

Проведены также измерения уровней ионизирующе-го излучения по мощности амбиентного эквивалента дозы гамма-излучения и амбиентного эквивалента дозы гамма-излучения. Всего было выполнено более 100 радиометрических измерений. Превышения нормативных значений не выявлено ни в одной из точек, однако были обнаружены зоны с повышенным уровнем гамма-радиации по сравнению с фоновым, но эти превышения значительно ниже нормативных значений.

С использованием разработанного программного обеспечения составлены динамические карты физических загрязнений урбанизированных территорий (рис. 6—9), позволяющие наглядно представить значения электромагнитных полей и гамма-радиации в обследованных зонах и их соответствие нормативным требованиям, а также проследить динамику изменения их значений при последующих измерениях в указанных на картах точках.

Проведенные исследования позволяют сделать следующее общее заключение по работе: обследуемый участок территории, отводимой под производство бензола АО «КуйбышевАзот», соответствует экологическим требованиям по электромагнитным и ионизирующим излучениям. Однако необходимо предусмотреть меры по недопущению свободного доступа персонала АО «КуйбышевАзот» и населения г. Тольятти в зоны ЛЭП на территории участка.

\* \* \*

Представленные исследования проводились сотрудниками аттестованной научно-исследовательской лаборатории НИЛ-9 «Виброакустика, экология и безопасность жизнедеятельности» Тольяттинского государственного университета и ОАО «КуйбышевАзот».

УДК 628.33/36

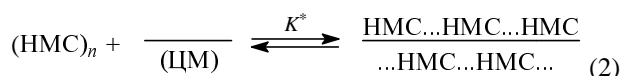
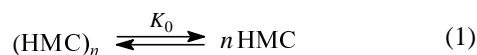
## Особенности взаимодействия карбамида с инертными цепными молекулами

А. В. Артёмов, С. Я. Садивский

АРСЕНИЙ ВАЛЕРЬЕВИЧ АРТЁМОВ — доктор химических наук, академик РИА, профессор Московского государственного университета дизайна и технологии.

СЕРГЕЙ ЯРОСЛАВОВИЧ САДИВСКИЙ — начальник технического отдела ОАО «КуйбышевАзот».

Известно, что в растворе в присутствии инертных цепных молекул ассоциированные низкомолекулярные соединения способны диссоциировать вблизи цепной молекулы с образованием неассоциированных соединений [1, 2]. Этот процесс может быть представлен в виде следующих равновесных процессов:



HMC — низкомолекулярное соединение, ЦМ — цепная молекула

Константы  $K^*$  и  $K_0$  различаются на поправочный коэффициент  $K$  (имеющий смысл константы равновесия):

$$K^* = K_0 \cdot K \quad (3)$$

Коэффициент  $K$  учитывает влияние на константу диссоциации низкомолекулярного соединения добавок инертных цепных молекул. Зависимость величины  $K$  от параметров состояния системы описывается уравнением:

$$\ln K = C_1/(C_1 + C_2) \times \ln[(C_1 + C_2)/(C_1 + zC_2)] + C_2/(C_1 + C_2) \times \ln[z(C_1 + C_2)/(C_1 + zC_2)] - C_1/(C_1 + nC_2) \times \ln[m(C_1 + nC_2)/(mC_1 + znC_2)] - nC_2/(C_1 + nC_2) \times \ln[z(C_1 + nC_2)/(mC_1 + znC_2)] - C_1/(C_1 + C_2) \times \ln[C_1/(C_1 + C_2)] - C_2/(C_1 + C_2) \times \ln[C_2/(C_1 + C_2)] + C_1/(C_1 + nC_2) \times \ln[C_1/(C_1 + nC_2)] + nC_2/(C_1 + nC_2) \times \ln[nC_2/(C_1 + nC_2)] \quad (4)$$

где  $C_1$  и  $C_2$  — концентрация низкомолекулярного соединения и цепных молекул, соответственно;  $n$  — число молекул низкомолекулярного соединения в ассоциате;  $z = r_2/r_1$ ;  $r_1$  и  $r_2$  — число мест в квазирешетке, занятых молекулой низкомолекулярного соединения и цепной молекулой, соответственно;  $m$  — увеличение числа мест квазирешетки, занятых молекулой неассоциированного низкомолекулярного соединения по сравнению с ассоциированным.

