

Научная статья

УДК 54.03

ВЛИЯНИЕ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ НИЗКОЧАСТОТНЫХ МАЛОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ВОЗДЕЙСТВИЙ НА КИНЕТИКУ ДЕКОЛОРИЗАЦИИ ТИАЗИНОВОГО КРАСИТЕЛЯ

ст. преп. Н. А. Богатов¹⁻³, проф. В. В. Меньшиков^{1,4}, проф. Г. Н. Фадеев², доц. В. С. Болдырев^{2,5},
ст. преп. А.С. Савина^{1,5}, А.П. Зоткин^{1,5}

¹ Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева, 125047, г. Москва, Миус-ская пл., 9

² Московский государственный технический университет имени Н.Э. Баумана, 105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1

³ НИЦ «Курчатовский институт» — ИРЕА, 107076, г. Москва, ул. Богородский Вал, 3

⁴ Научно-производственное объединение «Лакокраспокрытие», 141370, Московская обл., Хотьково, Художественный пр-д, 2е

⁵ Арктический научно-исследовательский центр, Академия наук Республики Саха (Якутия), 677000, Респ. Саха, г. Якутск, ул. Петровского, 1

nikitabogatov@list.ru

Аннотация: В представленной работе приведены результаты исследования влияния мощности и типа колебаний малоэнергетических аксиальных акустических воздействий на изменение оптической плотности в реакции деколоризации тиазинового метиленового синего тиосульфатом натрия. Полученные данные позволяют лучше понимать процессы, протекающие в низкочастотных полях, которые могут существенно улучшить свойства рассматриваемого красителя как пигмента для лакокрасочных материалов.

Ключевые слова: деколоризация, красители, метиленовый синий, пигмент, низкочастотные воздействия.

THE VIBRATORY PARAMETERS INFLUENCE OF LOW-FREQUENCY AND LOW-ENERGY EFFECTS ON THE THIAZINE DECOLORATION KINETICS

Senior Lecturer N. A. Bogatov¹⁻³, Prof. V. V. Men'shikov^{1,4}, Prof. G. N. Fadeev², Ph.D. V. S. Boldyrev^{2,5},
Senior Lecturer A. S. Savina^{1,5}, A. P. Zotkin^{1,5}

Abstract: This work presents the results of the effect of the power and the type of vibration of low-energy axial acoustic study effects on the change in optical density in the decolorization reaction of thiazine methylene blue with sodium thiosulfate. The obtained data make it possible for better understanding the processes occurring in low-frequency fields, which can significantly improve the properties of the dye under consideration as a pigment for paints and varnishes.

Keywords: decolorization, dyes, methylene blue, pigment, low frequency exposure .

ВВЕДЕНИЕ

Метиленовый синий является достаточно дешевым красителем тиазиновой группы. Чаще всего производитель поставляет его в виде двойной соли с хлористым цинком; он легко растворяется в воде со светло-синим, голубым окрашиванием. Из-за чистоты оттенка и исключительной прочности по отношению к стирке (в частности с применением хлора) метиленовый синий применяется для крашения хлопка по танниновой протраве и в ситцепечатании. Краситель плохо выбирается шерстью, но хорошо шелком, и практически не применяется в лакокрасочной промышленности.

Это связано с тем, что он обладает существенным недостатком — высокой чувствительностью к свету. Он известен как фотосенсибилизатор. В результате взаимодействия с квантом света происходит перенос энергии на кислород, благодаря чему он переходит в так называемое синглетное состояние, что впоследствии приводит к необратимой диссоциации красителя и потери исходного качества крашения изделий текстильной промышленности. Все это существенно ограничивает применение метиленового синего непосредственно как пигмента для лакокрасочных материалов (ЛКМ). Тем не менее в настоящее время существует потребность в импортозамещении зарубежных готовых красок и пигментов для их производства [1]. Решение описанной проблемы позволит применять достаточно дешевый пигмент в интересах отечественной лакокрасочной отрасли и в других отраслях народного хозяйства.

