где R - остаток ДФП:

$$-$$
CH<sub>3</sub> $-$ CH

При проведении реакции в водной среде получаются низкомолекулярные олигомеры. Это объясняется плохой смешиваемостью эпихлоргидрина с водой, что затрудняет его доступ к бисфеноляту, находящемуся в воде. Кроме того, в воде образующиеся продукты выпадают сразу в виде вязкой смолы и рост цепи либо сильно замедляется, либо прекращается.

Синтез эпоксиполиэфира в чистом изопропиловом спирте приводит к получению нерастворимых, сшитых продуктов, что можно объяснить участием молекул спиртов в реакции. Такое явление наблюдалось при исследовании взаимодействия оксида этилена со спиртом; процесс принимал автокаталитический характер.

Сорокиным М.Ф. было показано, что при растворении едкой щелочи в спирте (например, этаноле) может произойти равновесная реакция:

$$OH^- + C_2H_5OH \leftrightarrow C_2H_5O^- + H_2O$$

В чистом этаноле (или при малом содержании в нем воды) равновесие сдвигается в сторону образования этоксидного иона. Известно также, что при сольволизе (алкоголизе) фенолята натрия в спирте образуются равновесные системы, содержащие как феноксидный, так и алкоксидный ионы. Следуя такому механизму можно предположить, что в исследуемой системе в присутствии щелочи изопропанол образует пропокси-ионы:

$$C_3H_7OH + NaOH \leftrightarrow C_3H_7ONa + H_2O$$

При действии воды равновесие смещается влево; в отсутствие избытка воды равновесие смещается вправо. Этим обеспечивается наличие в системе реакционноспособных пропокси-ионов наряду с фенокси-ионами:

$$-\bigcirc ONa \longleftarrow -\bigcirc O^- + Na^+$$

$$C_3H_7ONa \leftrightarrow C_3H_7O^- + Na^+$$

Очевидно, и те и другие участвуют в реакциях и образуют олигомерные продукты с различными концевыми группами, что, видимо, и приводит к сшиванию.

Проведенные эксперименты показали, что определенные объемные соотношения воды и изопропилового спирта приводят к более высоким значениям приведенной вязкости синтезируемых ПГЭ. К таким же результатам пришли и другие авторы при изучении скорости побочных реакций в условиях, моделирующих глубокие стадии синтеза эпоксидных полимеров. Показано, что увеличение содержания спирта в смешанном растворителе толуол-бутанол приводит к резкому увеличению скорости побочных реакций гидролиза и сшивания. Согласно представлениям Гамета, добавление спирта уменьшает взаимодействие между молекулами воды и бисфенолов, следовательно, увеличивается взаимодействие молекул спирта и

бисфенола, что приводит к повышению нуклеофильной реакционной способности диоксисоединения за счет образования водородных связей.

Очевидно, все изложенное выше, благоприятствует синтезу высокомолекулярных ПГЭ.

## НАЧАЛЬНЫЕ СТАДИИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО РАСТВОРЕНИЯ НЕЛЕГИРОВАННЫХ СТАЛЕЙ В ЩАВЕЛЕВОКИСЛОЙ СРЕДЕ

Путилина М.С., Беспалова И.В., Салтыков С.Н. Липецкий государственный технический университет, Липеик

Основным процессом электрохимического растворения нелегированных сталей является окисление железа феррита до Fe<sup>2+</sup>-ионов Начальные стадии растворения определяются свойствами поверхности электрода, определяющимися в свою очередь металлографической структурой сплава, которая приводит к появлению центров возникновения процесса. Так как отдельные участки ферритной составляющей (в составе перлитной и ферритной фаз, на поверхности раздела фаз феррит/феррит и феррит/цементит) характеризуются различным уровнем энергии, то можно предположить, что активные центры начальных этапов растворения феррита разделены во времени и пространстве. Для исследования механизма электрохимического растворения сплава [1] представляет интерес определить значение тока, при котором происходит селективное растворение только одного из указанных участков феррита, что и представляет цель нашей работы применительно к нелегированным низкоуглеродистым сталям.

Объектом исследования была выбрана сталь Ст.3 с феррито-перлитной структурой, содержащая 0.2% углерода. Подготовка поверхности образцов заключалась в механической обработке (шлифовка и полировка до зеркального блеска). Электрохимические исследования проводили в растворе  $0.1~M~H_2C_2O_4~+$  $0.1\,\,M\,\,K_2C_2O_4$  (pH  $\,2.65)$  в гальваностатическом режиме, значение тока и продолжительность поляризации подбирали экспериментально; Эксперименты осуществляли в трехэлектродной ячейке с хлоридсеребряным электродом сравнения и платиновым противоэлектродом. Кроме того, образцы подвергали также бестоковой обработке, заключающейся в выдержке в растворе без наложения тока. Выявление центров возникновения процесса растворения на поверхности электрода проводили с помощью микроскопических методов.

Выдержка в рабочем растворе без наложения внешнего тока показывает, что участки поверхности, подвергшиеся растворению, появляются уже через 1 мин. При этом видны отдельные очаги с высокой плотностью распределения по поверхности и металлографическая структура сплава не выявляется. Аналогичные результаты получены путем последовательного увеличения времени выдержки в растворе до 10 мин с интервалом в 2 мин. После такой обработки на поверхности сплава можно увидеть области различ-

ного типа растворения. На одних наблюдается селективное растворение ферритной составляющей из фаз феррита или перлита, на других – равномерно растворенные или свободные от растравов участки, которые не зависят от металлографического строения.

