

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ДИСУЛЬФИДОВ КАК ГИДРОФОБИЗАТОРОВ ДЛЯ СОЗДАНИЯ РЕЖИМА КАПЕЛЬНОЙ КОНДЕНСАЦИИ НА МЕДЕСОДЕРЖАЩИХ ПОВЕРХНОСТЯХ

О.И. Остроухова, В.С. Мокрушин

*ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург*

Научная работа направлена на решение фундаментальной проблемы органической химии, связанной с проведением комплексных исследований по разработке оптимальных методов синтеза стимуляторов капельной конденсации на основе дисульфидов и изучению процесса капельной конденсации водяного пара на медесодержащих поверхностях, решение этой проблемы имеет большое прикладное значение т.к. поможет интенсифицировать процессы теплообмена в конденсаторах, что является одним из направлений совершенствования конденсационных установок паровых турбин.

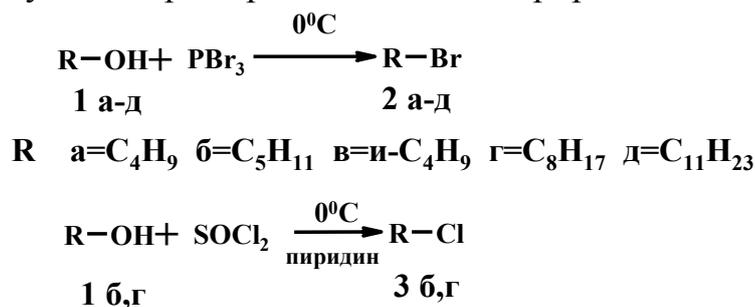
Цель и задачи работы

Создание на основе ряда органических соединений новых материалов, способных образовывать на поверхности металлов органические пленки с функционально востребованными свойствами и установление взаимосвязи между их составом, структурой и свойствами.

Научный задел

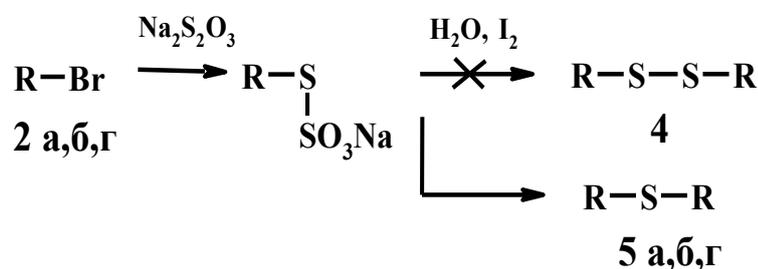
Нами были проведены исследования по синтезу дисульфидов различными методами. В качестве исходных соединений были выбраны различные алифатические спирты **1**, являющиеся многотонажными продуктами органического синтеза, имеющие короткоцепочечную, длинноцепочечную и разветвленную структуру, из которых были получены бромпроизводные **2 а-д** и хлорпроизводные **3 а,г** (схема 1).

Схема 1. Получение бромпроизводных и хлорпроизводных



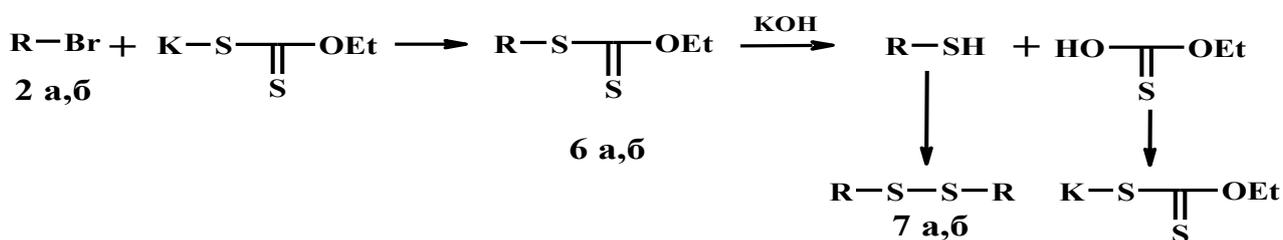
Одним из методов получения дисульфидов является реакция бромпроизводных **2** с тиосульфатом натрия через соли Бунте по схеме 2.

Схема 2. Получение дисульфидов через соли Бунте



При анализе полученных продуктов найдено, что дисульфиды в этой реакции не образуются, а реакция приводит к образованию только диалкилсульфидов **5**. Следующим методом по получению дисульфидов является синтез их с помощью этилксантогената калия (схема 3).