Однако последние результаты в области исследования влияния низкочастотных малоэнергетических колебаний инфразвукового и начала звукового диапазонов на скорость химической реакции позволяют предположить создание методики крашения, основанной на аксиальных воздействиях внешнего акустического поля, которая позволит не только улучшить процессе внесения красящего вещества внутрь структуры тканей, но и существенно улучшить фотохимические свойства метиленового синего. Применение новых способов физического воздействия для повышения качества и уменьшения энергоемкости производства красящих веществ является одной из главных современных задач отрасли [2, 3].

Низкочастотные акустические поля и их влияние на химические процессы и реакции являются той областью физико-химических исследований, которые отвечают новым вызовам отрасли, связанным с повышением энерго- и ресурсоэффективности.

Известны работы по применению низкочастотных аксиальных акустических колебаний в различных отраслях химии и химической технологии [4]. Так, малоэнергетические колебания могут приводить к дегазации, эмульгированию, диспергированию, гомогенизации (в том числе высоковязких веществ), очистке поверхностей, а также к изменению кинетики химических реакций.

При этом во всех явлениях, порожденных внешним физическим полем, наблюдается эффект оптимальной частоты. Хотя для некоторых окислительно-восстановительных реакций отмечается эффект ингибирования, можно уверенно утверждать, что для любого химического процесса, протекающего в поле низкочастотных воздействий, в зависимости от частоты можно установить значение, при котором скорость наблюдаемого процесса максимальна. При этом экстремальная зависимость, на которой будут наблюдаться минимумы и максимумы, располагается в диапазоне частот от 1 до 100 Гц.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе представлены результаты исследования влияния низкочастотных аксиальных малоэнергетических колебаний на кинетику окислительно-восстановительной реакции деколоризации тиазинового красителя метиленового синего тиосульфатом натрия. Если интерес к красителю в данной работе обосновывался ранее, то выбор тиосульфата натрия как восстановителя обусловлен тем, что на его состояние влияет растворенный в реакционной среде кислород, что позволяет получить реакцию, на кинетику которой в значительной степени влияет кислород.

Основные параметры установки, на которой проводились эксперименты, описаны в более ранних работах [5–8]. В основе экспериментального стенда находится линейный колебательный контур, на котором закреплен фторопластовый поршень, погруженный в реакционную среду. Колебательный контур подключен к генератору низких частот через усилитель,

что позволяет менять не только частоту, но и мощность подаваемого воздействия на исследуемую окислительно-восстановительную реакцию. Изменения в исследуемой системе фиксировали методом абсорбционной спектроскопии с помощью спектрофотометра UNICO-1201 перед и после 20-минутного воздействия на образец.

Экспериментально было получено отношение изменения оптической плотности образца, подвергнутого низкочастотному воздействию, к контрольному образцу для мономерной и димерной форм красителя на частоте 75 Гц. Данная частота выбрана из соображений, что при таком значении, исходя из анализа литературы, возможно образование большого деформационного пузыря, который является следствием силы Бьеркнеса [4]. Поэтому было принято решение уделить особое внимание исследованию изменения оптической плотности для мономерной формы метиленового синего на частоте 75 Гц. Для данной частоты было решено определить зависимость воздействия низкочастотных колебаний от разных мощностей внешнего аксиального воздействия. Мощность подаваемого малоэнергетического акустического воздействия изменяли с помощью подаваемого напряжения с усилителя на линейный колебательный контур. Нами были выбраны следующие напряжения: 3, 5, 7, 9 В (табл. 1).

Таблица 1. Влияние мощности на отношение изменения оптической плотности образца, подвергнутого низкочастотному воздействию, к контрольному образцу для частоты в 75 Гц в области инфразвукового диапазона для мономерной и димерной форм метиленового синего

Напряжение, В	Мономерная форма	Димерная форма
3	0,584±0,145	0,501±0,137
5	0,850±0,185	0,715±0,241
7	0,635±0,052	0,610±0,040
9	0,833±0,224	0,815±0,241

Таблица 2. Влияние мощности подаваемого сигнала на отношение изменения оптической плотности образца, подвергнутого низкочастотному воздействию, к контрольному образцу при различных частотах для мономерной формы

