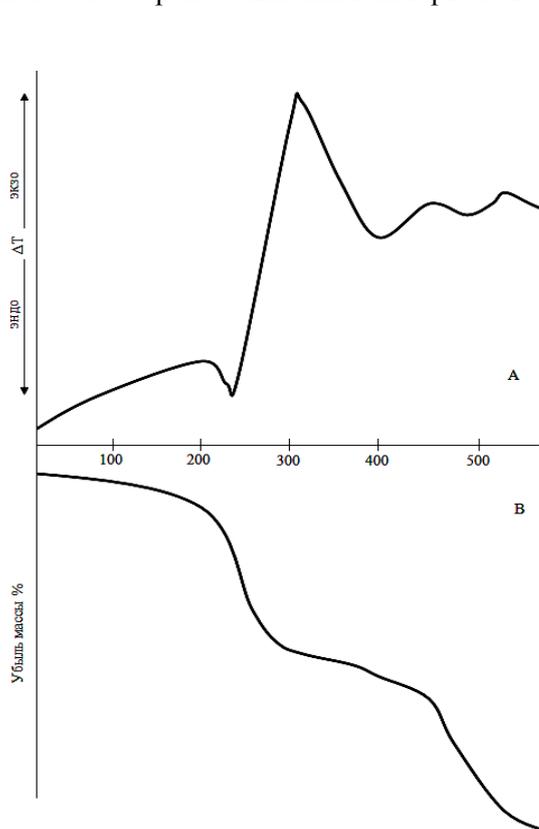


Рис. 1. Термограммы нагревания полиакрилового волокна

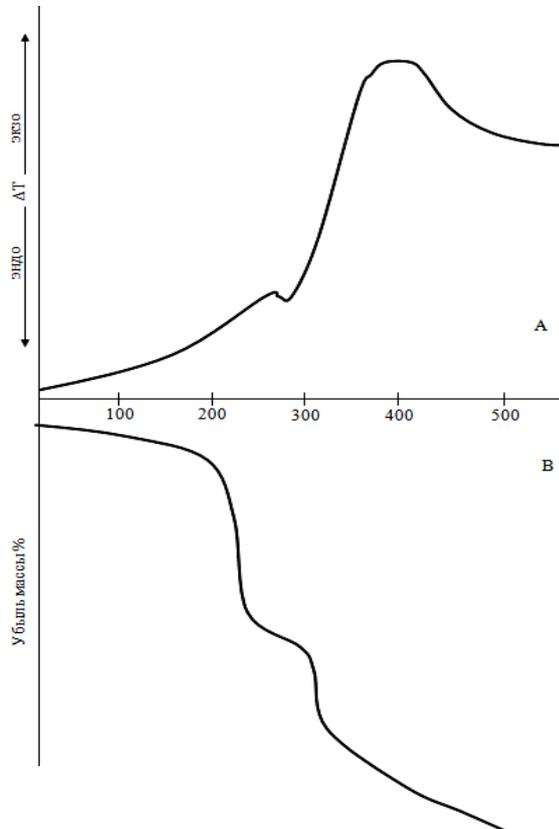


Рис. 2. Термограммы нагревания искусственного меха

ДТА (А) и ТГА (В)

Второй экзотермический пик начинается при температуре 395°C и заканчивается на температуре 480°C. По данным ТГА первая резкая потеря массы составляет 15%, а вторая 20%. При дальнейшем нагревании образцов убыль массы продолжается с меньшей скоростью.

По данным исследований дифференциально-термического и термогравиметрического анализа можно сделать вывод, что определяющим термического поведения сварного шва искусственного меха является свойство ворса – полиакрилонитрильного волокна. Как сварной шов, так и полиакрилонитрильное волокно характеризуется одним эндотермическим и двумя экзотермическими пиками. Однако резкая потеря массы в сварном шве искусственного меха

начинается при 260°C, т.е. на 10°C раньше и составляет 35%, что показывает наличие деструкции в искусственном мехе в результате действия ультразвука.

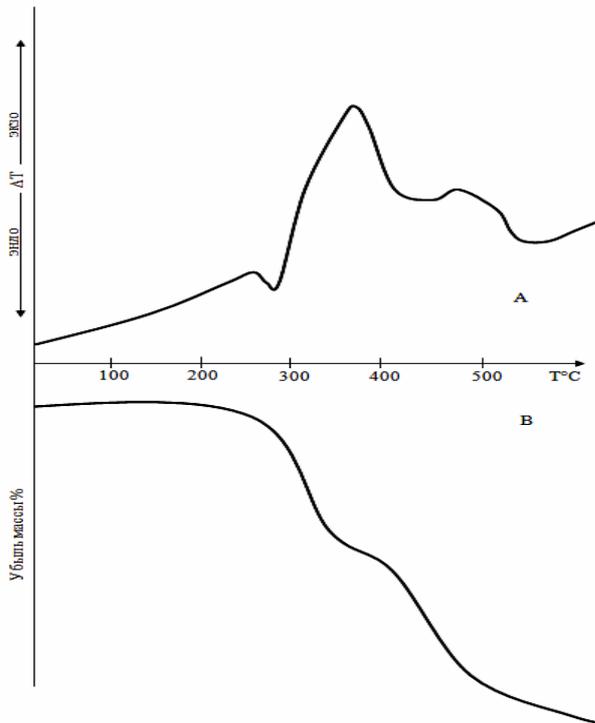


Рис. 3. Термограммы нагревания сварного шва искусственного меха

**ლიტერატურა – REFERENCES –
ЛИТЕРАТУРА**

1. *Зайцев К.И., Масюк Л.Н.* Сварка и склеивание пластмасс. М.: Машиностроение, 1998, 223 с.
2. *Грасси Н., Скотт Дж.* Деструкция и стабилизация полимеров, М.: Мир, 1988. с.239.
3. *Уентланд У.* Термические методы анализа. М.: Мир, 1998. 526 с.
4. *Кокеткин П.П., Прошутинская З.В.* Исследование механизма образования сварных соединений волокнистых материалов. Сборник научных трудов ЦНИИШП.М. 1991

ხელოვნური ბეწვის სტრუქტურის გარდაქმნა ულტრაბგერითი შედუღებითი ნაკერის წარმოქმნის პროცესში

ნ.დოლიძე

აკაკი წერეთლის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
რეზიუმე

სამუშაოში განხილულია ხელოვნური ბეწვის ფიზიკური-ქიმიური გარდაქმნის საკითხები ულტრაბგერითი შედუღებითი ნაკერის წარმოქმნის პროცესში. ხელოვნური ბეწვის სტრუქტურის ცვლილება ულტრაბგერითი შედუღების დროს დიფერენციალურ-თერმული და თერმოგრაფიკული ანალიზის მეთოდებით განსორციელდა საწყის მასალაზე (ხელოვნური ბეწვი), ხელოვნური ბეწვის შედუღებით ნაკერზე და პოლიაკრილონიტრილის ბოჭკოზე. ჩატარებული გამოკვლევების შედეგად შეიძლება გვაკეთოს დასკვნა, რომ ხელოვნური ბეწვის შედუღებითი ნაკერის თერმული მოქმედების განმსაზღვრელს წარმოადგენს მისი ხაოს თვისებები (პოლიაკრილონიტრილის ბოჭკო). როგორც შედუღებითი ნაკერი, ისე პოლიაკრილონიტრილის ბოჭკო ხასიათდება ერთი ეგზოთერმული პიკით. მასის მკვეთრი კლება ხელოვნური ბეწვის შედუღებით ნაკერში იწყება 260°C და შეადგენს 35%-ს, რაც მიუთითებს ხელოვნურ ბეწვში ულტრაბგერის მოქმედებით გამოწვეულ დესტრუქციის პროცესის არსებობაზე.

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF ARTIFICIAL FUR IN THE COURSE OF FORMATION OF WELDED CONNECTIONS

N.Dolidze

Akaki Tsereteli State University

SUMMARY

In work questions of physical and chemical transformations of artificial fur in the course of formation of welded connections at ultrasonic welding are considered. Research of structural changes of artificial fur in process Ouse weldings by methods of the differentialno-thermal and thermogravimetric analysis were spent on an initial material (artificial fur), on a welded seam of artificial fur and on полиакрилонитрильном a fibre. According to the differentialno-thermal and thermogravimetric analysis it is possible to draw a conclusion that thermal behavior of a welded seam of artificial fur property of pile polyakrylonytryl fibres is defining. As a welded seam, and polyakrylonytryl a fibre one ekzotermik peaks. Sharp loss of weight in a welded seam of artificial fur begins at 260°C, and makes 35 % that shows presence destrucqion artificial fur as a result of ultrasound action.

ВЛИЯНИЕ ЛАТЕНТНОГО ОТВЕРДИТЕЛЯ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БУТАДИЕН-СТИРОЛЬНЫХ КАУЧУКОВ

М.М.Шаламберидзе, Н.З.Ломтадзе, М.Г.Грдзелидзе
Кутайский Государственный Университет им. Акакия Церетели

В обувной промышленности среди материалов низа обуви особое место занимают бутадиен-стирольные (БС) каучуки. Они широко применяются в обувной промышленности для литья под давлением. БС каучуки сочетают в себе эластические свойства бутадиеновых групп и пластические свойства стирольных групп, прочность которых обусловлена наличием жёстких полистирольных блоков [1-3].

Недостатками БС каучуков при эксплуатации является низкая когезионная прочность материалов и низкие показатели сопротивления к истиранию. Можно сказать, что это происходит из-за наличия гибких бутадиеновых групп (около 70%).

Использование латентных отвердителей в качестве структурирующих агентов в бутадиен-стирольных полимерных системах и исследование их физико-механических свойств является актуальной проблемой для обувной промышленности.

Латентный отвердитель ЛО-2 представляет собой структурирующий агент олигомерного типа с молекулярной массой 275 (соединение, проявляющее свою активность при температуре 120-160⁰С).

В ходе эксперимента использовали БС каучуки следующих марок: СКС-30 АРК и СКС-30 АРКМ-15. Они представляют собой нерегулярно чередующиеся звенья бутадиена и стирола. Молекулы полимера содержит мономерные звенья бутадиена и стирола беспорядочно расположенные в цепи. Бутадиеновые звенья связаны между собой трансконфигурацией 1,4 (75-80% от общего их количества), так и в положении 1,2 (около 20-25 %). Выше указанные БС каучуки содержит 70% бутадиена и 30% связанного стирола с молекулярной массой 3,5·10⁵. Химическая активность БС каучуков определяется содержанием и типом двойных связей в бутадиеновых звеньях.

При исследовании основным технологическим параметром была температура литья, от которой зависела активность ЛО-2. Литье БС каучуков производили в температурном интервале 140-160⁰С, что немаловажно для латентных отвердителей. Из отлитого материала для испытания вырезали образцы размером 130x40x4 мм. Прочностные свойства БС каучуков с ЛО-2 определяли на динамометре по общепринятой методике [4-7].