Схема 3. Получение дисульфидов через ксантогенаты

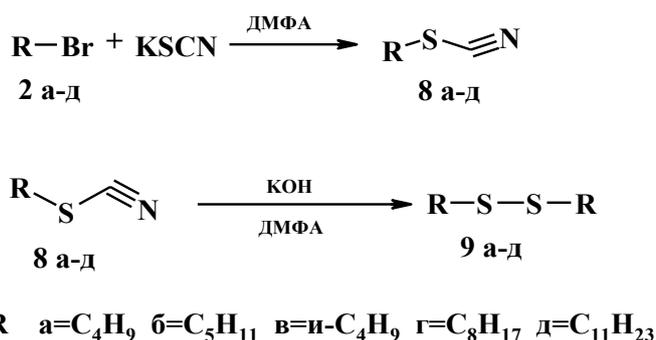


К сожалению, выделить в чистом виде продукты **6** и **7** не удалось, т.к. исходные вещества обладают большой летучестью и неприятным запахом и работа с ними сопряжена с большими трудностями. Хотя метод является перспективным, но требует дополнительной проработки всех технологических операций.

Еще одним методом получения дисульфидов является реакция бромпроизводных с Na_2S_2 , но в качестве продуктов этой реакции получается трудно разделяемая смесь сульфидов и полисульфидов.

Следующим методом является метод получения дисульфидов **9** через тиоцианаты **8**. Данная реакция протекает по радикальному механизму (схема 4).

Схема 4. Получение дисульфидов из тиоцианатов



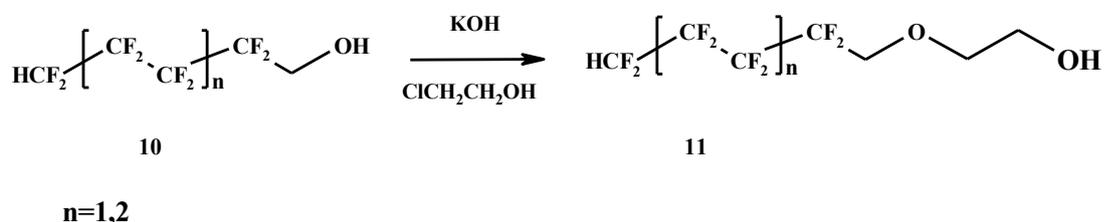
Данный метод является наиболее приемлемым для получения дисульфидов.

Строение полученных соединений **2-9** было подтверждено данными ЯМР ^1H спектроскопии и элементного анализа.

Для проведения дальнейшей работы в качестве объекта исследования нами были выбраны спирты-теломеры, содержащие в своей структуре атомы фтора.

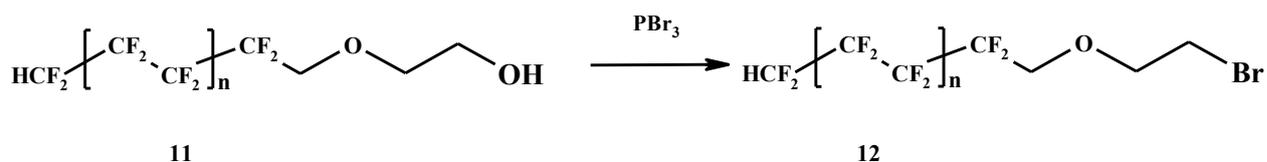
Начальным этапом являлось получение алкоксипроизводных по следующей схеме (схема 5).

Схема 5. Получение алкоксиспирта



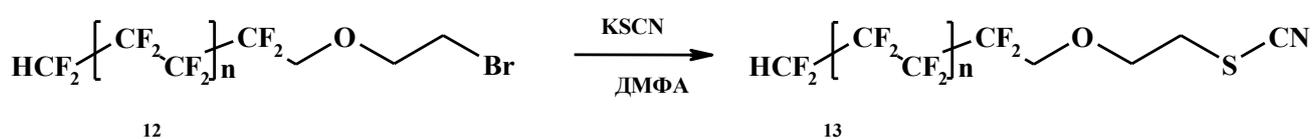
Следующей стадией является получение бромпроизводных из полученного алкоксиспирта реакцией с трехбромистым фосфором (схема 6).