Подробный анализ уравнения (4) и его частные решения приведены в работе [2]. На рис. 1 показана зависимость  $\ln K$  от величины  $P = C_1/C_2$  при различных значениях  $z$  (величина, которая пропорциональна длине цепной молекулы) [3]. Эта зависимость, как видно из рисунка, имеет сложный полиэкстремальный характер.

В настоящей работе приводятся объяснения некоторых особенностей взаимодействия карбамида с цепными (инертными) молекулами с позиций предположений о влиянии добавок цепных молекул на равновесие в растворах ассоциированных низкомолекулярных соединений. В растворах карбамид и близкие к нему по строению соединения существуют предпочтительно в виде ассоциатов [4—6]. Эти ассоциаты при взаимодействии с цепными молекулами, например с парафинами [7], стеариновой кислотой [8], образуют достаточно прочные аддукты. Наиболее подробно исследованы аддукты, образованные карбамидом и линейными парафиновыми углеводородами с числом атомов углерода в

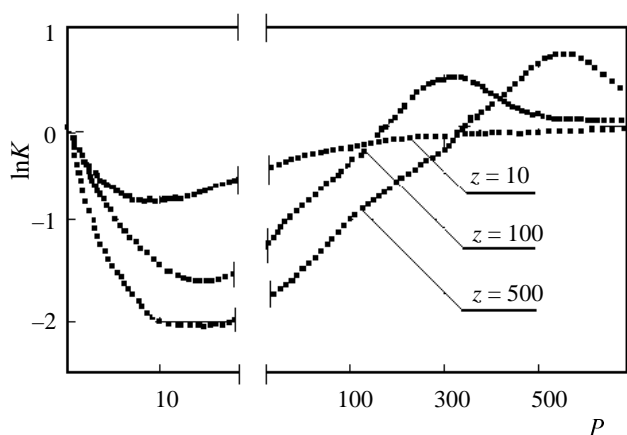
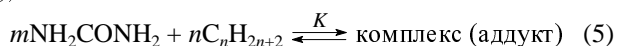


Рис. 1. Зависимость  $\ln K$  от величины  $P = C_1/C_2$  (уравнение 4). Расчет проведен для случая  $n = 4$  и  $m = 2$ . Данные работы [3]

цепи не менее 6 (аддукт могут образовывать и длинноцепочечные углеводороды с короткими разветвлениями или циклическими структурами на конце цепи) [9]. По данным рентгеноструктурного анализа [9], карбамид может существовать в двух кристаллических модификациях — тетрагональной и гексагональной. Чистый карбамид имеет тетрагональную структуру, каждая кристаллическая ячейка которой состоит из четырех молекул. Это плотноупакованный кристалл, не имеющий свободного пространства, в котором могли бы разместиться молекулы другого вещества. В процессе комплексообразования происходит перестройка кристаллической структуры карбамида из тетрагональной в гексагональную. Гексагональная кристаллическая ячейка состоит из шести молекул карбамида, расположенных по спирали и повернутых друг относительно друга на угол  $120^\circ$ . При таком построении между молекулами карбамида создается свободное пространство — канал, в котором и могут размещаться молекулы другого вещества. Диаметр канала в узкой части составляет  $4,9 \text{ \AA}$ , а в широкой — около  $6 \text{ \AA}$ . Именно поэтому комплексы с карбамидом могут образовывать лишь те молекулы, диаметр которых в поперечном сечении меньше диаметра канала. Такой размер имеют молекулы  $n$ -алканов ( $3,8\text{--}4,2 \text{ \AA}$ ) [9].

Молекулы карбамида в гексагональной структуре, как и в тетрагональной, ассоциированы за счет водородных связей, которые возникают между атомами водорода аминогруппы одних молекул и кислородными атомами других. При перестройке в гексагональную структуру (в комплексе) длины водородных связей уменьшаются с  $2,99$  до  $2,93 \text{ \AA}$ , что делает эту структуру энергетически еще более прочной. В отсутствие вещества, способного к образованию комплекса, гексагональная структура кристаллов карбамида существовать не может [9].