На рис. 1 приведены результаты исследования влияния латентного отвердителя ЛО-2 на физико-механические свойства БС каучуков. Как видно, из приведенных данных, ЛО-2 оказывает существенное влияние на свойства полимеров. Зависимость предела прочности при растяжении (а) и относительного удлинения при разрыве (б) непосредственно связано с количественным соотношением полимеров и отвердителя.

Как видно из рис. 1 (а) прочность БС каучуков без отвердителя не превышает 2,5-4 МПа. После введения ЛО-2 в полимерную систему прочность материалов резко возрастает. Для каучуков СКС-30 АРК и СКС-30 АРКМ-15 прочность возрастает от 2,5-4,0 Па до 8,8 - 9,2 МПа (кривые 1 и 2, прочность увеличивается на 6,5 МПа). Это связано с протеканием процесса структурирования (с образованием поперечных химических сшивок) гибких бутадиеновых групп. Оптимальное количественное соотношение БС каучуков и ЛО-2, как видно из рис. 1(б), достигается при содержании 3-5 мас.ч. отвердителя на 100 мас.ч. полимера (относительное удлинение полимеров разных марок составляет 650-550%). С последующим увеличением количества отвердителя прочность материалов увеличивается, но при этом ухудшаются деформационные свойства. Наблюдаются также резкое повышение твёрдости материалов, что оказывает отрицательное влияние на эксплуатационные свойства готовой продукции.

Остаточное удлинение БС каучуков, как видно из рис. 1(в) колеблется в пределах 20-40%. что характерно для вышеуказанных материалов без отвердителя. Таким образом содержание 3-5 мас.ч. ЛО-2 на 100 мас.ч. полимера существенного влияния на остаточную деформацию БС каучуков не оказывает.

Если сравнить зависимости сопротивления истиранию и предел прочности при растяжении от количественного состава ЛО-2, можно сказать, что характер изменения этих свойств аналогичен, а оптимальные значения соответствуют определённым интервалам. На рис. 2 приведена зависимость сопротивления истиранию материалов от количественного соотношения отвердителя. Из приведенных данных видно, что с увеличением количества отвердителя увеличивается сопротивление БС каучуков к истиранию, оптимальное значение достигается при 3-5 мас.ч. на 100 мас.ч. полимера.

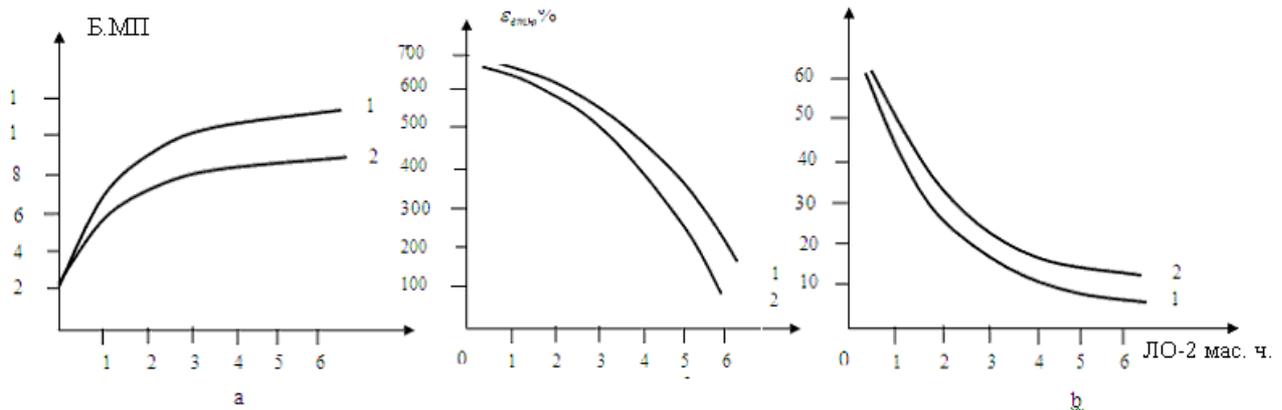


Рис.1. Зависимость прочности (а) относительного (б) и остаточного (в) удлинения от количественного содержания ЛО-2: 1. СКС-30 АРК; 2. СКС-30 АРКМ-15

Для каучуков СКС-30 АРК и СКС-30 АРКМ-15 сопротивление истиранию увеличивается от 3 до 9,7 кДж/мм² (рис.2 . кривые 1 и 2, сопротивление к истиранию материалов увеличивается на 5,5 -6,7 кДж/мм²). С последующим увеличением количественного соотношения отвердителя ЛО-2 в БС каучуках заметного увеличения сопротивления к истиранию материалов не наблюдается, но при этом резко ухудшаются деформационные свойства материалов, они становятся хрупкими, ломкими и непригодными для дальнейшего использования. Из вышеуказанного следует, что оптимальное соотношение ЛО-2 и БС каучуков непосредственно связано с износостойкостью подошвенных материалов.

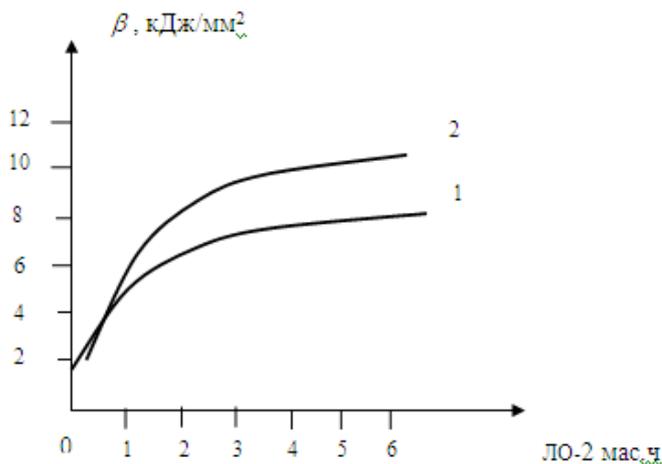


Рис.2. Зависимость сопротивления к истиранию от количественного содержания ЛО-2:
1. СКС-30 АРК; 2.СКС-30 АРКМ-15

Точность методов исследования определяли путём вычисления коэффициента корреляции, значения которого колеблются в пределах 0,92-0,95.

Вышеуказанные полимеры с латентными отвердителями обладают более высокими прочностными и деформационными свойствами по сравнению с полимерами, используемыми при серной вулканизации (прочность материалов при серной вулканизации не превышает 2,5 -3,1 МПа, относительное удлинение не превышает 350%).

Можно сказать, что с применением ЛО-2 в полимерных системах образуется более гибкая пространственная сетка, так как ЛО-2 является структурирующим агентом олигомерного типа, что хорошо видно из деформационных свойств полимеров. Сопротивление к истиранию полимеров с ЛО-2 значительно больше (8,4-12,2 кДж/мм²) чем у полимеров, применяемых при серной вулканизации (2,2 - 2,3 кДж/мм²). Кроме выше указанных недостатков надо отметить, что при серной вулканизации в полимерную систему требуются вводить ускорители вулканизации, замедлители подвулканизации и другие агенты, что создает большие трудности в производстве синтетических материалов для низа обуви.

Таким образом, исследования показали, что количественное соотношение ЛО-2 и БС каучуков существенно влияет на физико-механические свойства материалов для низа обуви, оптимальные значения которых достигается при 3-5 мас.ч. отвердителя на 100 мас.ч. полимера. При этом прочностные свойства материалов существенно улучшаются. В вышеуказанном интервале достигается также максимальное сопротивление материалов к истиранию. С последующим увеличением количества

отвердителя в полимерной системе незначительно увеличивается прочность материала и сопротивление к истиранию, но при этом резко ухудшаются их деформационные и эксплуатационные свойства.

Использование латентных отвердителей в БС каучуках в качестве структурирующего агента является весьма важным и перспективным направлением в области применения полимерных материалов для низа обуви.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Шаламберидзе М.М., Полухина Л.М. Патент № 2189768. Полимерная композиция для низа обуви. А 43 В 13/04, С 08 L 9/06. Бюл. № 27 от 27. 09. 2002.
2. Махлис Ф.А., Федюкин Д.А. Технические и технологические свойства резин. М.: Химия, 1985, 235с.
3. Догадкин Б.А., Донцов А.А., Шершнев В.А. Химия эластомеров. М.: Химия, 1981, 373 с.
4. Шаламберидзе М.М., Копадзе З.В., Ломтадзе Н.З. Оптимизация полимерной композиции для низа ортопедической обуви больных сахарным диабетом. Georgian Engineering News. №3, Тбилиси 2008, с. 188-190.
5. Шаламберидзе М.М., Копадзе З.В., Ломтадзе Н.З. Влияние латентного отвердителя на реологические свойства бутадиен-стирольных каучуков. Известия национальной академии наук Грузии. Серия Химическая. Том 34, №3. Тбилиси. 2008, с. 365-367.
6. Шаламберидзе М., Ломтадзе Н., Грдзелидзе М. Влияние латентного отвердителя на реологические свойства обувных бутадиен-стирольных каучуков. Известия национальной академии наук Грузии. Серия Химическая. Тбилиси. 2008, т. 34. № 4, с. 490-492.
7. Гайдадин А.Н., Петрюк И.П., Малышева Ж.Н., Каблов В.Ф. Особенности поведения эластомеров при высокотемпературном воздействии. // Каучук и резина. 2002, № 4, с. 2-3.

ლატენტური გამამყარებლების გავლენა ბუტადიენ-სტიროლის კაუჩუკების ფიზიკურ-მექანიკურ თვისებებზე

მერაბ შალამბერიძე, ნატალია ლომთაძე, მაია გრძელიძე
ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელობის სახელმწიფო უნივერსიტეტი

რეზიუმე

სტატიაში წარმოდგენილია ლატენტური გამამყარებლების გავლენის შედეგები ბუტადიენ-სტიროლის კაუჩუკების: SKS-30, APK, APKM-15 ფიზიკურ-მექანიკურ თვისებებზე. ექსპერიმენტული გზით დადგენილია, რომ არსებითად ლატენტური გამამყარებელი ЛО-2 გავლენას ახდენს კაუჩუკების ფიზიკურ-მექანიკურ თვისებებზე, რომელთა ოპტიმალური მაჩვენებელი მდებარეობს პოლიმერის 100 მას.ნაწ.-ში 3-5 მას.ნაწ. გამამყარებელი.

INFLUENCE LATENT CURED ON PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES BUTADIEN-STIROL RUBBERS

Merab Shalamberidze, Natalia Lomtadze, Maia Grdzelidze
Akaki Tsereteli State University

SUMMARY

In article results of influence latent curing agent on the physical-mechanical properties butadien-stirol rubbers SKS-30, APK and APKM-15 are presented. It is Experimentally proved that latent hardener ЛО-2 essentially influences on physical-mechanical property of the rubbers which is the optimum value of 5.3 parts by weight hardener per 100 parts by weight polymer.

