

щательной подвижности диполей и тем самым дать дополнительные сведения о структуре материала.

Авторы выражают благодарность проф. В. В. Беляеву за полезное обсуждение.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Дебай П.* Полярные молекулы. М. – Л., 1931.
2. *Блинов Л.М.* Электро- и магнотооптика жидких кристаллов. - М.: «Наука» Главная редакция физико-математической литературы. 1978 г.
3. *Голов А.Н., Кузнецов М.М., Смотрова Л.В.* К теории фотоориентации и фотоанизотропии при поляризации и ударном сжатии диэлектриков.// Вестник МГОУ. Серия «Физика-математика», №1, 2012

KINETICS OF CHANGES IN REFRACTIVE INDEX IN PHOTO-ANISOTROPYC FILMS AT THE ALTERNATING ELECTRIC FIELD

A. Golov, L. Smotrova, M. Kuznetsov

*Moscow Region State University
10a, Radio st., Moscow, 105005, Russia*

Abstract. Consider a statistical model of transient polarization of the dielectric by theory Langevin - Debye and works Mayer – Meyer. To get formulas for polarization substance, expression of the dielectric constant and refractive index. A variant of the model with the restriction of the rotational mobility of the kinetic units of the dipole environment and modification of these formulas is found for this case.

Keywords: polarization of the dielectric , refractive index, the restriction of the rotational mobility

УДК 53.044

ИОНООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЧИСТЫХ РАСТВОРОВ ГИДРООКИСЕЙ ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ И ИХ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Е.П. Крысин, А.Н. Коновалов, М.В. Рябцева

*ФГУП «ИРЕА»,
107076, Москва, Богоявленский вал, 3*

Аннотация. Рассмотрена возможность получения растворов тетраметиламмоний гидроксида и тетрабутил аммоний гидроксида на ионообменных смолах. Рассмотрена оптимизация соотношений между количеством смол и степенью конверсии исходного тетраметиламмоний галогенида для получения высокочистых растворов гидроксидов.

Ключевые слова: ионообменные смолы, растворы гидроксидов

Введение

В настоящее время гидроокиси четвертичных аммониевых оснований находят применение во многих отраслях промышленности и хозяйственной деятельности: химическом синтезе, литографических процессах для проявления фоторезистов [1], полярографическом анализе [2], кислотно-основном титровании и медицине, поэтому получение гидроокисей тетраалкиламмония является актуальной задачей. Подобные соединения в виде растворов, как правило, получают электрохимическим методом [3]. Однако у данного метода есть некоторые недостатки, такие как: выделение газообразного или летучего галогена в окружающую среду (в случае электролиза хлоридов и бромидов тетраалкиламмония), высокая энергоемкость производства и невозможность реализации совмещенной схемы производства, т.е. данную технологическую схему нельзя быстро перепрофилировать с производства одной гидроокиси тетраалкиламмония на другую, имеющую иные алкильные радикалы. Кроме того, такой подход не позволяет получать высокочистые растворы целевого соединения пригодные без дополнительной доочистки для использования в субмикронной литографии и полярографическом анализе.

Перспективным методом получения гидроокисей четвертичных аммониевых оснований, лишенным большинства этих недостатков, является ионный обмен на различных анионитах. При этом разбавленный раствор галогенида тетраалкиламмония пропускают через колонну, содержащую влажный анионит в форме основания, получая на выходе раствор целевого гидроксида тетраалкиламмония. По имеющимся данным данный способ получения целевых соединений хотя и был рассмотрен в ряде работ [4,5], но не был реализован на технологическом уровне.

Экспериментальная часть.

В работе на примере получения тетраметиламмоний гидроокиси исходя из тетраметиламмоний бромида была рассмотрена зависимость степени конверсии исходной соли (по Br⁻) в соответствующее основание от количества использованной ионнобменной смолы амберлит IRA-96 в форме основания.

Опыты проводили на указанной смоле с заявленной обменной емкостью $\geq 1,4$ мэкв/мл. В работе применяли колонки с внутренним диаметром 15 мм и высотой столба анионита 50 мм, 100 мм, 150 мм, 200 мм, 250 мм, 300 мм, 350 мм, 400 мм, 450 мм и 500 мм. Эксперименты проводили при 18-190С. В каждом из проведенных экспериментов объем водного раствора исходной соли составлял 60 мл. Концентрация соли в водном растворе составляла 3,33%. Скорость элюирования 2,8 мл/мин.

