

TALLINNA POLITEHNILISE
INSTITUUDI TOIMETISED

ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО
ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 262

СБОРНИК СТАТЕЙ
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ
XVIII

ТАЛЛИН 1968

Ep. 6.7

TALLINNA POLÜTEHNILISE INSTITUUDI TOIMETISED
ТРУДЫ ТАЛЛИНСКОГО ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА

СЕРИЯ А

№ 262

1968

УДК 662.67

СБОРНИК СТАТЕЙ
ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ
XVIII

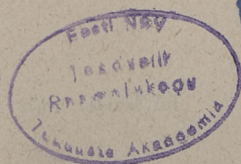
Ep. 8.27

ТАЛЛИН 1968

СОДЕРЖАНИЕ

Стр

1. Х. Т. Раудсепп. Исследование состава и методов использования фенолов сланцевой смолы в Таллинском политехническом институте	3
2. Х. Т. Раудсепп, Х. Э. Раудсепп. Деструкция крезолов в присутствии водяного пара.	13
3. Э. К. Ярв, Х. Т. Раудсепп. Синтез поликарбонатов на базе алкилрезорцинов	21
4. М. А. Сийрак, Х. Т. Раудсепп. Исследование процессов каталитической деструкции углеводов и кислородных соединений. Сообщение V.	29
5. А. О. Суурпёре, Х. Э. Раудсепп, Л. И. Мэлдер. О составе монофенольной части фенолов содового раствора	37
6. Ю. А. Варвас, К. В. Керм, Р. Р. Паккас. Изучение поликристаллических соединений A ^{II} B ^{IV} . Сообщение VI. Структура и фотоэлектрические свойства пленок CdS, полученных химическим путем	41
7. Ю. А. Варвас, Ю. Я. Шведе. Изучение поликристаллических соединений A ^{II} B ^{IV} . Сообщение VII. О влиянии термической обработки (спекания) на фоточувствительность легированного поликристаллического сульфида кадмия	49
8. Ю. А. Варвас, П. Л. Кукк. О малой фоточувствительности мелкокристаллических спрессованных таблеток сульфида кадмия и повышение ее термообработкой	59
9. К. А. Каск, К. К. Рая. О производстве сухого картофельного пюре. Сообщение I	73
10. В. Я. Миккал, Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде. О производстве сухого картофельного пюре. Сообщение II. О кинетике сушки картофельного пюре	79
11. Л. М. Пикков, В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде. О производстве сухого картофельного пюре. Сообщение III. Исследование технологии производства сухого картофельного пюре	85
12. К. А. Каск, А. И. Кёстнер, А. Г. Сильдник, А. А. Талвари, А. Ю. Виркус. Получение плодо-ягодных соков при помощи ферментных препаратов	91



Er. 8657

ИССЛЕДОВАНИЯ СОСТАВА И МЕТОДОВ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ФЕНОЛОВ СЛАНЦЕВОЙ СМОЛЫ В ТАЛЛИНСКОМ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ

В Таллинском политехническом институте широко исследовалась проблема о составе и методах использования фенолов сланцевой смолы. Сланцевая смола содержит 20—25% фенолов. Использование даже части этих ресурсов может сыграть, с одной стороны, большую роль в балансе фенольного сырья северо-западных районов Советского Союза, с другой стороны, повысить рентабельность сланцевой промышленности.

Первые исследования в области применения фенолов сланцевой смолы были проведены в ТПИ уже до Великой Отечественной войны. В 1940 г. патентным отделом Народного комиссариата легкой промышленности Эстонской ССР Х. Т. Раудсепп выдан свидетельство на метод синтеза дубителей из фенолов сланцевой смолы [1]. Систематическая же работа в области исследования методов использования сланцевых фенолов началась в 1945 г. В 1946—1947 гг. Х. Т. Раудсепп и А. Я. Аарна [2,59] был разработан феноцидный метод выделения сероводорода из газов полукоксования с помощью сланцевых фенолов и карбоновых кислот. Начались работы по исследованию синтеза дубителей К. А. Каск и разработан метод синтеза дубителей из средних фракций фенолов сланцевой смолы [3] К тому же времени уже стало ясно, что разработка методов применения фенолов без знания их состава не может дать результатов. Уже в 1947 г. [4] было высказано мнение, что фенолы сланцевой смолы не являются смесью гомологов оксипроизвода, как полагали многие исследователи состава фенолов смол полукоксования сланцев, торфа, каменных углей, но должны содержать значительное количество нафтолов и других оксипроизводных ароматических соединений. Поэтому в 1950 г. коллектив преподавателей и студентов во главе с автором статьи предпринял широкое исследование состава