Схема 6. Получение бромпроизводного



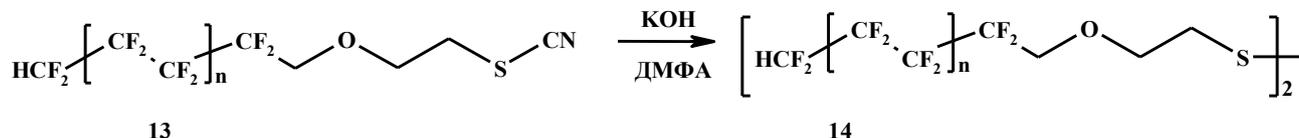
В ходе проведенных ранее исследований было выяснено, что наиболее оптимальным методом получения дисульфидов является метод синтеза их через тиоционатные производные. Реакция бромпроизводного **12** с тиоционатом калия при нагревании в этаноле осуществлялась по схеме 7.

Схема 7. Получение алкокситиоцината



Завершающим этапом синтеза является реакция получения дисульфида **14** из тиоцината **13** под действием щелочи в спирте (схема 8).

Схема 8. Получение полифторированного дисульфида



Строение продуктов было подтверждено данными ЯМР ^1H спектроскопией и ИК-спектроскопией.

Следующим этапом нашей работы было нанесение полученных дисульфидов на медесодержащие пластинки и трубки. Первоначально пластины и трубки проходили предварительную обработку для снятия с них оксидной пленки. Дисульфид наносился на образцы, которые в специальной установке находились в среде пар-дисульфид-трихлоруксусная кислота.

Для того, чтобы количественно можно было судить о наличии защитного покрытия необходимо было определить угол смачивания на образовавшейся поверхности.

На данной фотографии показана капля на необработанной поверхности сплава МНЖ (рис.1).



Рис 1. Капля воды на необработанной поверхности сплава МНЖ

Видно, что поверхность на рис. 1 обладает небольшим углом смачивания ($\theta=69^\circ$).

После нанесения дипентилового дисульфида на поверхности наблюдалось наличие защитного слоя, а угол смачивания составлял уже $\theta=96^\circ$ (рис.2).



Рис 2. Капля воды на обработанной дисульфидом поверхности сплава МНЖ

Также было обнаружено, что при нагревании пластинок с нанесенным слоем дисульфида угол смачивания повышается до 109° , что свидетельствует о переходе адсорбции к хемосорбции.

Для более полного изучения процессов адсорбции нами был разработан метод получения порошка меди химическим способом из шестиводного сульфата меди под действием гидразин гидрата, на который в дальнейшем наносился дисульфид. Полученные стабилизированные нанопорошки меди обладают характерным красно-коричневым цветом, размер частиц был установлен при помощи электронной микроскопии и составил около 100 нм. В течение длительного времени не происходило окисление меди и его агрегация.

Данные ИК-спектроскопии подтвердили наличие органометаллической структуры, что свидетельствует о хемосорбции органического остатка на частицах меди. На рисунке 3 приведен ИК-спектр нанопорошка меди с нанесенным на него полифторированным дисульфидом.

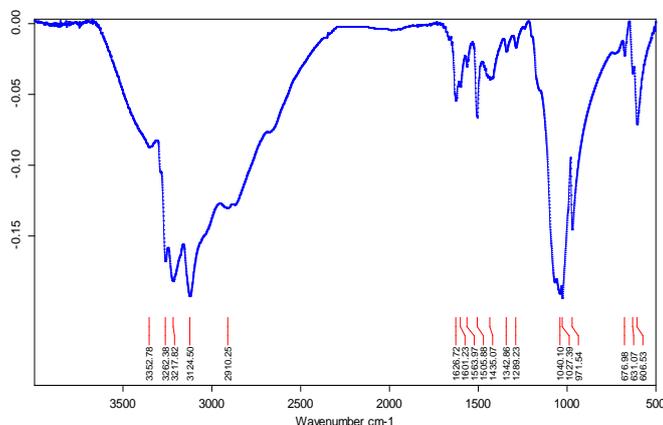


Рис. 3. Данные ИК-спектроскопии R_f -S-S- R_f

Планируется провести ряд физико-химических исследований этих порошков для получения более полной картины процесса адсорбции Cu-SR.

Области возможного использования

Нанопленки, образуемые дисульфидами, при взаимодействии с поверхностью металлов, обладают рядом замечательных свойств, имеющих важное прикладное значение. При формировании их на теплообменной поверхности они за счет высокой гидрофобизирующей способности выступают в качестве стимулятора капельной конденсации, способной резко интенсифицировать теплообменные процессы в конденсационных установках паровых турбин тепловых и атомных станций, либо снизить металлоемкость новых конденсаторов. Прочная гидрофобная пленка на поверхности меди обеспечивает также эффективную антикоррозионную защиту изделий электроники: печатных плат, интегральных схем, сохраняет товарный вид продукции предприятий цветной металлургии.