В каждом из экспериментов смолу переводили в основную форму непосредственно перед использованием. Для этого через колонку, содержащую слой смолы пропускали 10% раствор едкого натра со скоростью 5 мл/мин до «проскока». Затем колонну заливали свежей порцией 10% раствора NaOH в количестве необходимом для полного смягчения смолы, и оставляли отстаиваться в течение 30 мин, после чего промывали колонку дистиллированной водой до pH 6-7. Степень отмычки ионообменной смолы от щелочи также контролировали измерением электропроводности элюата. Через подготовленную таким образом смолу пропускали раствор исходного тетраметиламмоний бромида. По завершении процесса смолу промывали дистиллированной водой до отсутствия щелочной реакции. Элюат и промывные воды, полученные в ходе экспери-

мента, смешивали, определяли содержание исходной соли (по Br-) в растворе и степень конверсии ее в продукт. Концентрацию бромид-иона определяли потенциометрическим титрованием отобранной аликвоты 0,1 н раствором азотнокислого серебра с использованием серебряного ионселективного электрода. Результаты опытов представлены в табл. 1.

Таблица 1.
Зависимость степени конверсии тетраметиламмоний бромида
в тетраметиламмоний гидроксид
от высоты столба ионообменной смолы амберлит IRA-96.

Высота столба анионита, мм	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
Степень конверсии исходной соли в продукт, % ($\pm 0,1\%$)	15,8	26,4	30,1	57,3	75,2	94,5	97,9	99,9	99,9	99,9

Из проведенных опытов видно, что достаточная степень конверсии происходит уже при высоте слоя в 400 мм.

В аналогичных условиях было исследовано получение тетрабутиламмоний гидроокиси, исходя из тетрабутиламмоний иодида. Полученные данные представлены в табл.2.

Таблица 2.
Зависимость степени конверсии тетрабутиламмоний иодида
в тетрабутиламмоний гидроксид
от высоты столба ионообменной смолы амберлит IRA-96.

Высота столба анионита, мм	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
Степень конверсии исходной соли в продукт, % ($\pm 0,1\%$)	4,6	13,3	26,7	37,4	45,5	60,2	74,9	86,7	92,5	99,9

По результатам проведенных экспериментов для процессов получения тетраметиламмоний гидроокиси и тетрабутиламмоний гидроокиси были выбраны условия, позволяющие получить растворы продуктов, не содержащий примесей, соответствующих галогенид-ионов характерных исходным солям на уровне 0,1 %.

При перенесении технологического процесса из лаборатории на масштабное производство возникает задача его масштабирования. Эта задача решается с помощью теории подобия, но при этом следует учитывать, что простое умножение объёмов, масс и прочих параметров, рассчитанных для небольших количеств, вступающих во взаимодействие веществ, не может использоваться для её решения. Объёмы аппаратов и массы взаимодействующих веществ также нуждаются в тщательно рассчитанном и обоснованном масштабировании на основе математического моделирования процессов [6].

В общем случае масштабирование может быть линейным, плоским или объёмным. В случае геометрического подобия отношение всех соответственных размеров посто-

янно. В кинематических системах имеет место кинематическое подобие, если сходственные частицы передвигаются по геометрически подобным путям в промежутки времени, отличающиеся постоянным множителем, т.е. в этом случае можно говорить о подобии движения, например, двух потоков жидкости. При динамическом подобии должны быть подобны многоугольники сил, построенные для пар сходственных частиц, расположенных подобным образом в пространстве и во времени. Понятие подобия можно также распространить на тепловые и физико-химические процессы.

Для использования понятий о подобии необходимо найти условия подобия рассматриваемых явлений. При этом возникают следующие вопросы:

- Возможно ли известные опытные данные, полученные путём измерения в одном аппарате (лабораторном), перенести в точности на другой (производственный)?
- Каковы условия, при которых допустим такой перенос или пересчёт?
- Как правильно применить полученные на лабораторной установке опытные данные для производственного аппарата?

Перенос опытных лабораторных данных с модели на производственный аппарат принципиально возможен в таких случаях, где имеется подобие обоих процессов. Разумеется, это подобие не должно ограничиваться только геометрическими формами; все другие величины, которые влияют, например, на теплопередачу, должны находиться в определенных отношениях подобия. Нельзя пытаться найти подобие между ламинарным и турбулентным потоками, так как распределение скоростей в обоих потоках принципиально различно. [7]

В ионообменной колонне протекают в основном три процесса, а именно: проточная экстракция, реакция обменного разложения, сопровождающегося диффузией, и фильтрование, т.е. движение жидкости через слой ионита.