фенолов сланцевой смолы. Было выяснено [5, 6, 7, 25], что фенолы сланцевой смолы состоят из большого количества соединений, среди которых гомологи оксибензола занимают незначительное место. Основную массу суммарных фенолов сланцевой смолы составляют нафтолы, оксифенилы, гетероциклические фенолы, и в особенности двухатомные фенолы. В ходе этой работы была выяснена сущность процесса обесфеноливания и процесса выделения из фенолов нейтральных компонентов. Было показано [5, 8], что при выделении фенолов в виде фенолята существенное значение имеет коэффициент распределения фенолов между масляной и фенолятными фазами и что при обесфеноливании фракций смолы 10% раствором щелочи, в зависимости от пределов кипения фракций смолы, до 20—25% фенолов остаются в смоле или переходят при рафинации фенолята в нейтральное масло. Увеличение концентрации раствора щелочи увеличивает солюбилизирующую способность фенолятов, чем снижается коэффициент распределения фенолов между масляной и фенолятной фазами и повышается степень выделения фенолов. Этими работами впервые был исследован также состав невыделяемых раствором щелочи, так называемых «нерастворимых в щелочи фенолов» [5] и дана характеристика этих фенолов. Была решена также проблема образования фенолов в процессе термической переработки сланцев, которая объяснялась многими исследователями процессами конденсации карбонильных соединений. Основываясь на структуре керогена был показан механизм образования одно- и двухатомных фенолов, нафтолов, оксикумаронов и других соединений, встречающихся в суммарных фенолах [9]. Исследования состава продолжались и позднее. Были выявлены составы фенолов смол различного происхождения и зависимость изменения состава от технологии производства сланцевой смолы [26, 37, 38, 39, 48, 51, 52, 53].

Определение состава фенолов сланцевой смолы позволило наметить новые пути использования сланцевых фенолов [10]. Исходя из того, что низкокипящие фенолы, оксибензол, крезолы, ксиленолы составляют незначительную часть сланцевых фенолов и использование только низкокипящих фенолов не могло оправдать себя с экономической точки зрения, основное внимание было обращено на разработку методов использования высококипящих фенолов. В этом направлении в ТПИ выполнено значительное количество работ.

Высококипящие фенолы состоят, как показали исследования их состава, из двух основных групп соединений: одноатомных фенолов, (нафтолов, оксифенилов и оксикумаронов) и двухатомных фенолов. Так как группы этих соединений резко отличаются по своей реакционной способности, то воз-

ника необходимость в раздельном использовании одноатомных и двухатомных фенолов. Эти соображения были приняты за основу при разработке методов использования фенолов сланцевой смолы.

Первоочередной задачей была поставлена разработка методов раздельного выделения и разделения одно- и двухатомных фенолов. В ТПИ разработано несколько способов разделения одно- и двухатомных фенолов [11, 12, 13, 14, 15, 35, 54], из коотрых один испытан в полупромышленном масштабе [13]. Представляет большой практический интерес разработанный В. Я. Михельсон метод выделения двухатомных фенолов из сланцевой смолы гидротропными растворами солей карбоновых кислот [54]. Разработанные методы позволяют получать фракции двухатомных и одноатомных фенолов разной степени чистоты, пригодных для синтеза клеевых смол, дубителей и т. д. Кроме того исследованы методы получения чистых (100%-ных) смесей двухатомных фенолов, а также индивидуальных соединений из суммарных фенолов подсмольных вод [35, 36, 56].

При разработке методов использования фенолов в более ранних работах исходили обычно из суммарных фенолов. В работах, выполненных в ТПИ за последние годы, основное внимание обращено на раздельное использование как одно-, так и двухатомных фенолов. В ряде работ показано [16], что совместное использование одно- и двухатомных фенолов не дает удовлетворительных результатов.