ВОПРОСЫ ВЫБОРА РАБОЧЕГО ШАГА В ПРОЦЕССАХ ИЗМЕРЕНИЯ С ОПТИМАЛЬНЫМИ АЛГОРИТМАМИ ДЛЯ ДИСКРЕТНЫХ СИСТЕМ СБОРА И КОНТРОЛЯ ПОЛЕТНОЙ И НАЗЕМНОЙ ИНФОРМАЦИИ

Э.Т.Газарханов

*AZ-1045, Азербайджан, г. Баку, Бина, 25-й км., Национальная Академия Авиации
mail@naa.edu.az*

Рассмотрены вопросы выбора рабочего шага в процессах измерения с оптимальными алгоритмами для дискретных систем сбора и контроля, функционирующих как в условиях без воздействий помех, так и в условиях помех.

Ключевые слова: системы сбора и контроля, полетные и наземные параметры, дрейф характеристики, источники информации, оптимальные алгоритмы, рабочий шаг процесса измерения, помехи

Введение.

Современные интегрированные системы сбора, регистрации, контроля, экспресс-анализа полетных и наземных параметров разработанные в Национальной Академии Авиации Азербайджана являются по существу дискретными системами [1]. Для подобных систем задача выбора рабочего шага для процессов измерения, в условиях помех является одной из основных задач, от решения которой зависит как быстродействие, так и точность получения информации. Известны оптимальные системы [2-3], в которых при реализации алгоритмов выполняемых процессов, регулирующее воздействие получают последовательно во времени приращениями $+g$ и $-g$ (g - величина пробного шага) в рабочей точке $x=x_n$. На каждом n -м шаге фиксируют значения показателя качества $y_n^+ = y(x_n + g)$ и $y_n^- = y(x_n - g)$. Затем вычисляют величину разности $\Delta y_n = y_n^+ - y_n^-$, которую используют для формирования управляющего сигнала для изменения точки x_n . Формирование управляющего сигнала u_{n+1} для процессов сбора информации производится по результатам одного или k шагов измерения приращения значения показателя качества в рабочей точке $x=x_n$. Управляющее воздействие формируется по закону:

$$u_{n+1}=F[\Delta y_{n1}, \Delta y_{n2}, \dots, \Delta y_{nk}], \quad (1)$$

где F - оператор принятия решения, обеспечивающий выполнение условия.

В [4] предложены методы синтеза оптимальных систем, основанные на последовательном анализе А.Вальда. Считается, что алгоритмы оптимизации на основе последовательных процедур принятия решений являются одним из перспективных направлений синтеза помехоустойчивых дискретных систем. Методы последовательного анализа позволяют решать задачи выбора оптимального числа пробных шагов, необходимых для принятия управляющего решения.

Для подобных дискретных систем разработаны также алгоритмы, совмещающие пробные и рабочие операции. Подобные шаговые системы отличаются определением экстремума, применением методов повышения помехоустойчивости и уменьшения влияния инерционности объекта управления и контроля за счет совмещения пробных и рабочих операций таким образом, что управляющее воздействие u_n на рабочем шаге одновременно является источником информации о текущем значении градиента характеристики. Принятие решения происходит по данным анализа измерений $\Delta y_{n1}, \Delta y_{n2}, \dots, \Delta y_{nk}$ после совершения n -го рабочего шага.

Однако, известные вышеперечисленные алгоритмы с пробными шагами применимы при малой инерционности объектов управления и контроля, вследствие чего не позволяют получать реакции объекта на возмущающие пробные воздействия и не учитывают наличия дрейфа в характеристиках источников информации.

Формулировка задачи.

Для выбора рабочего шага процессов измерения в дискретных системах контроля в условиях помех, определим требования к процедуре выбора величины рабочего шага. При наличии возмущений выбор величины пробного шага g будет влиять на скорость работы оптимального алгоритма. За время одного цикла поиска оптимальное значение x^* успевает сместиться на некоторую величину, которая зависит от числа шагов поиска n в цикле. Это смещение должно быть скомпенсировано рабочим шагом a , величину которого можно приблизительно оценить как:

$$a > 2|C_x|E_n\tau + \tau_a|C_x|, \quad (2)$$

где E_n - среднее число шагов в цикле, которое может быть определено либо по соответствующим формулам для каждой конкретной процедуры, лежащей в основе оптимального алгоритма, либо по результатам экспериментов с моделью системы контроля; τ_a - время, требуемое для принятия решения и выполнения рабочего шага. Значение C_x в (2) определяется параметрами текущей ситуации.

Процедура выбора величины рабочего шага поиска должна производиться таким образом, чтобы, с одной стороны, обеспечивать максимально возможную скорость движения к экстремуму из произвольной точки, с другой стороны, в окрестности экстремального значения величина рабочего шага должна уменьшаться для понижения уровня возмущений, вносимых процессом поиска. Алгоритм с настройкой рабочего шага должен быть устойчив к возможному дрейфу экстремального значения. Очевидно, что трудно построить алгоритм, удовлетворяющий этим противоречивым требованиям.

Рассмотрим для примера определение характеристик процедуры выбора рабочего шага. Пусть произведено два рабочих смещения: Δx_t и Δx_{t-1} . Процедура настройки рабочего смещения записывается следующим образом:

$$a_{t+1} = [1 + k \text{sign}(\Delta x_t) \text{sign}(\Delta x_{t-1})] a_t, \quad (3)$$

где параметр $k > 0$ влияет на скорость изменения величины шага. Рассмотрим случай, когда значение параметра $x = x_0$ далек от оптимального. В этом случае система поиска будет увеличивать шаг a согласно (3). В результате, допуская, что система поиска не совершает ошибок, получим:

$$a_i = [1 + k]^i a_0. \quad (4)$$

Если характеристика $y(x)$ статическая, то для того, чтобы из произвольной точки $x = x_0$ перейти в окрестность точки $x = x^*$ требуется совершать шаги в сторону $x = x^*$, пока не выполнится условие:

$$a_0 + a_1 + \dots + a_{n-1} \geq |x_0 - x^*| = |\varepsilon|. \quad (5)$$

Так как величина шага a_i определяется по формуле (4), то сумма в левой части (5) представляет собой сумму геометрической прогрессии. Определим требуемое число шагов для выхода в окрестность $x = x^*$:

$$a_0[(1+k)^n - 1]/k \geq |\varepsilon|, \quad (6)$$

откуда:

$$n = \frac{\ln(1 + k |\varepsilon| / a_0)}{\ln(1 + k)}. \quad (7)$$

В идеальных условиях алгоритм (3) позволяет достичь окрестности оптимального значения параметра x не менее чем за n шагов, где n определяется по формуле (7). В условиях помех необходимое число шагов n будет увеличиваться, и зависеть от вероятности принятия неверного решения. При использовании последовательных процедур можно достичь оценки (7), но при этом дополнительное время будет расходоваться на совершение пробных шагов.

Пути решения.

Рассмотрим случай дрейфа оптимального значения параметра. Пусть в начальный момент времени $t=t_0$ значение оптимизируемого параметра $x=x_0$. Оптимальное значение параметра $x^*>x_0$ смещается со скоростью $C_x(t)$. Условие (6) преобразуется следующим образом:

$$a_0 + a_1 + \dots + a_{r-1} \geq |x_0 - x^* - \int_{t_0}^{t_0+T_n} C_x(t) dt| \quad (8)$$

При $C_x(t)=C_x=const$, $C_x>0$, определим приближенное значение для требуемого числа шагов из условия $a_0[(1+k)^r-1]/k \geq |\varepsilon| + C_x T_n$. Время поиска можно определить через функцию среднего числа наблюдений последовательного критерия: $T_n = (E_{n1} + E_{n2} + \dots + E_{nr})\tau + r\tau_a$; где $E_{n1}, E_{n2}, \dots, E_{nr}$ - среднее число наблюдений критерия при значениях параметра $x=x_0, x_1, \dots, x_r$, определяемых в процессе совершения рабочих шагов, величина которых изменяется по формуле (3). Так как увеличение среднего числа наблюдений при приближении к экстремальному значению компенсируется ростом величины рабочего шага, то можно записать: $T_n \approx [E(n)\tau + \tau_a]r$, где $E(n)$ - некоторая оценка среднего числа наблюдений на рассматриваемом интервале изменения x и x^* , такая что $\min(E_i) < E(n) < \max(E_i)$, $i=1, 2, \dots, r$. Значение требуемого числа шагов r можно определить из условия:

$$a_0[(1+k)^r-1]/k \geq |\varepsilon| + [E(n)\tau + \tau_a]C_x r. \quad (9)$$

Сравнивая (9) и (6) можно отметить, что при наличии дрейфа характеристики время достижения оптимального значения параметра определяется не только величиной a_0 , но и временными характеристиками системы контроля τ и τ_a , а так же наличием возмущений, учитываемых посредством $E(n)$. Увеличение τ и τ_a , наличие помех негативно сказывается на быстродействии системы поиска.

Согласно [5], при использовании модифицированного алгоритма стохастической аппроксимации с экстраполяцией в условиях помех и в режиме поиска (первоначального достижения экстремума) величину рабочего шага процесса выполнения оптимального алгоритма следует выбирать, исходя из соотношения:

$$x_k - x_{k-1} = \frac{b\sigma_{x^*}^2 \Delta y_{k-1}}{2g[\sigma_{\delta}^2 + b^2\sigma_{x^*}^2(1+k)]}, \quad (10)$$

где σ_{δ}^2 дисперсия шума измерения, $\sigma_{x^*}^2$ - дисперсия начального отклонения. Крутизна характеристики ОУ удовлетворяет условию:

$$0 < b \leq \left| \frac{1}{x} \frac{\partial f(x+x^*)}{\partial x} \right| \leq a < \infty, \quad (11)$$

причем, характеристика $f(x+x^*)$ может быть произвольной функцией, с крутизной, лежащей между двумя прямыми. Данный алгоритм может применяться в условиях частичной априорной неопределенности относительно вида и параметров характеристики.

Необходимо отметить, что при увеличении g , либо уменьшении τ , предложенный алгоритм выбора рабочего шага дискретной системы контроля с учетом дрейф характеристик источников информации будет работать стабильнее, причем для инерционных объектов τ будет ограничено некоторой величиной τ_{min} , и стабильность работы алгоритма будет зависеть от выбора величины шага g . Так как поведения характеристик непредсказуемо, то целесообразно предложить другой метод компенсации влияния дрейфа характеристики на работу алгоритма.