Исходя из основных положений о кинетике химических реакций для случая двух противоположно направленных реакций второго порядка, уравнение скорости реакции в этом случае будет:

$$-\frac{d(c \cdot dx)}{d\tau} = k \cdot f(c) \cdot dx ,$$

где k – постоянная величина, характеризующая природу реакции;

$$f(c) = (c_{\infty} - c)(c + \beta); \dots \beta = c_{\infty} + \frac{b}{a}.$$

Количество вещества, вступающего в реакцию ионного обмена в элементарном объёме за время $d\tau$, составит:

$$g = -d(c \cdot dx) = k \cdot f(c) \cdot dx \cdot d\tau$$

Составляя материальный баланс, получим уравнение:

$$-D \frac{dc}{dx} d\tau + D \left[\left(\frac{dc}{dx} \right) + d \left(\frac{dc}{dx} \right) \right] d\tau - kf(c) dx d\tau = 0 ,$$

где D – коэффициент диффузии.

Применив метод масштабных множителей для приведения дифференциального уравнения ионного обмена к критериальному виду:

$$c' = A_c c; \quad x' = A_l x; \quad k' = A_k k; \quad D' = A_D D.$$

Для модели из дифференциального уравнения:

$$\frac{1}{A_l^2} = \frac{A_k}{A_D}.$$

Отсюда:

$$\frac{kl^2}{D} = \frac{k'l'^2}{D'}.$$

т.е. критерий, характеризующий реакцию обменного разложения, сопровождающуюся диффузией.

Ниже представлены результаты расчетов по масштабированию лабораторных исследований процесса получения тетраалкиламмониевых гидроокисей на ионообменной смоле. При расчетах принимались следующие параметры и условия:

1. Производительность установки;
2. Физическая модель ионообменной колонки-аппарат идеального вытеснения;
3. Степень использования смолы за цикл «синтез-регенерация» - 95%;
4. Концентрация раствора $[R_4N]Hal$ не может быть более 10% масс. Дальнейшее увеличение не дает увеличения концентрации $[R_4N]OH$ на выходе;
5. Увеличение скорости пропускания раствора отрицательно сказывается на степени превращения $[R_4N]Hal$ в $[R_4N]OH$ (при скорости пропускания 5 мл/см²мин выход гидроокиси 99% от теоретического; при 25 мл/см²мин - 80%). Однако этот недостаток может быть преодолен установкой дополнительной поглотительной колонки, работающей как регенератор.
6. Увеличение высоты колонки повышает выход, но незначительно (от 80% до 87% от теоретического), к тому же колонку труднее обслуживать (увеличивается время регенерации, труднее промывать от ионов OH^- и Hal^+), что не окупает затраты.

Были получены следующие результаты для рекомендации к выбору размеров аппаратуры:

высота абсорбционной колонки - 600 мм;
внутренний диаметр колонки - 30 мм;
вес анионита (одной колонки) - 95 г.

Двухступенчатый каскад из четырех колонн (рис. 1) обладает максимальной производительностью 500 г/час. Следовательно, для обеспечения производительности 500 кг/месяц необходимо запланировать 6 двухступенчатых каскадов. Необходимо предусмотреть один резервный каскад.