Гальваностатическое наложение тока величиной 0.05 мА приводит к растворению только феррита в составе перлитных зерен. Минимальное время обработки, необходимое для идентификации структуры, составляет 180 с. При микроскопическом исследовании видна перлитная фаза в виде темных участков и отсутствуют следы растворения на теле ферритного зерна и границах феррит/феррит. В работе [2] тоже отмечается избирательное растворение низкоуглеродистых сталей, которое объясняют сильной дисперсностью и напряженностью ферритной составляющей перлитной фазы, вследствие чего ее электрохимическая активность повышена относительно активности феррита основного металла.

Нами также установлено, что при значении тока 0.10 мА наблюдается иной характер растворения сплава. Ферритная составляющая перлитной фазы и межфазные границы феррит/цементит в этих условиях не растворяются, а поверхность перлита сохраняет зеркальную полировку. Поверхность ферритных зерен, не имеющих цементитных включений при этом токе уже через 30 с покрывается равномерными точечными разрушениями, которые, на наш взгляд, возникают в местах дефектов кристаллической решетки основного металла. Существует также мнение [3], что главную роль в определении центров растворения играет количество и распределение выходов скоплений дислокаций на поверхности шлифа. Свободная энергия в ядре дислокации повышена, и растворение в нем идет быстрее, чем вдали от дислокации.

Полученные результаты позволили установить центры возникновения процесса электрохимического растворения низколегированного сплава в щавелевокислой среде в зависимости от вида структуры, а также дают практическую возможность избирательно растворять ферритную составляющую железоуглеродистого сплава из перлитной или ферритной фаз.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Салтыков С.Н., Макаров Г.В., Торопцева Е.Л. //Защита металлов. 2001. Т. 37. № 2. С. 186.
- 2. Реформатская И.И., Подобаев А.Н., Родионова И.Г. и др. //Коррозия: материалы, защита. 2005. Т. 14. № 3. С. 13.
- 3. Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. М.: Металлургия, 1983. 232с.

## ОЦЕНКА НЕКОТОРЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВОДЫ РЕКИ КАЧА

Спиридонова М.С, Гайфулина Г.Н., Лесовская М.И. Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева

Хозяйственная деятельность человеческого общества, вторгаясь в природную среду, влияет на отдельные природные компоненты и процессы, происходящие в ландшафтах и водных экосистемах. Ре-

зультатом давления города на природу становится. как усиление рекреационной нагрузки, так и техногенное химическое загрязнение, что отражается на состоянии рек. Река Кача является малой рекой, которая впадает в р. Енисей. Истощение малых и средних рек приводит, изменению гидрологического режима крупных рек, что в дальнейшем имеет свои последствия, приводя к цепочке необратимых изменений в природной среде. Вода, по своей химической природе, является универсальным растворителем, поэтому антропогенная нагрузка на водоем может приводить к количественным изменениям его химического состава. Известно, что гидробионты обладают толерантностью к изменению химических параметров воды, однако пределы этой толерантности не безграничны и описываются изменениями показателей в пределах одного порядка (закон оптимума В. Шелфорда). Так для поддержания нормальной жизнедеятельности аэробным гидробионтам требуется кислорода от 5 -10 мл на 1 л воды. Известно, что если значения определенного химического показателя воды различаются в пределах одного сезона на порядок, это может свидетельствовать о прогрессировании процессов эвтрификации водоема. Поэтому целью исследования было - проведение анализа содержания кислорода (по Винклеру) в воде нижнего течения реки Качи для оценки жизнеспособности водоема. Параллельно проводилась оценка показателя рН воды с помощью электронного pH-метра «Анион». Анализ воды производился в течении летнего и осеннего сезона 2005 года. Условия анализа были выровнены (отбор проб производился с учетом всех требований, предъявляемых химическим анализом). Химический анализ производился в тот же день, что и отбиралась проба.

Значение pH воды реки Кача в течение летнего сезона практически не изменялось и составляло 6,25 (в среднем). В течение осеннего сезона показатель pHводы незначительно увеличился и составил 7,1. В обоих случаях показатель pH соответствовал норме (6,5 – 8,5), что может свидетельствовать о хорошей карбонатной емкости водоема. Содержание кислорода варьировало в течение летнего сезона, так в июне (старт) объем кислорода, растворенного в литре воды р. Кача составил 0,339 мл, в июле – 1,176 мл, в августе содержание кислорода увеличилось в 17,5 раз по сравнению со стартовыми показателями и составил 5,88. Это может объясняться тем, что в период апрель - июнь происходит обильное таяние снега, в результате, чего Кача разливается, что способствует смыву в реку органических веществ с поверхности, что в свою очередь способно приводить к снижению концентрации кислорода в воде и как следствие к гибели аэробных гидробионтов. В сентябре содержание кислорода в воде р. Кача составило 3,366 мл на 1 л воды, что ниже нормы в 2 раза. В октябре произошло резкое снижение содержания кислорода до 0,784 мл/л, что меньше летнего усредненного показателя практически в 10 раз. Содержание кислорода в воде в ноябре составило 1,904 мл/л, что ниже нормы в 4 раза.

Таким образом, несмотря на стабильность показателя pH воды реки Качи, жизнеспособность этого водоема стоит под угрозой, т.к. в пределах одного сезона значения содержания кислорода различаются