Если решение о выборе направления шага принимать на основе анализа оценки $\Delta y_g = \Delta y + \Delta y_\tau$, то ошибка поиска будет стремиться к нулю. Кроме того, алгоритм становится устойчивым при любом

соотношении τ и g . Величина Δy_τ не может быть измерена непосредственно, поэтому корректировку оценки Δy_g можно выполнить по результатам трех испытаний:

$$\Delta y = y(x_0 + g, t_0 + 2\tau) - y(x_0 - g, t_0 + 3\tau); \quad (12)$$

$$\Delta y_\tau \approx 0,5[y(x_0 + g, t_0 + 2\tau) - y(x_0 + g, t_0)]; \quad (13)$$

$$\Delta y_g \approx \Delta y + \Delta y_\tau, \quad (14)$$

причем корректировка выполняется в момент времени $t = t_0 + 4\tau$, где t_0 - начало цикла, т. е. для принятия решения требуется минимум два испытания.

При использовании оценки (12)-(14) следует учитывать, что ее дисперсия составит $\sigma[\Delta y_g] = 0,5\sqrt{14}\sigma \approx 1,87\sigma$, что требует корректировки параметров процедуры и увеличивает среднее время принятия решения.

Задача заключается в определении величины скорости дрейфа значения x^* характеристики, так как только изменение положения экстремума требует компенсации со стороны системы. Предположим, что характеристика объекта имеет вид:

$$y = k |x - x^*|^v + y^*, \quad (15)$$

с параметром $v=2$ (квадратичная), где x^* - оптимальное значение параметра x , y^* - экстремальное значение характеристики. В процессе функционирования системы параметр x изменяется согласно алгоритмам по оптимальному режиму, значения x^* , y^* подвержены дрейфу, т. е. изменяются неконтролируемо.

Чтобы оценить величину скорости дрейфа x^* и исключить влияние смещения y^* , можно воспользоваться следующей методикой.

Пусть к моменту времени $t = t_k + \tau$ проведены следующие испытания:

$$y(x_0 + g, t_k - 2\tau), y(x_0 - g, t_k - \tau), y(x_0 + g, t_k), y(x_0 - g, t_k + \tau), \quad (16)$$

$$\Delta y_k = y(x_0 + g, t_k) - y(x_0 - g, t_k + \tau), \quad (17)$$

$$\Delta y_{k-1} = y(x_0 + g, t_k - 2\tau) - y(x_0 - g, t_k - \tau), k > 1. \quad (18)$$

После соответствующих преобразований получим:

$$\Delta y_{k-1} - \Delta y_k = 4kC_x \tau (2g + C_x \tau). \quad (19)$$

Величина оценки (19) не зависит ни от положения x_0 , ни от вертикального дрейфа характеристики. При применении (19) можно не определять величину скорости C_x , используя оценку (19) для выбора величины рабочего шага a совместно с анализом знака и величины оценки (12)-(14). Непосредственное использование (19) приводит к неоднозначности в определении величины C_x в том случае, если неизвестно направление смещения (знак C_x). Кроме того, для определения величины компенсирующего шага по оценкам (12)-(14), (19) требуется, чтобы характеристика объекта управления могла быть аппроксимирована характеристикой (15) с известными параметрами v и k . Таким образом, задача выбора оптимального рабочего шага связана с задачей идентификации модели объекта контроля.

Выводы.

В результате рассмотрения вопросов выбора рабочего шага для процессов измерения с оптимальными алгоритмами, используемых в дискретных системах контроля, как без помех, так и в условиях помех, предложены необходимые формулы для выбора оптимального значения количества шагов поиска. При этом установлено, что в условиях помех число шагов больше чем, в

идеальных условиях в силу вероятности принятия неверного решения, использование последовательных процедур, в которых происходит расход дополнительного времени на совершение пробных шагов. Также установлено, что в дискретных системах контроля, в которых поведения характеристик с дрейфами источника информации непредсказуемо, задача выбора оптимального рабочего шага связана с задачей идентификации модели объекта контроля.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. Скубилин М.Д., Письменов А.В., Касимов Ф.Д., Газарханов Э.Т., Головин С.Г. Система сбора полетной информации. Патент Российской Федерации на полезную модель №73505, 20.05.2008.
2. Казакевич В.В., Родов А.Б. Системы автоматической оптимизации. - М.: Энергия, 1977. - 288 с.
3. Растринин Л.А. Системы экстремального управления. - М.: Наука, 1974.
4. Егунова Н.Д. Методы робастного нейро-нечеткого и адаптивного управления. - М.: МГТУ, 2002. - 774 с.
5. Р.Н. Набиев, В.И. Финаев, А.А. Айбазова, Э.Т. Газарханов, А.Ю. Молчанов, И.М. Скубилин. Моделирование автоматической оптимизации систем. Монография. - Баку-Таганрог: изд. ЗАО «Азербайджан Хава Йоллары», 2011. - 259 с.

დისკრეტული სისტემებისათვის საფრენი და სახმელეთო ინფორმაციის
შესაბრუნებლად და საკონტროლო გაზომვების პროცესში სამუშაო ბიჯის
ამორჩევის საკითხები ოპტიმალური ალგორითმების გამოყენებით

ენვერ გაზარხანოვი

აზერბაიჯანის ეროვნული საავიაციო აკადემია
აზერბაიჯანი, ბაქო, ბინა 25 კმ mail@naa.edu.az

რეზიუმე

ინფორმაციის შესაგროვებლად და საკონტროლოდ დისკრეტული სისტემებისათვის, რომლებიც ფუნქციონირებენ როგორც ხარვეზების გარეშე ასევე მათი ზემოქმედებით, გაზომვების პირობებში განხილულია სამუშაო ბიჯის ამორჩევის საკითხები ოპტიმალური ალგორითმების გამოყენებით.

QUESTIONS OF THE CHOICE OF THE WORKING STEP FOR PROCESSES OF MEASUREMENT WITH OPTIMUM ALGORITHMS FOR DISCRETE MONITORING SYSTEMS AND GATHERING OF THE GROUND AND FLIGHT INFORMATION

Anver T. Hazarkhanov

National Aviation Academy
AZ-1045, Azerbaijan Republic, Baku, Bina, 25-th km.
mail@naa.edu.az

SUMMARY

Questions of a choice of a working step for processes of measurement with optimum algorithms for discrete monitoring systems both without handicapes, and in conditions of handicapes are considered.

კოორდინაციული ნაერთების ქიმიის მეცნიერული საწყისები საქართველოში

თენგიზ წივწივაძე, ნოდარ ჩიგოვიძე, რევაზ სხილაძე, რევაზ კლდიაშვილი, გია სულაქველიძე

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ბიოლოგიურად
აქტიურ ნივთიერებათა კვლევის სამეცნიერო ცენტრი

ნაშრომში წარმოდგენილია აკადემიკოს რაფიელ აგლაძის მიერ გასული საუკუნის 30-იან წლებში გამოქვეყნებული ჩვენთვის საინტერესო შრომების შესწავლისა და გაანალიზების შედეგები, რომელთა მიხედვით შეიძლება ითქვას, რომ იგი ერთ-ერთი პირველთაგანი იღვა კოორდინაციული ნაერთების მიღებისა და საწარმოო პირობებში მათი პრაქტიკული გამოყენების საწყისებთან საქართველოში.

რ.აგლაძის შრომებში, გოგირდმჟავა-მანგანუმ-ამონიუმის და მარილმჟავა-მანგანუმ-ამონიუმის მარილთა მაგალითებზე, კომპლექსური $[Mn(NH_3)_6]^{++}$ იონის წარმოქმნის საფუძველზე დადგენილია: 1) მანგანუმისა და ამონიუმის წყალხსნართა სისტემის მაღალი ბუფერული უნარის მეშვეობით ლითონური მანგანუმის ელექტროდალექვის ხელშეწყობისა და ელექტროლიტში მუდმივი სიდიდის pH შენარჩუნების პირობები; 2) მანგანუმის და ამონიუმის მარილების ნარევის ხსნართა pH შემცირების მიზეზები – კომპლექსნაერთთა წარმოქმნის რეაქციები; 3) ამონიუმის იონის დამატების დროს კათოდური, ელექტროდალექვით ლითონური მანგანუმის წვრილკრისტალური სტრუქტურის მიღების მეთოდები; 4) ამონიუმის მარილთა დამატებით მანგანუმის ჰიდროქსიდის გამოყოფის ხელშეშლის ფაქტორები; 5) მანგანუმის მარილის ხსნართან შედარებით, ამონიუმისა და მანგანუმის იონთა ერთობლივად შემცველი ხსნარის კათოდური პოლარიზაციული მრუდების უფრო დამრეცი ფორმების არსებობა.

საქართველოში ქიმიის ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი დარგის – კოორდინაციული ქიმიის ჩამოყალიბებისა და განვითარების ისტორიის ასპექტების კვლევისას ჩვენი ყურადღების არეალში მოექცა გამოჩენილი ქართველი ელექტროქიმიკოს-ტექნოლოგის, მანგანუმის სულფატური წყალხსნარებიდან სუფთა ლითონური მანგანუმის მიღების ელექტროლიზური მეთოდის შემოქმედის და მისი წარმოებაში დანერგვის (სსრკ სახელმწიფო პრემია, 1943წ.) ხელმძღვანელის, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის აკადემიკოსის რაფიელ აგლაძის შრომათა ერთი ნაწილი [1, 2, 3].*

რ.აგლაძისა [1, 2] და სხვა ავტორთა [4,5] შრომებში ექსპერიმენტით დადასტურებულია გასული საუკუნის 30-იანი წლებისთვის საკმაოდ გაბედული მოსაზრება იმის შესახებ, რომ მძიმე ლითონების ელექტროდალექვისას ამონიუმის მარილები გამოდის ბუფერის როლში და, რომ მანგანუმის ქლორიდისა და სულფატის წყალხსნართა ელექტროლიზის დროს, ამონიუმის იონების თანაარსებობისას, არ იცვლება წყალბადიონთა კონცენტრაცია, ე.ი. ხსნართა მჟავიანობა უცვლელი რჩება მათი განზავების ან მათზე მცირე რაოდენობით ტუტის ან მჟავის დამატების დროს. ზემოთქმული ახსნილია ამონიუმის მარილთა ბუფერული უნარით და დაფუძნებულია დისოციირებულ ამონიუმის მარილსა და არადისოციირებულ ამონიუმის ჰიდროქსიდს შორის არსებულ წონასწორობაზე [6]:



ბუფერული უნარის ასახსნელად რ. აგლაძის მიერ [3] ჩატარებულია ექსპერიმენტი, რომლის მიხედვით მანგანუმის ქლორიდისა და სულფატის ხსნარებზე დამატებულია შესაბამისად ამონიუმის ქლორიდისა და სულფატის ხსნარები სხვადასხვა ულუფებით, შემდეგ – ტუტე (ტიტერა) და ერთდროულად გაზომილია ხსნართა pH. ექსპერიმენტით მიღებული მონაცემების მიხედვით გარკვეულია, რომ ცალ-ცალკე აღებული ხსნარების შემთხვევაში, ბუფერად უფრო მეტად გამოყენებულია მანგანუმის ქლორიდი და სულფატი, ვიდრე ამონიუმის ქლორიდი და სულფატი მაშინ, როდესაც ერთმანეთთან შერევის შემთხვევაში ხსნარებს აღმოაჩნდათ შესამჩნევად გადიდებული ბუფერული უნარის მუდმივები.