Частота, Гц	Напряжение 3В	Напряжение 5В
10	0,417±0,127	0,561±0,124
13	0,895±0,114	0,761±0,113
16	0,563±0,186	0,517±0,109
19	0,903±0,107	0,947±0,070
22	0,424±0,157	0,461±0,044

По результатам эксперимента было установлено, что увеличение или уменьшение мощности воздействия не приводит к изменению значения отношения изменения оптической плотности образца, подвергнутого низкочастотному воздействию, к контрольному образцу — отношение остается меньше единицы для обеих форм красителя, что говорит о невозможности появления «акустического катализа», путем изменения мощности внешних акустических колебаний. Поскольку при малых значениях мощности на частоте 75 Гц результат аналогичен инфразвуковому воздействию, который был описан в других работах [9–13], было решено сфокусировать внимание на исследовании влияния частот в диапазоне от 10 до 22 Гц.

Нами были выбраны следующие частоты: 10, 13, 16, 19 и 22 Гц. Выбор частоты 16 Гц обосновывается тем, что это граница между инфразвуком и слышимым человеком диапазоном частот. От данной величины было решено взять по 2 частоты в сторону как увеличения, так и уменьшения значения частот с шагом в 3 Гц (табл. 2, 3). От значений напряжений в 7 и 9 В было решено отказаться, ввиду того что амплитуды колебаний при таких значениях становятся соизмеримыми с размерами реакционной среды.

Из экспериментальных данных можно сделать вывод, что в начале слышимого человеком диапазона частот изменение подаваемого

Таблица 3. Влияние мощности подаваемого сигнала на отношение изменения оптической плотности образца, подвергнутого низкочастотному воздействию, к контрольному образцу при различных частотах для димерной формы

Частота, Гц	Напряжение 3В	Напряжение 5В
10	0,231±0,120	0,496±0,136
13	0,867±0,175	0,635±0,129
16	0,504±0,173	0,425±0,123
19	0,865±0,137	0,864±0,130
22	0,430±0,255	0,389±0,066

напряжения, а следовательно, и мощности, не приводит к изменению рассматриваемого соотношения (изменения оптической плотности к контрольному образцу). Но при понижении напряжения на частотах 13 и 16 Гц происходит увеличение данного соотношения. А на частоте 10 Гц происходит обратная ситуация — понижение разницы потенциалов на усилителе приводит к уменьшению соотношения, что свидетельствует об усилении явления ингибирования низкочастотными малоэнергетическими аксиальными колебаниями модельной окислительно-восстановительной реакции. При этом результаты для димерной и для мономерной форм тиазинового красителя аналогичны.

Для определения влияния основных параметров колебательного воздействия нами исследовано влияние такой характеристики, как тип подаваемого сигнала для обеих форм тиазинового красителя на частотах 10, 15, 20 Гц (табл. 4, 5).

Из полученных результатов следует, что изменение типа сигнала с гармонического на П-образный не приводит к изменению исследуемого соотношения ни для димерной, ни для мономерной форм метиленового синего.

ВЫВОДЫ

Обсуждение полученных результатов приводит к пониманию, что частота воздействия является не единственным параметром, определяющим кинетику для сонохимических реакций инфразвукового и начала звукового диапазонов. Так, на одних и тех же частотах при разных мощностях наблюдаются совершенно разные значения изменения оптической плотности. При этом нет четкой закономерности, связанной с изменением мощности внешнего воздействия. Все это говорит о нелинейных стохастических процессах, протекающих в поле низкочастотных акустических воздействий. Также

Таблица 4. Сравнение влияния типа сигнала на отношение изменения оптической плотности образца, подвергнутого низкочастотному воздействию, к контрольному образцу при различных частотах в области инфразвукового диапазона для мономерной формы

Частота, Гц	Гармонический сигнал	П-образный сигнал
10	0,574±0,139	0,547±0,101
15	0,625±0,202	0,636±0,234
20	0,613±0,256	0,615±0,132

Таблица 5. Сравнение влияния типа сигнала на отношение изменения оптической плотности образца, подвергнутого низкочастотному воздействию, к контрольному образцу при различных частотах в области инфразвукового диапазона для димерной формы