Обычно процесс взаимодействия карбамида с  $n$ -алканами (считая его сугубо физическим процессом [7]), записывают в виде:



Однако при такой записи процесса неясным остается вопрос о том, каким образом молекула  $n$ -алкана (или длинная  $n$ -алкильная группа) попадает в канал и образует комплекс гексагональной структуры. Представить этот процесс как физическое взаимодействие  $n$ -алкана с каналом в гексагональной структуре нет оснований: во-первых, «свободной» гексагональной структуры комплекса вообще не существует (эта структура образуется в процессе самого комплексообразования), а тетрагональная структура не имеет канала и, во-вторых, на невозможность образования комплекса за счет непосредственного входа молекул  $n$ -алкана в канал гексагональной структуры (даже если бы эта структура существовала в растворе) указывают экспериментальные результаты, полученные при изучении самого процесса комплексообразования. Так, в соответствии с [9] величина  $\lg K$  возрастает с увеличением числа атомов углерода в молекуле  $n$ -алкана (рис. 2). Однако трудно предположить, что чем больше длина цепи  $n$ -алкана, тем выше вероятность его попадания в канал гексагональной структуры карбамида. Скорее всего при такой интерпретации характер этой зависимости должен быть обратным.

Для объяснения процесса комплексообразования в жидкой фазе между  $n$ -алканом (или другой цепной молекулой) и карбамидом предлагается чисто термодинамический подход, основанный на деформированной решетчатой модели И. Пригожина [10]. В соответствии с этим подходом увеличение коэффициента  $K$  с ростом числа атомов углерода в молекуле  $n$ -алкана (увеличение длины цепи молекулы) может быть объяснено чисто энтропийным фактором — с увеличением длины цепи

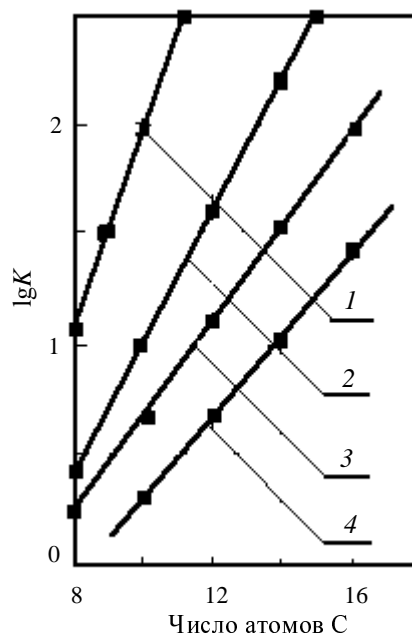


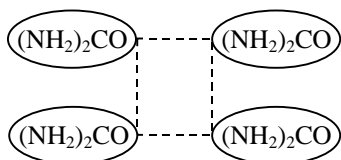
Рис. 2. Зависимость  $\lg K$  от числа атомов углерода в молекуле  $n$ -алкана при различных температурах [8]:

1 — 273 К; 2 — 298 К; 3 — 313 К; 4 — 323 К

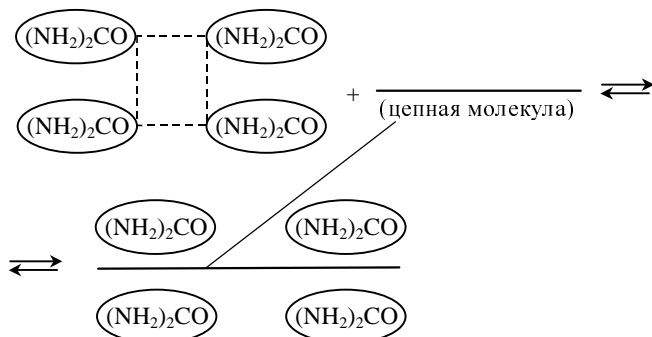
возрастает число вариантов расположения неассоциированной молекулы низкомолекулярного соединения (в нашем случае карбамида) вблизи цепной молекулы. При этом характер зависимости  $\ln K$  от  $z$  в определенных интервалах этой величины совпадает с характером зависимости, приведенной на рис. 2.

В связи с вышеизложенным нам представляется возможным рассматривать процесс взаимодействия между карбамидом и инертной цепной молекулой (*n*-алкана) как состоящий из следующих основных стадий.