* დიდ მადლობას გუხდით ტექნიკურ მეცნიერებათა დოქტორს, პროფ. გოგი აგლაძეს, მამის, აკადემიკოს რაფიელ აგლაძის სამეცნიერო შრომებზე მუშაობის პროცესში თანადგომისათვის.

დაშვება იმისა, რომ მანგანუმისა და ამონიუმის მარილების ნარევი აღმოჩნდა უფრო დიდი წინააღმდეგობის გამწევი ხსნარის pH ცვლილებებისადმი, ვიდრე მანგანუმისა და ამონიუმის მარილთა ხსნარები ცალ-ცალკე და, რომ წარმოქმნილი ბუფერულობის მიზეზია მხოლოდ ამონიუმის ქლორიდის ან სულფატის მარილთა ჰიდროლიზი, ზემოთ მოტანილი განტოლების (1) მიხედვით, არ შეიძლება. მაშინ ისმის კითხვა, რის ხარჯზე ხდება ბუფერული უნარის გაჩენა? ეს ფაქტი მოითხოვდა პასუხს.

რ. აგლაძის ყურადღება გამახვილებული იყო:

„მანგანუმისა და ამონიუმის

სულფატებისადმი – 300გ/ლ $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ხსნარის pH=6,14

150გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$ ხსნარის pH=6,23

300გ/ლ $MnSO_4 \cdot 5H_2O + 150$ გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$ ხსნარის pH=5,10

ასევე მანგანუმისა და ამონიუმის

ქლორიდებისადმი – 500გ/ლ $MnCl_2 \cdot 6H_2O$ ხსნარის pH=6,14

100გ/ლ NH_4Cl ხსნარის pH=5,53

500გ/ლ $MnCl_2 \cdot 6H_2O + 100$ გ/ლ NH_4Cl ხსნარის pH=5,01” [3]

მოტანილი მონაცემებიდან ჩანს, რომ ამონიუმის იონის დამატებისას, როგორც მანგანუმის სულფატის, ასევე მანგანუმის ქლორიდის ხსნარებზე ადგილი აქვს მჟავიანობის გადიდებას. ამასთან, ეს გადიდება არ შეიძლება მიწეროს მხოლოდ ამონიუმის მარილების დამატებას. ისევ ისმის კითხვა, რატომ გახდა ხსნარები მჟავური? ეს ფაქტიც მოითხოვდა პასუხს.

იმ დროისთვის ცნობილი გახდა მანგანუმის კომპლექსური ნაერთების არსებობა ამიაკთან მყარ მდგომარეობაში [7]. ნაშრომის [7] ავტორი აღნიშნავდა, რომ მანგანუმის ქლორიდი ნელა იერთებს ამიაკს $160^\circ C$ ტემპერატურის დროს და სწრაფად – სიცივეზე ($0^\circ C$), თეთრი ფერის ნაერთის $MnCl_2 \cdot 6NH_3$ წარმოქმნით. ამ ნაერთის იზოთერმული დაშლით მიღებული იქნა მანგანუმის ქლორიდი, ამიაკის როგორც 2 მოლეკულის ($MnCl_2 \cdot 2NH_3$), ისე 1 მოლეკულის ($MnCl_2 \cdot NH_3$) შემცველობით. ნაშრომის [8] ავტორები ასევე მიუთითებდნენ ნაერთის $MnCl_2 \cdot NH_3$ არსებობაზე მყარ მდგომარეობაში.

ნაშრომთა ავტორები [9,10] მიაწინებდნენ აგრეთვე მანგანუმის ქლორიდის სხვადასხვა შედგენილობის ამიაკატის არსებობაზე. ერთ-ერთ ნაშრომში [11] მოცემულია აღნიშნული ამიაკატების დისოციაციის მნიშვნელობებიც. ნაშრომის მიხედვით, მანგანუმის უწყლო სულფატი შთანთქავს ამიაკს და წარმოქმნის ნაერთს $MnSO_4 \cdot 6NH_3$. ასევე მითითებულია გოგირდმჟავა მანგანუმის მარილთა არსებობაზე ამიაკის 5; 2; 1 და 0,5 მოლეკულათა შემცველობით.

ზემოთ აღნიშნული მონაცემების გაანალიზების საფუძველზე, რ. აგლაძემ სავსებით სამართლიანად მიიჩნია მანგანუმის ამიაკატების არსებობა არა მარტო მყარ მდგომარეობაში, არამედ, შესაბამის ხსნარებშიც. იგი წერდა: „ჩვენ ვვარაუდობთ, რომ მანგანუმის ქლორიდის ხსნარზე ამონიუმის ქლორიდის დამატებისას წარმოიქმნება კომპლექსური ნაერთი, სახელდობრ, $Mn(NH_3)_6Cl_2$. სწორედ ამ კომპლექსური ნაერთის წარმოქმნის რეაქცია არის pH შემცირების მიზეზი (ე.ი. თავისუფალი მჟავის წარმოქმნა), რადგან რეაქციის თანახმად: $MnCl_2 + nNH_4Cl \rightarrow Mn(NH_3)_nCl_2 + nHCl$, წარმოიქმნება თავისუფალი მჟავა (HCl). ანალოგიურად, გოგირდმჟავა მანგანუმისთვის:

$MnSO_4 + \frac{n}{2}(NH_4)_2SO_4 \rightarrow Mn(NH_3)_nSO_4 + \frac{n}{2}H_2SO_4$ ”, რაც სრულ შესაბამისობაშია თანამედროვე

წარმოდგენებთან კომპლექსური ნაერთების წარმოქმნისა და არსებობის შესახებ.

ასევე ძალზე მნიშვნელოვანია რ. აგლაძის დასკვნა იმის შესახებ, რომ „ამონიუმის ქლორიდისა და სულფატის მიმართ შეგვიძლია დავუშვათ, რომ ისინი ძლიერ დისოცირებულია მაშინ, როდესაც კომპლექსის $[Mn(NH_3)_6]^{++}$ მიმართ ამის თქმა არაფრით არ შეიძლება” და მეტი დამაჯერებლობისთვის იქვე განაგრძობს: „ხსნარში ამ კომპლექსური იონის (იგულისხმება $[Mn(NH_3)_6]^{++}$) არსებობით ჩვენ ვპოულობთ მანგანუმის მარილთა მაღალი ბუფერული უნარის მიზეზს ამონიუმის იონის თანაარსებობისას, რადგან ასეთ შემთხვევაში ჩვენ გვაქვს წონასწორობა:

$Mn^{++} + nNH_4^+ \leftrightarrow [Mn(NH_3)_n]^{++} + nH^+$, რომლისთვისაც რეაქციის მუდმივაა:

$$K = \frac{[Mn(NH_3)_6^{++}][H^+]^n}{[Mn^{++}][NH_4^+]^n}, \quad \text{სადაც,} \quad pH = -\lg[H^+] = \frac{1}{n} \lg \frac{[Mn^{++}][NH_4^+]^n}{[Mn(NH_3)_n^{++}]} - \frac{1}{n} \lg K, \quad \text{თანაც,}$$

საკოორდინაციო რიცხვის შესახებ, ვერნერის მოძღვრებიდან გამომდინარე, n-ს ყველაზე მეტად ექნება მნიშვნელობა 6-ის ტოლი, თუმცა შესაძლებელია n-ის 6-ზე ნაკლები მნიშვნელობაც, სახელდობრ, 4 ან 2“ [3], რაც შემდგომი სკრუპულოზური გამოკვლევებით მთლიანად დადასტურდა.

მრავლისმეტყველია, რომ გასული საუკუნის 30-იან წლებში რ.აგლაძე ისე წინ წავიდა ზოგადად ქიმიის, კერძოდ, კი კოორდინაციული ქიმიის ფუნდამენტური საკითხების გარჩევა-გაანალიზებაში, თითქოს დღევანდელი გადასახედიდან გვესაუბრებოდეს: „როდესაც ჩვენ, ამონიუმის იონთა არსებობისას, მანგანუმის მარილთა ხსნარებს ვუმატებთ ტუტეს, ამით ჩვენ ვამცირებთ (ვაკავშირებთ) წყალბადის თავისუფალ იონებს იმის საბაბით, რომ შევძლოთ გაძლიერებული ხარისხით მიმდინარე წყალბადიონებსა და კომპლექსწარმოქმნას შორის წონასწორობის შენარჩუნება. შეიძლება საორიენტაციოდ გამოვიანგარიშოთ კიდევ კომპლექსური იონის კონცენტრაცია pH-ის შეცვრებით, მანგანუმის მარილის ხსნარზე ამონიუმის იონის დამატების დროს:

300გ/ლ $MnSO_4 \cdot 5H_2O$ ხსნარის $pH=6,14$,

საიდანაც კონცენტრაცია $H^+=0,72 \cdot 10^{-6}$ გ/იონი/ლ;

300გ/ლ $MnSO_4 \cdot 5H_2O + 25$ გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$ ხსნარის $pH=5,10$,

საიდანაც კონცენტრაცია $H^+=0,8 \cdot 10^{-5}$ გ/იონი/ლ;

$\Delta pH \rightarrow \Delta(H^+) = 0,8 \cdot 10^{-5} - 0,72 \cdot 10^{-6} = 0,728 \cdot 10^{-5}$ გ/იონი/ლ, რაც იძლევა ხსნარში

300გ/ლ $MnSO_4 + 25$ გ/ლ $(NH_4)_2SO_4$ შემცველობისას, კომპლექსის $[Mn(NH_3)_6]^{++}$

კონცენტრაციას $\frac{0,728 \cdot 10^{-5}}{6} = 1,2 \cdot 10^{-5}$ გ/იონი/ლ“ [3]. წარმოქმნილი კომპლექსური იონის უფრო

ზუსტი გაანგარიშება დღესაც კი ძნელად შეიძლება გაკეთდეს.

რ.აგლაძემ ექსპერიმენტული გზით ასევე დაადგინა, რომ მანგანუმის მარილთა ხსნარების კათოდური პოლარიზაციული მრუდების გადაღებისას, ხსნარზე ამონიუმის იონის დამატებით, მათი ფორმები ხდება უფრო დამრეცი იმ მრუდებთან შედარებით, რომლებიც მიღებულია დამატების გარეშე. ეს მიუთითებდა მანგანუმის იონთა შემცირებაზე და უდავო დასტურია იმისა, რომ ადგილი ჰქონდა კომპლექსწარმოქმნას ხსნარში.