Частота, Гц	Гармонический сигнал	П-образный сигнал
10	0,565±0,165	0,527±0,077
15	0,492±0,114	0,607±0,124
20	0,592±0,192	0,576±0,207

можно предположить влияние силы Бьеркнеса, которая приводит к объединению растворенных пузырьков газа, в частности кислорода, в микропузыри, влияя на кинетику окислительно-восстановительной реакции тиазинового красителя метиленового синего с тиосульфатом натрия, хотя ранее не встречались сообщения о проявлении этой силы в инфразвуковом диапазоне. Однако отсутствие различий в результатах для разных типов сигналов несколько удивляет и позволяет предположить, что основную роль играют не столько параметры внешнего поля, сколько характеристики самой установки: геометрия поршня и сосуда, толщина зазора между поршнем и стенками и т.д.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- Нет принципиальных отличий при воздействии низкочастотными колебаниями на рассматриваемую окислительно-восстановительную реакцию синусоидальным или П-образным сигналом на частотах 10, 15, 20 Гц.
- Увеличение или уменьшение мощности не приводит к исчезновению эффекта «инфразвукового ингибирования». На различных частотах изменение мощности приводит к различным результатам влияния внешнего акустического поля на модельную окислительно-восстановительную реакцию.
- Сила Бьеркнеса оказывает значительное влияние в инфразвуковом диапазоне низкочастотных акустических аксиальных воздействий на химические соединения и реакции, что говорит о сложных нелинейных стохастических процессах, которые протекают в малоэнергетических физических полях акустической природы.
- Частота не является единственным параметром, которое оказывает влияние на сонохимические превращения в инфразвуковом и начале звукового диапазонах частот. ♦

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-33-90152

Funding: The reported study was funded by RFBR, project number 20-33-90152

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Об утверждении плана по развитию производства малотоннажной химии [Текст]: офиц. текст [б.и.] — распоряжение Минпромторга во исполнение пункта 16 Плана мероприятий («дорожной карты») № 954-р от 15 декабря 2017 г. № 2834-р.
2. Рекомендации по диспергированию // Лакокрасочные материалы и их применение. 2020. № 11. С. 14–17.
3. Полимерные диспергирующие и смачивающие добавки // Лакокрасочные материалы и их применение. 2020. № 11. С. 11–13.
4. Маргулис М.А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. М: Химия, 1986. 288 с.
5. Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И. Биологически активные клатраты амилоидин и амилопектоидин в поле низкочастотных акустических воздействий // Доклады академии наук. 2012. Т. 446, № 4. С. 446–470.
6. Болдырев В.С., Фадеев Г.Н., Маргулис М.А., Назаренко Б.П. Кинетика превращений иодсодержащих клатратов при акустических воздействиях // Журнал физической химии. 2013. Т. 87, № 9. С. 1608–1611.
7. Болдырев В.С. Действие низкочастотных колебаний на биохимически активные структуры: дисс. ... канд. техн. наук. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2013.
8. Фадеев Г. Н., Болдырев В.С., Синкевич В.В. Звукохимические превращения хелатных и клатратных структур в поле низкочастотных акустических воздействий // Доклады академии наук. 2015. Т. 462, № 4. С. 426–430.
9. Фадеев Г. Н., Болдырев В.С., Богатов Н.А., Николаев А.Л. Ингибирование окислительно-восстановительной реакции в поле низкочастотных воздействий // Доклады академии наук. 2019. Т. 487, № 3. С. 45–48.
10. Фадеев Г. Н., Болдырев В.С., Богатов Н.А., Николаев А.Л. Особенности окислительно-восстановительного процесса в поле низкочастотного воздействия // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки. 2020. № 1. С. 80–90.
11. Каверинский В.С., Каверинский Д.В. Неожиданные свойства традиционных пигментов // Лакокрасочные материалы и их применение. 2021. № 4. С. 29–34.
12. Каверинский В.С., Каверинский Д.В. О шероховатости лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2020. № 4. С. 49–51.
13. Никитина С., Деменок А. Что нужно знать про перламутровые пигменты // Лакокрасочные материалы и их применение. 2021. № 1–2. С. 38–41.