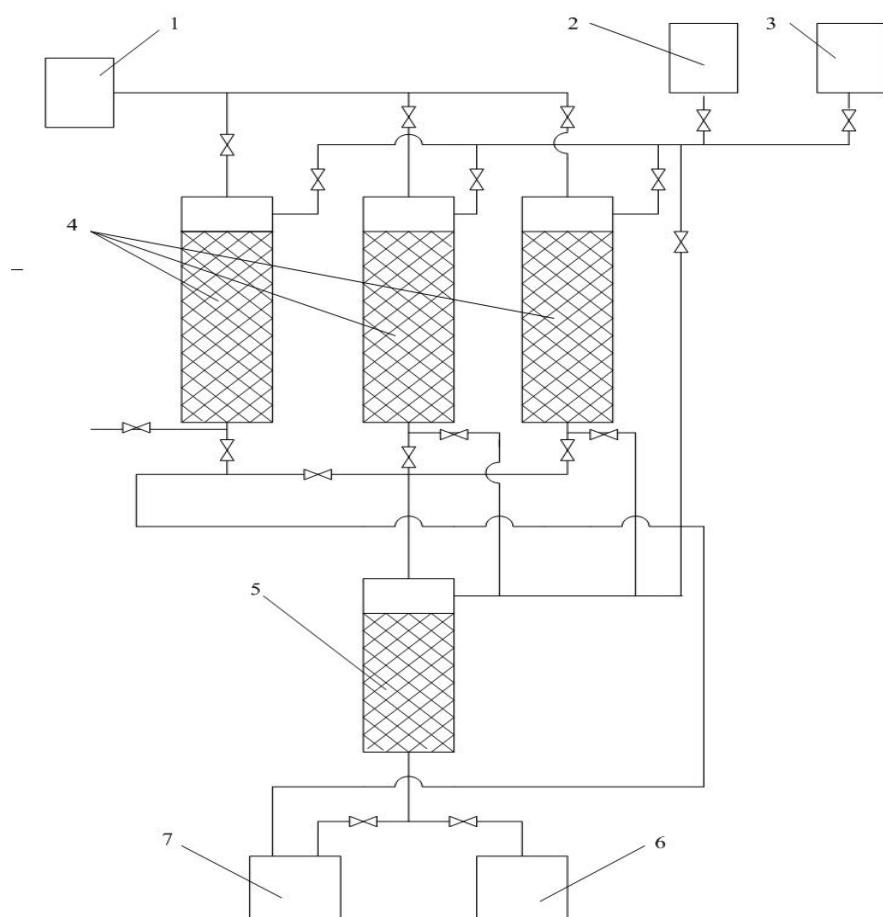


Рис. 1. Принципиальная схема установки получения тетраалкиламмоний гидроксидов.

- 1 - Емкость с раствором тетраалкиламмоний галогенида.
- 2 - Емкость с раствором щелочи. 3 - Емкость с водой.
- 4 - Колонки с ионообменной смолой первой ступени.
- 5 - Колонки с ионообменной смолой второй ступени.
- 6 - Емкость приемная для раствора продукта.
- 7 - Емкость приемная для растворов.

Выводы

1. Исследован метод получения тетраалкиламмоний гидроксидов ионным обменом на ионообменной смоле амберлит IRA-96 и показана возможность высокой конверсии тетраалкиламмоний галогенидов в целевые продукты.
2. На основе моделирования процесса ионного обмена определены размеры ионообменной аппаратуры, обеспечивающей требуемую производительность по тетраалкиламмоний гидроксидам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Моро, У. Микролитография. М:Мир, 1990. 606 с.
2. Платонова, М.Н. Получение основания тетраметиламмония для полярографических целей на анионите // ЖХОХ, 1957, XXVII, С.264-266.

3. Получение гидроокисей тетраалкиламмония электрохимическим методом, www.ximicat.com/ebook.php?file=li.djvu&page=38.
4. Вольфсон, А.И. Крохов В.В. Получение гидрата окиси тетраметиламмония из тетраметиламмония иодистого на анионите // ЖПХ, 1961, XXXIV, С.223-237.
5. Крещков, А.П. Саюшкина Е.Н. Дроздов В.А. Получение раствора гидроокиси тетраметиламмония методом ионного обмена // Журнал прикладной химии, 1964, 37, 9-10, С.1894-1897.
6. Теория систем. Математические методы моделирование. Сборник. М.: Мир; 1989.
7. Батурина Л.М., Позин М.Е. Математические методы в химической технике. Л.: Химия, 1971.

ION-EXCHANGE PROCESSES TO OBTAIN HIGH PURE SOLUTIONS OF TETRAALKYLAMMONIUM HYDROOXIDES AND THEIR MODELLING

E. Krysin, A. Konovalov, M. Ryabtseva

*Institute for Chemically Pure Reagents
3, Bogorodsky Val, Moscow, 107076, Russia*

Abstract. Making solutions of tetramethylammonium hydroxide (TMAH) and tetra-n-butylammonium hydroxide on the ion-exchange resin is discussed. Optimizing the ratio of the used resins number and the degree of conversion of initial concentration of Hal-tetraalkylammonium to obtain high purity target hydroxides solutions is considered.

Keywords: ion-exchange pitch, solutions of hydroxides

УДК 533

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ОРИЕНТАЦИИ МОЛЕКУЛ КРАСИТЕЛЯ В ФОТООРИЕНТИРУЮЩЕМ СЛОЕ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ УГЛА ПАДЕНИЯ ПОЛЯРИЗОВАННОГО ПУЧКА

**Н.Н.Барабанова*, В.В.Беляев*, Д.Л.Богданов*,
А.Л. Бугримов*, А.К.Дадиванян*, В.Г.Чигринов****

**Московский государственный областной университет (МГОУ)
105005, Москва, ул. Радио, 10а*

***Гонконгский университет науки и технологии, Гонконг, Китай*

Аннотация. Предложен механизм ориентации красителей лазерным излучением, основанный на учете анизотропии оптической поляризуемости молекул. Найдена зависимость энергии кластера молекул красителя от анизотропии оптической поляризуемости молекул, параметра порядка и числа молекул в кластере. Построена функция распределения кластера по углам.

Ключевые слова: жидкие кристаллы, фотоориентация, лазерное излучение, функция распределение, кластер

Одним из наиболее эффективных методов ориентирования жидких кристаллов и красителей является метод их ориентации лазерным излучением [1-6]. Теория этого яв-