რ.აგლაძის მაღალი მეცნიერული ღონის მაჩვენებელია მისი დასკვნა იმის შესახებ, რომ „მანგანუმის მარილთა წყალხსნარების ელექტროლიზით ლითონური მანგანუმის მიღების დროს, ელექტროლიტისათვის ამონიუმის იონთა დამატება ხელს უწყობს ლითონური მანგანუმის კათოდურ დაღეჭვას. ამონიუმის იონის დამატებისას კათოდური დაღეჭვით მიღებული მანგანუმი ხასიათდება უფრო მეტი წვრილკრისტალური სტრუქტურით, ვიდრე ისეთი ხსნარებიდან მიღებული, რომლებიც შეიცავენ მხოლოდ მანგანუმის „მარტივ“ მარილებს. ეს გარემოებაც, აგრეთვე მიანიშნებს კომპლექსწარმოქმნაზე, რადგან გალვანოტექნიკაში კარგად ცნობილია [10], რომ კომპლექსური ნაერთებიდან მიღებული დაღეჭილი ლითონები უფრო წვრილკრისტალური სტრუქტურისაა, ვიდრე მარტივი მარილებიდან მიღებული“ [3].

ასეთია ჩვენს მიერ ჩატარებული კვლევის შედეგები, აკადემიკოს რაფიელ აგლაძის გასული საუკუნის 30-იანი წლების სამეცნიერო შრომებზე, რომლებშიც წარმოდგენილია მასალები – კომპლექსწარმოქმნის საკითხების, ზოგიერთი კომპლექსნაერთის მიღების, მათი თვისებების კვლევისა და გოგირდმჟავა-მანგანუმ-ამონიუმის კომპლექსნაერთთა ხსნარებიდან ლითონური მანგანუმის მიღების ელექტროლიზური მეთოდის წარმოებაში დანერგვის შესახებ, რომლებმაც კომპლექსნაერთების სინთეზირებასა და მათი პრაქტიკული გამოყენების საწყის დაულო საფუძველი საქართველოში.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Р.И.Агладзе*. Электролиз солей марганца с целью получения металлического марганца. Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Москва. 1938 г.
2. *Р.И.Агладзе*. Получение металлического марганца электролизом его солей. Металлург. Госмеллургиздат. Москва. 1939 г., 120 с.

3. *Р.И.Агладзе*. О комплексном ионе в растворах, содержащих марганцевые и аммониевые соли. Журнал общей химии. Т. 4. 1940 г., с. 36-44.
4. *С.Биллитер*. Журн. Основы гальванотехники. Перевод с нем., 1937, с. 187-198. С. Fink, V. Kolodney. Trans. Electrochem. Soc. > 71, 1937, p. 287-300.
5. *Р.Кольтгоф-Сендель*. Количественный анализ. Перевод с англ. 1938, 236 с.
6. *С.Geloso*. Traite de chimie Minerale. 1933, p. 9, 490, 505.
7. *T.Rose*. Pogg. Ann. 1930, p. 50, 148.
8. *U. Biltz, L. Hütting*. Z. anorg. Ch. 1920, p. 109, 89.
9. *S. Ephraim, T. Linn*. Ber., 1918, p. 46, 3742.
10. *S. Ephraim*. Z. Phys. Ch. 1913, p. 81, 513.
11. *L. Shelton*. Trans. Am. Electrochem. Sec., 1938, p. 10.

SCIENTIFIC ORIGINS OF CHEMISTRY OF COORDINATION COMPOUNDS IN GEORGIA

T. Tsvitsivadze, N. Chigogidze, R. Skhiladze, R. Kldiashvili, G. Sulakvelidze

Scientific Research Center of Biologically Active Substances of Technical University of Georgia

SUMMARY

The article represents results of investigation and analysis of works of Academician Raphiel Agladze published in the 30-ies of last century. In the works of R. Agladze, on examples of sulfuric acid-manganese-ammonium and hydrochloric acid-manganese-ammonium systems, on the basis of formation of complex ion $(Mn(NH_3)_6)^{2+}$ below-mentioned had been determined:

1. High buffering capacity of water systems of manganese and ammonium, and keeping steady pH of electrolyte promotes electro-sedimentation of metallic manganese;
2. Reactions of complexation are reasons for reducing pH in solutions of mixtures of salts of manganese and ammonium;
3. Obtaining metallic manganese of fine-grained structure by adding ions of ammonium during cathodic electro-sedimentation;
4. Factors affecting release of manganese hydroxide by adding ammonium salt;
5. Complex ion of manganese and ammonium as compared with salts of manganese promotes appearance of smooth forms of cathodic polarization curves.

НАУЧНЫЕ ИСТОКИ ХИМИИ КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ГРУЗИИ

Т.И.Цивцивадзе, Н.Ш.Чигогидзе, Р.А.Схиладзе, Р.Ш.Клдиашвили, Г.Ф.Сулаквелидзе

Научный центр исследований биологически активных веществ

Грузинского технического университета

РЕЗЮМЕ

В статье представлены итоги изучения и анализа трудов академика Рафиела Агладзе, опубликованные в 30-ые годы прошлого века. В трудах Р.Агладзе, на примерах систем серной кислоты – марганца – аммония и соляной кислоты - марганца – аммония, на основе образования комплексного иона $[Mn(NH_3)_6]^{2+}$ установлены:

1. Посредством высокой буферной ёмкости водных систем марганца и аммония и поддержания постоянной величины pH в электролите способствует электроосаждению металлического марганца;
2. Причины снижения значения pH в растворах смесей солей марганца и аммония является реакции комплексообразования;
3. Получение металлического марганца мелкокристаллической структуры добавлением ионов аммония во время катодного электроосаждения;
4. Факторы, препятствующие выделению гидроксида марганца, путём добавления солей аммония;
5. По сравнению с солями марганца комплексный ион марганца и аммония способствует появлению более плавных форм катодных поляризационных кривых.

БЕНТОНИТЫ И ЦЕОЛИТЫ В МЕДИЦИНЕ

И.А.Хурцилава, Е.П.Буадзе, И.Б.Абуладзе, Н.Р.Паилодзе, Г.В.Швангирадзе,
Р.И.Бочоришвили

Государственный университет им.Акакия Церетели

Широкое и разнообразное применение глин и повсеместное распространение их в природе обуславливает проявляемый к ним необычный интерес со стороны множества исследователей, производителей и непосредственных потребителей. Глины играют важную роль в образовании почв и в них плодородности, а следовательно, вообще в жизни человека. Достаточно указать, что одни только глины монтмориллонитового состава - бентониты, в настоящее время применяются более чем в 100 различных областях народного хозяйства, причем сфера и масштабы их использования растут быстрыми темпами.

В природном виде глины представляют полиминеральные системы, состоящие из нескольких глинистых минералов и посторонних включений. Свойства различных глин меняется в зависимости от количественного соотношения входящих в них тех или иных минералов, а также посторонних включений. Чистые мономинеральные глины – редкое явление в природе. Тип глины определяется преобладающим содержанием в ней того или иного ведущего глинистого минерала- каолинита, гидрослюда, монтмориллонита и т. д.

Среди глинистых образований важное место занимают бентонитовые глины, которые обладают многими ценными специфическими свойствами, обуславливающими их широкое и многообразное применение в самых различных областях народного хозяйства. В природе бентонитовые глины нередко образуют крупные месторождения, имеющие самостоятельное промышленное значение. Некоторые из этих месторождений находятся в Грузии – Гумбрийское и Асканское. Бентониты быстро привлекли к себе внимание широкого круга исследователей, которые постепенно стали констатировать в них до этого неизвестные свойства и выявлять новые области использования. Как уже отмечалось, в настоящее время насчитывается несколько десятков направлений эффективного применения бентонитов и их разнообразной продукции. Они успешно применяются в медицине. Фармация, медицина и парфюмерия – потенциально значительные потребители продуктов переработки разнотипных бентонитов. В этих отраслях в настоящее время для различных целей используется определенное количество продуктов переработки бентонитов, в ближайшем будущем потребность в них будет значительно увеличена.

Болеутоляющие и залечивающие свойства бентонитовых глин были известны людям с давних пор. Из зарубежной практики видно, что в первый период бентонит, смоченный водой, использовался против воспалительных процессов, а в смеси с водой и глицерином - при легочных и ревматических заболеваниях, при проявлениях золотухи, экземы, для очистки и залечивания ран и т.д.

В КИМС еще в период Отечественной войны были получены превосходные медицинские мази на основе асканколла в композиции с ляписом, сернистыми соединениями и другими компонентами. На основе работ фармакохимического института КИМС и др. организациями отечественное производство медикаментов в настоящее время практически использует определенное количество бентонитов, как важнейшего компонента в различных медицинских препаратах:

- для приготовления всевозможных лечебных мазей, в этом случае асканколл применяемые до сих пор жиры/особенно высокоценный дефицитный ланолин. Кроме общей экономии, большое значение имеет вопрос высвобождения жиров из производства медикаментов

- в качестве лечебного и профилактического средства при опрелостях
- как средство, предохраняющее поверхность кожи от влияния раздражающих веществ
- в качестве смазочного средства для бужей и катетеров перед их употреблением/взамен применяемого вазелина
- как вяжущее средство при расстройствах желудочно-кишечного тракта и т.п., заменитель аравийский камеди для приготовления эмульсии, клеящей компонент и наполнитель в производстве пилюль, сорбент для внутреннего приема, взамен применяемых активированного угля и белой глины и т.д.

Следует отметить, что первые значительные работы по применению бентонитов в медицине были выполнены в 40-х годах А.С.Аладашвили, И.Г.Кутателадзе, С.С.Филатовым.

Важное значение приобретает применение модифицированных бентонитов, т.ч. аминированных; некоторые из них используются для приготовления эмульсионных мазей и других медикаментов, другие катионзамещенные – даже для внутреннего приема. Бентониты могут применяться в качестве лечебной «грязи». Установлено, что аппликации аскангеля проявляют все лечебные свойства при заболеваниях опорно-двигательной системы.

Парфюмерно-косметическая промышленность является значительными потребителем бентонитов. Они используются в качестве основы в производствах всевозможных паст, кремов, помад, депиляторов (лечение некоторых грибковых заболеваний волос), специальных пудр ,применяемых против потливости и сопровождающего ее запаха и т.д. [1].

В Кутаисском государственном университете им. Ак.Церетели под руководством проф. Е.Буадзе была проведена работа по созданию лечебных салфеток для лечения и профилактики ран с применением лечебной композиции в состав которой входил бентонит. Эксперименты, которые проходили на белых крысах, дали положительный результат. По результатам работы получены патенты [2-6].