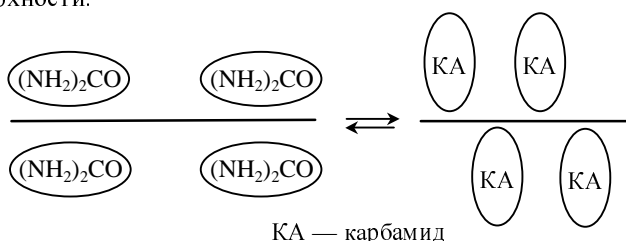
1. В растворе молекулы карбамида находятся в виде ассоциатов, образованных за счет водородных связей между атомами водорода аминогруппы одних молекул и кислородными атомами других молекул. Упрощенно этот ассоциат (предполагая сохранение тетрагональной структуры в растворе) можно представить в виде:



2. Введение в раствор цепной молекулы (*n*-алкана) приводит к разрушению (частичному или полному) водородных связей в ассоциате и образованию вблизи этой цепной молекулы неассоциированных молекул карбамида:



3. Расположение неассоциированных молекул  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  в ближнем окружении цепной молекулы не является случайным. Известно [1, 11], что распад ассоциата и образование неассоциированных молекул низкомолекулярного соединения вблизи цепи (или поверхности) одновременно может сопровождаться ориентацией этих молекул относительно самой цепи или поверхности:



4. Ориентация молекул  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  вблизи цепи снова приводит к образованию водородных связей между молекулами  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . При этом сама цепь оказывается окруженной этими молекулами (молекула *n*-алкана располагается внутри канала), и ассоциат, построенный таким образом (имеющий, как установлено, гексагональную структуру, по-видимому, за счет дополнительного взаимодействия еще двух молекул  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  в локальном месте цепи), будет отличаться от исходного ассоциата  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ . Этим и можно объяснить уменьшение длины водородной связи от 2,99 до 2,93 Å в гексагональной структуре по сравнению с тетрагональной структурой ассоциата в растворе.

Расположение неассоциированных молекул  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  вблизи цепи и последующая ориентация этих молекул может приводить к изменению самой цепи — она становится более ориентированной и менее подвижной. Именно этим, по-видимому, и можно объяснить резкое возрастание разрывного удлинения целлюлозных пленок, полученных из высококонцентрированного раствора вискозы, содержащего добавки карбамида (рис. 3.).

Процесс взаимодействия карбамида с цепными молекулами был также экспериментально исследован в водных растворах  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , содержащих полиэтиленгликоль с относительной молекулярной массой 5000 и 20000. Для полученных растворов измеряли вязкостные характеристики. Результаты этого исследования приведены на рис. 4 (в качестве вязкостной характеристики использовано время истечения раствора  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  через калиброванный капилляр). Как видно из приведенных экспериментальных данных, зависимость вязкости растворов от соотношения концентраций карбамида и полиэтиленгликоля хорошо согласуется с видом приведенной на рис. 1 зависимости  $\ln K$  от  $P$ . Это, по-видимому, еще раз

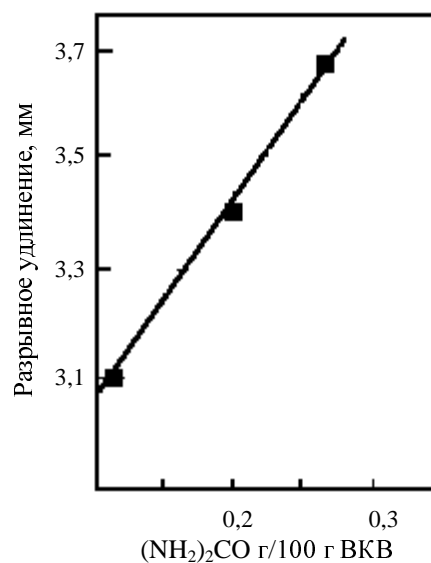


Рис. 3. Влияние добавок  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  на разрывное удлинение целлюлозных пленок, полученных из высококонцентрированного раствора вискозы (ВКВ)