Цеолиты нашли достаточно широкое применение, благодаря ряду их свойств, в том числе и хорошей сорбционной активности, которая является одной из наиболее важных характеристик. Они используются для очистки природных и сточных вод ,извлечения цветных металлов осушения масел и органических растворителей, при производстве ряда медицинских и косметических препаратов. Особенно важно отметить их применение в процессе реабилитации больных, подвергнувшихся радиоактивному облучению, для вывода токсинов и шлаков из организма [5].

Цеолиты это природные микропористые кремниевые минералы. Их природное происхождение - вулканическая лава и горная порода измельченная газом и паром ,также океан. Этот минерал полностью безвреден при употреблении человеком, что было продемонстрировано химическими анализами токсикологическими исследованиями, проведенными учеными во всем мира.

Первое сообщение о природном цеолите было опубликовано в 1756г. шведским ученым Кронстедом. Кристаллы цеолита- стильбита вспучивались при нагревании и Кронстед назвал их «кипящие камни».После уже были открыты свойства природных цеолитов, обусловленные их уникальной кристаллической решеткой.

Шведским ученым К.В.Шееле и французским ученым А.Ф.Фонтана в семидесятых годах XVII века было установлено, что кристаллы цеолитов могут обратимо дегидратироваться без заметного нарушения их кристаллической структуры и морфологии. В дальнейших исследованиях учеными различных стран была установлена адсорбционная способность цеолитов к различным молекулам.

В 70-80 годы прошлого века природные цеолиты широко стали применяться в различных областях народного хозяйства в основном как адсорбент для очистки газов от воды, при разделении смеси газов, при очистке сточных вод, в качестве фильтров для доочистки питьевой воды, а также в виде катализаторов. В дальнейших исследованиях было установлено, что цеолиты обладают уникальными адсорбционными и ионообменными свойствами. Но, пожалуй, очень интересные возможности цеолитов, природных

алюмосиликатов открылись в области медицины. Чем же был вызван интерес к этой стороне применения цеолитов?

Некоторые авторы считают, что коррекция дисбаланса элементного состава организма человека путем обогащения рациона питания теми или иными продуктами, содержащими необходимые минеральные элементы, ошибочно. Дефицит или избыток тех или иных элементов в организме человека, как правило, является следствием дефицита этих элементов, проходящих по пищевой цепи: от почвы - к растениям и животным - к человеку.

В разных уголках земного шара в пищу нередко употребляют глины – осадочные породы, обладающие пластичностью. Коренные сибиряки с удовольствием ели лакомства, приготовленные из каолина и молока. Имеются народные средства из глин, которые вместе с добавками из уксуса и сока подорожника ,отвара хвоща используется как мазь при лечении совершенно открытых ран и язв. Лечебные свойства этой мази объясняют тонизирующим действием глины на живую клетку, препятствующих возникновению некоторых видов рака.

Дело в том что микро– и макроэлементы в составе природных минералов, глин и цеолитов являются наиболее доступными формами для живого организма, как человека, так и животных, недаром животные при полноценном природном рационе (лоси, изюбры, маралы, медведи, рябчики, глухари) обязательно употребляют достаточно большие количества цеолитов для восстановления минерального гомеостаза и поддержания его на должном уровне своего здоровья.

Пищевой интерес к цеолитам, глинам или минеральным сорбентам не столько мода, сколько веление времени. Тому есть две причины: загрязнение окружающей среды и изменения качества пищи. То и другое приводит к сдвигу минерального баланса организма. Сегодня этот баланс подвергается чудовищной агрессии.

В состав цеолита имеется более 25-ти различных элементов, которые удалось определить атомно-адсорбционным методом. Отсюда удивительные иногда даже непредвиденные свойства цеолитов при лечении различных болезней. Безопасный и нетоксичный, он выводится из организма в течении 5-7 часов. Обладая уникальными свойствами селективного ионного обмена цеолит поставляет организму недостающие макро-, микро-, ультрамикро-, нано- и пикоэлементы, если их не хватает, и удаляет их из организма, если они находятся в избытке, то есть, попадая в организм человека, микроэлементы из цеолита начнут работать только тогда, если их в организме не хватает. Если в организме данного микроэлемента достаточно, он не покинет цеолит и никогда не будет где-то откладываться [7].

Принципиальная возможность применения цеолитов как энтеро-, лимфо-, и гемосорбентов начала обсуждаться сравнительно давно, с тех пор как в медицине стали применяться сорбционные технологии. Пионерами применения цеолитов в медицине были российские хирурги которые использовали природный цеолит в виде тонкодисперсного порошка в смеси с протеологическим ферментом для лечения гнойно-некротических ран. Важнейшим качеством цеолита, которое сразу отметили и оценили хирурги, было то, что минерал хорошо работал не только на первом ,но и на последующих этапах раневого процесса.

Знаменательным рубежом закрепления цеолитов в медицине было создание в середине 90-ых годов XX века первых в России и мире двух научно – производственных фирм нацеленных на разработку и выпуск биологически активных минеральных добавок к пище на основе цеолитовых пород.

Особенного внимания заслуживают результаты исследований, связанные с испытанием препарата «Мегамин». Судя по информации, исследования проведенные М.Количем в Калифорнийском университете в 2000 г., свидетельствовали о том что «Мегамин» тормозит рост раковых клеток человека [8]

В последние годы в составе ряда зубных пастах одним из основных компонентов является цеолит. Например, японские зубные пасты Citeeth White и Lion Genta Cltar Max.

Тонкодисперсный цеолит (размер 10 – 20 мкм) в виде геля, по аналогии с его действием на кожу, должен быть способен легко проникать в слизистую рта и десен зубов, являясь «транспортом» для лекарственного вещества. Одновременно он способен регулировать pH полости рта, адсорбировать продукты воспаления, микробы, токсины, вредные вещества с поверхности и из глубинных слоев. Зубные пасты содержат абразивные вещества – мел, дикальция фосфат, натрия метафосфат, алюминий гидроксид, окись кремния и др., поверхностно-активные соединения, синтетические гидроколлоиды (различные виды целлюлозы) [9].

В заключении можно сделать вывод что интерес к бентонитам и цеолитам растет и они находят применение почти во всех областях медицины.

ლიტერატურა – REFERENCES – ЛИТЕРАТУРА

1. *Мерабишвили М.С.* Бентонитовые глины. Тбилиси. 1979г.
2. *Паилодзе Н., Буадзе Е., Шарაბიძე М.* О возможности использования бентонитов для медицинского текстиля. // Инженерные новости Грузии, № 2.- Tbilisi, 2004. с. 134-136.
3. *Pailodze N., Buadze E., Sharabidze M., Bochorishvili R.* Study of the performance and hygienic properties of biotextile products. International Confrence «Advanced Matrials and Technologies” 10-11 May-Tbilisi, 2006. с.20-21
4. *Буадзе Е. Паилодзе Н. Жоржوليани С.* Сравнительное исследование зависимостей показателей основных свойств лечебного трикотажа от параметров структуры и переплетений. // Известие Вузов, серия Технология текстильной промышленности 2,2008. с.85-88
5. *Buadze E., Sharabidze M. Pailodze N.* Performase and Hygienic Properies oF Biotextile. Chemistry of Advanced Compounds and Materials, New York, 2008. p. 137-142
6. *Паилодзе Н.* Перевязочные материалы нового поколения и биоактивный текстиль. // «Вестник» Научные труды Киевского национального университета технологии и дизайна №4 2008. с. 93-100
7. *Кахраманова Х.Т.* Цеолит - биологически активный минерал. Природный цеолит в медицине. SWB.BOURGAS. 2010, с.10-25
8. *Паничем А.М., Кулаков Ю.В., Гульков А.Н.* Применение цеолитов в медицине .2001 с.21-24
9. *Абуладзе Н.Б.* РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ ЗУБНОЙ ПАСТЫ, СОДЕРЖАЩЕЙ ЦЕОЛИТОВ МЕСТОРОЖДЕНИЯ ДЗЕГВИ-ТЕДЗАМИ //Химический журнал Грузии 2. 2011. с. 193-195

ბენტონიტები და ცეოლიტები მედიცინაში

ხურცილავა ი., ბუაძე ე., აბულაძე ნ., ფაილოძე ნ., შვანგირაძე გ., ბოჭორიშვილი რ.

ქუთაისის აკაკი წერეთლის სახელობის სახელმწიფო უნივერსიტეტი
რეზიუმე

სტატიაში განხილულია ბენტონიტებისა და ცეოლიტების გამოყენება მედიცინაში. ნაჩვენებია მედიცინის სფერო, რომელშიც ეს მინერალებია გამოყენებული. კერძოდ, განხილულია ბენტონიტები, როგორც სამკურნალო და პროფილაქტიკური მალამოების შემადგენელი კომპონენტი: დაღვეილობის, კანის ზედაპირის სხვადასხვა გამღიზიანებლებისაგან დაცვის, ხმარების წინ კათეტერებისა და ბუჟების საპოხი მასალის სახით, როგორც მთრიმლავი საშუალება კუჭ-ნაწლავის ტრაქტის აშლილობების დროს და ა.შ. დადგენილია, რომ ცეოლიტები ფართოდ გამოიყენება საკვებ დანამატებში, სამკურნალო პრეპარატების მოსამზადებლად, კბილის პასტებში და ა.შ.

BENTONITES AND ZEOLITES IN MEDICINE

Khurtsilava I., Buadze E., Abuladze N., Pailodze N., Shvangiradze G., Bochorishvili R.

Akaki Tsereteli State University

SUMMARY

This article deals with the application of bentonite and zeolite in medicine. It highlights the medical field where these minerals are used. Particularly, is considered the usage of bentonites as compounds of various medical ointments, therapeutic and prophylactic agents for diaper rash. Bentonites are designed as the boogies lubricants and catheters to protect the skin from the influence of various irritants, as an astringent in disorders of the gastrointestinal tract, etc. It is confirmed that zeolites are widely used in food supplements, in tooth paste, for medicinal preparations and so on.



პროფესორი მიხეილ გვერდწითელი 60 წლისაა

ივანე ჯავახიშვილია სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ზუსტ და საბუნებისმეტყველო მეცნიერებათა ფაკულტეტის ზოგადი, არაორგანული და მეტალორგანული ქიმიის მიმართულების პროფესორს, მიხეილ გვერდწითელს დაბადებიდან 60 წელი შეუსრულდა. მისი განვლილი ცხოვრების გზა სამშობლოზე, თავის ხალხზე და განსაკუთრებით ახალგაზრდობაზე უზომოდ შეყვარებული ადამიანის მოღვაწეობის ნათელი მაგალითია.

მიხეილ გვერდწითელი დაიბადა 1951 წელს ქ. თბილისში, ინტელიგენტების ოჯახში. დედა – გალინა გრებენიკოვა, დიდგვაროვანი წარმოშობის ქალბატონი, უაღრესად განათლებული და სათნო ადამიანი გახლდათ. მამა – ილია გვერდწითელი, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი, საქართველოს მეცნიერებათა აკადემიის წევრი, წლების მანძილზე თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ორგანული ქიმიის კათედრის გამგე, უამრავი წიგნისა და მეცნიერული შრომის ავტორი, ომის შემდგომ მუშაობდა უნივერსიტეტის პრორექტორად. სწორედ მამის კვალს გაყვა ბატონი მიხეილი, რომელიც დღესაც ღირსეულად აგრძელებს ამ გზას.

1968 წელს მ. გვერდწითელმა ოქროს მედლით დაამთავრა თბილისის 55-ე საშუალო სკოლა, ხოლო 1973 წელს – თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ქიმიის ფაკულტეტი.

სტუდენტობის წლებში მიხეილი ამხანაგებისა და მეგობრებისაგან გამოირჩეოდა საოცარი შრომისმოყვარეობით და ბუნებისაგან მომადლებული დიდი ნიჭით. იგი იყო ლენინის სახელობის სტიპენდიანტი და ფაკულტეტის სტუდენტთა სამეცნიერო საბჭოს თავმჯდომარე.

1974 წელს, როგორც წარჩინებული კურსდამთავრებული, მიხეილ გვერდწითელი სწავლის გასაგრძელებლად მივლინებული იქნა მოსკოვში, ელექტროქიმიის ინსტიტუტის ასპირანტურაში, სადაც დიდი ქართველი ფიზიკოსის, რევაზ დოლონაძის ხელმძღვანელობით დაიცვა საკანდიდატო დისერტაცია. ბატონი მიხეილი დღესაც უდიდესი სიყვარულით და პატივისცემით იგონებს თავის აღმზრდელ მასწავლებელს. მისი დახასიათებით, რ. დოლონაძე იყო უაღრესად განათლებული, თავისი საქმის ბრწყინვალე მცოდნე, არაჩვეულებრივი ადამიანური თვისებებით შემკული პიროვნება. მან გადამწყვეტი როლი შეასრულა ბატონი მიხეილის მეცნიერულ აღმასვლაში.

1993 წელს მიხეილ გვერდწითელმა წარმატებით დაიცვა სადოქტორო დისერტაცია, 1994 წლიდან მიენიჭა პროფესორის წოდება. 1995 წლიდან იგი ნიუ-იორკის აკადემიის წევრია. ამავე წელს მიენიჭა სოროსის ასოცირებული პროფესორის წოდება. 2011 წელს იგი არჩეულია ამერიკის ქიმიური საზოგადოების წევრად.

მ. გვერდწითელი არის საქართველოში მათემატიკური ქიმიის სკოლის ფუძემდებელი. მისი ხელმძღვანელობით ამ სფეროში დაცულია 2 სადოქტორო და 5 საკანდიდატო დისერტაცია. იგი არის ჟურნალის – „თსუ შრომები“ – რედაქტორის მოადგილე, „საქართველოს ქიმიური ჟურნალის“ ერთ-ერთი დამფუძნებელი და რედკოლეგიის წევრი. ამავე დროს იგი არის საქართველოს ჟურნალისტთა ფედერაციის წევრი და ამ მიმართულებით გამოქვეყნებული აქვს 100-ზე მეტი პუბლიცისტური წერილი და 40 კრებული.

წლების მანძილზე ბატონი მიხეილი იყო თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის დიდი სამეცნიერო საბჭოს წევრი, ქიმიის ფაკულტეტის დეკანის მოადგილე, ქიმიის დეპარტამენტის დირექტორი, საქართველოს ქიმიკოსთა საზოგადოების პრეზიდიუმის წევრი. ყველა ზემოაღნიშნულ თანამდებობაზე მუშაობისას, იგი დიდი გულისხმევით და პირნათლად ასრულებდა მასზე დაკისრებულ მოვალეობას. ამავე დროს იგი რამდენიმე საგრანტო პროექტის ავტორი და მონაწილეა.

მიხეილ გვერდწითელს გამოქვეყნებული აქვს 500-ზე მეტი მეცნიერული შრომა ქიმიის, მათემატიკის, ბიოლოგიის და ფსიქოლოგიის სფეროში. იგი არის 102 წიგნის (მათ შორის 6 ძირითადი და 20 დამხმარე სახელმძღვანელო), 4 სალექციო კურსის, 4 ბიბლიოგრაფიის, 15 მონოგრაფიის ავტორი.

ორ სხვა ქართველ ქიმიკოსთან ერთად ბატონი მიხეილი ქიმიის დარგში პირველი საყმაწვილო ენციკლოპედიის თანაავტორია, რომელმაც დიდი მოწონება და აღიარება ჰპოვა.

მ. გვერდწითელის თითოეულ შრომაში თუ პუბლიცისტურ წერილში, აშკარად ჩანს მისი ღრმა ცოდნა, უდიდესი განსწავლულობა და ბუნებით მომადლებული ნიჭი. იგი არის რუსული, ინგლისური ენების ბრწყინვალე მცოდნე. ზემოთ დასახელებული ყველა ეს თვისება ერთი ადამიანისათვის ჭეშმარიტად შთამბეჭდავია. ამას დაუმატეთ გასაოცარი ადამიანური ბუნება, რომელიც ასე უხვად აქვს მას მომადლებული.

უპირველეს ყოვლისა, ბატონი მიხეილი ახალგაზრდა თაობის შესანიშნავი აღმზრდელია. იშვიათად ნახავთ დღეს ისეთ ადამიანს, რომელსაც ასე გულთან მიჰქონდეს ახალგაზრდა კაცის ნებისმიერი გასაჭირი. ეს თვისება განსაკუთრებით უხვად აქვს მომადლებული. ამ სტრიქონების ავტორებს კარგად ახსოვთ, თუ წლების მანძილზე რამდენი ახალგაზრდისათვის გაუწვდია მას დახმარების ხელი. მას შეუძლია ხანგრძლივი დროის განმავლობაში უანგაროდ ამეცადინოს და კონსულტაცია გაუწიოს სტუდენტს ქიმიაში, მათემატიკაში, ფიზიკაში, უცხო ენაში.

ბატონი მიხეილი არის გამორჩეული ლექტორი, რაც განპირობებულია მისი საოცარი განსწავლულობით არა მხოლოდ ქიმიის, არამედ მეცნიერების სხვა დარგებშიც.

მ. გვერდწითელს ჰყავს შესანიშნავი ოჯახი. მეუღლე, მარეხ გვერდწითელი, ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატი, თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის თანამშრომელია. ვაჟი, ილია გვერდწითელი, ასევე ქიმიის მეცნიერებათა კანდიდატია. იგი ამჟამად უკრაინაშია და იქ განაგრძობს შრომით საქმიანობას. ქალიშვილი, ეკატერინე გვერდწითელი თსუ ფსიქოლოგიის დეპარტამენტის დოქტორანტია. და ბოლოს, ოჯახის სიამაყე, პატარა ცოტნე, რომელიც უსაზღვროდ უყვარს თავის პაპას. იმედი ვიქონიოთ, რომ მომავალში, ცოტნე არ უღალატებს ტრადიციას და ღირსეულად გააგრძელებს გვერდწითელების ოჯახის სახელოვან გზას.

შოთა სამსონია

საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის წევრ-კორესპონდენტი,
ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო უნივერსიტეტის ორგანული ქიმიის
მიმართულების სრული პროფესორი

გიორგი ჩაჩავა

ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, ივ. ჯავახიშვილის სახელობის თბილისის სახელმწიფო
უნივერსიტეტის ასოცირებული პროფესორი

ჟურნალ „მაცნე, ქიმიის სერიის“ სარედაქციო კოლეგია

CONGRATULATION

Ivane Javakhishvili Tbilisi State University and the Editorial Board of the Proceedings of the Georgian National Academy of Sciences, chemical series, congratulate Doctor of Chemical Sciences, Professor Mikhail Gverdsiteli, wonderful person, outstanding scientist and teacher, with jubilee of 60th anniversary.

ПОЗДРАВЛЕНИЕ

Тбилисский государственный университет им. И.Джавахишвили и Редакционная коллегия журнала «Известия Национальной Академии наук Грузии. Серия химическая», поздравляют доктора химических наук, профессора Михаила Ильича Гвердцители, замечательного человека, выдающегося учёного и преподавателя, со славным юбилеем 60-тилетия.

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 სარედაქციო 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 – შავ-თეთრი გრაფიკული (*.bmp, *.dib, *.jpg, *.gif და სხვ.) ფაილების სახით. სამეცნიერო სტატიების ავტორების დასახმარებლად რედაქციის მიერ გათვალისწინებულია როგორც სტანდარტული ელექტრონული ფორმატები სამივე ენაზე, ისე სხვა ტექნიკური მომსახურება. Chemical Abstracts-სა (ინგლისურ ენაზე) და საქართველოს რეფერატულ ჟურნალში (ქართულ და ინგლისურ ენებზე) სტატიის რეფერირებისათვის ავტორი ვალდებულია გაითვალისწინოს შინაარსობრივი რეზიუმეების მომზადება ორივე ენაზე.

სარედაქციო კოლეგიასთან შეთანხმებული საფასური უნდა იყოს გადარიცხული საქართველოს მეცნიერებათა ეროვნული აკადემიის ანგარიშზე “ლიბერტი” ბანკში № GE80LB0121115150495000, საიდენტიფიკაციო კოდი 203851536.

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 monochrome (*.bmp, *.dib) or black/white (*.jpg, *.gif, etc.) files. To help Authors of scientific articles, standard Georgian, English, and Russian formats are provided as well as other technical service and support. For references of the article in the Chemical Abstracts (in English) and in the Georgian Abstracts Journal (in Georgian and in English) authors are obliged to foresight substantial summaries in both languages.

Agreed with the Editorial Board publishing expences are to be paid at the Liberty Bank on the account of the Georgian National Academy of Sciences No GE80LB0121115150495000, identification code 203851536.

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), а рисунки, чертежи и фотоснимки – в виде черно-белых графических (*.bmp, *.dib, *.jpg, *.gif и др.) файлов. Для оказания помощи авторам научных статей, редакция предусматривает стандартные электронные формы на всех трех языках, а также другую техническую поддержку. Для реферирования статьи в Chemical Abstracts (на английском языке) и Грузинском реферативном журнале (на английском и грузинском языках) авторам следует предусмотреть содержательные резюме на обоих языках.

Оплата расходов по публикации производится перечислением согласованной с коллегией суммы на счёт Национальной Академии наук Грузии в банке «Либерти» № GE80LB0121115150495000, идентификационный код 203851536.