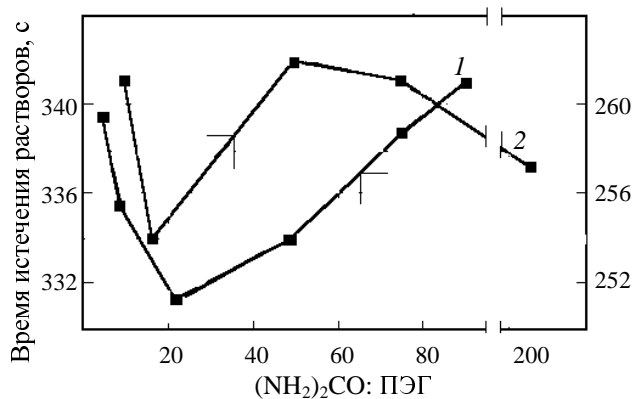
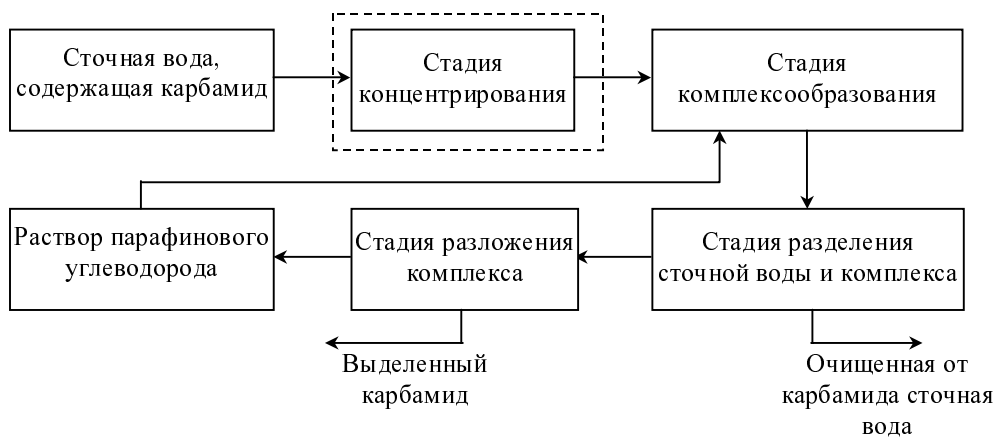


Рис. 4. Зависимость вязкости водных растворов  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , содержащих полиэтиленгликоль, от мольного соотношения  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  и полиэтиленгликоля (ПЭГ).

M<sub>ПЭГ</sub>: 1 — 5000, 2 — 20000

подтверждает правильность высказанных предположений о влиянии добавок цепных молекул на равновесие между ассоциированными и неассоциированными формами низкомолекулярных соединений.

Процесс комплексообразования карбамида с цепными парафиновыми углеводородами может быть использован для разработки метода выделения карбамида из сточных вод производства (с предварительным концентрированием или без этой стадии, см. схему).



Схема

\*\*\*

Авторы выражают признательность профессору Э.Ф. Вайнштейну за обсуждение результатов данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Вайнштейн Э.Ф., Стовбун Е.В. В сб.: Строение вещества и строение молекул. Калинин, 1984, с. 55—59.
2. Артемов А.В., Вайнштейн Э.Ф. В сб.: Химическое модифицирование полимерных материалов, поверхностно активные вещества и дисперсии полимеров в текстильной и легкой промышленности и производстве химических волокон. М., 1990, с. 39—61.
3. Линков В.М., Антоновский В.Л., Шевелев В.В. Там же, М., 1990, с. 62—65.
4. Ohtaki H., Itoh S. Z. Naturforsch., 1985, A40, № 12, S. 1351—1352.
5. Shukla Abhay, Isaacs E.D., Hamann D.R., Platzman P.M. Phys. Rev. B., 2001, v. 64, № 5, p. 052101/1—052101/4.
6. Hof Fraser, Craig Stefen L., Nuckolls Colin, Rebec Julius. Angew. Chem. Int. Ed., 2002, v. 41, № 9, S. 2489—2508.
7. Fukao K., Miyaji H., Asai K. J. Chem. Phys., 1986, v. 11, p. 6360—6368.
8. Casal H.L., Cameron D.G., Kelusky E.C., Tulloch A.P. Ibid., 1984, v. 81, p. 4322—4327.
9. Черножуков Н.И. Технология переработки нефти и газа. Ч. 3. М.: Химия, 1978, с. 209—235.
10. Пригожин И., Дефей Р. Химическая термодинамика. М.: Наука, 1966, с. 303.
11. Артемов А.В., Вайнштейн Э.Ф. Ж. прикл. химии, 1990, № 9, с. 2099—2102.