Из фенолов, полученных раздельным выделением одноатомных и двухатомных фенолов, наиболее ценными являются двухатомные. Двухатомные фенолы сланцевой смолы состоят главным образом из гомологов резорцина, обладающих высокой реакционной способностью в реакциях поликонденсации с формальдегидом. Поэтому перспективным был синтез пресспорошков, пульвербакелита, клеевых смол и синтетических дубителей на базе селективно выделенных фенолов. Предварительные опыты по синтезу пресспорошков не позволили, однако, разработать метода получения пресспорошков, соответствующих стандарту. Ввиду того, что пресспорошки не являются дефицитными, более детальные исследования их синтеза на базе двухатомных фенолов были временно прекращены. Более целесообразным оказался синтез клеевых смол и дубителей.

Необходимо отметить, что обширные работы в области производства клеевых смол на базе двухатомных фенолов подсмольных вод выполнены коллективом, руководимым А. Я. Аарна. Разработаны рецептуры нескольких марок клеевой смолыДФК, которые нашли применение в строительной тех-

нике в виде мастик для приклеивания линолеума и других материалов для покрытия полов, для склеивания строительных конструкций и т. д. [20, 21].

Двухатомные фенолы, селективно выделенные из смол, отличаются от фенолов подсмольных вод тем, что имеют значительно более высокий молекулярный вес и не растворяются в воде. Это требует иного подхода к синтезу клеев на базе смоляных двухатомных фенолов. Проведенные исследования показали, что двухатомные фенолы, выделенные из сланцевой смолы и выкипающие в пределах $260\text{--}400^\circ$, являются хорошим сырьем для синтеза клеевых смол типа резорцино-формальдегидных [18, 19, 22, 23, 24]. Полученные смолы могут быть использованы в производстве древесно-стружечных плит нормального качества, водостойкой фанеры и для других целей. Продолжительность отвердевания этих клеевых смол невелика, что гарантирует нормальную производительность прессов и позволяет использовать их при непрерывном процессе производства древесно-стружечных плит. В процессе исследований разработаны марки клеев холодного отвердевания, которые можно использовать в строительной технике для приклеивания к деревянным и бетонным полам линолеума, а также в производстве многослойных строительных панелей с звуко- и теплоизоляционными прослойками. Решена проблема устранения неприятного фенольного запаха изделий, полученных при помощи этих клеев. Простая технология получения смоляных двухатомных фенолов позволяет изготавливать клеевые смолы, себестоимость которых значительно ниже себестоимости карбамидной клеевой смолы, что должно стимулировать их промышленное применение. Получение из двухатомных смоляных фенолов клеевых смол дает возможность производить только в условиях СПК им. В. И. Ленина в г. Кожтла-Ярве до 25 000 т клеевой смолы в год.

В ТПИ исследованы также методы получения на базе двухатомных фенолов, выделенных из сланцевой смолы, синтетических дубителей. Выход 100% дубителя (таннидов) в пересчете на исходные фенолы, равен 90—95%.

Интересны результаты исследований синтеза дубителей на базе двухатомных смоляных фенолов и сульфитцеллюлозного щелока. Конденсация фенолов с сульфитцеллюлозным щелоком позволяет увеличивать выход таннида на исходные фенолы до 130%. Проведенные опыты дубления при помощи синтетических дубителей из двухатомных смоляных фенолов показали, что образуется хорошо сформированная кожа. Поскольку себестоимость двухатомных фенолов, селективно выделенных из сланцевых смол, значительно ниже себестоимости фенолов подсмольных вод, себестоимость дубителя

примерно в 3 раза меньше себестоимости синтетических дубителей, полученных на базе двухатомных фенолов подсмольных вод. В Таллинском политехническом институте проводились систематические исследования методов использования двухатомных фенолов для синтеза эпоксидных смол [17, 28, 29, 61], синтеза полиэфирных смол фосфорной кислоты [30, 31, 32, 45, 60] и синтеза поликарбонатов [33, 34, 55].

Использование селективно выделенных одноатомных фенолов является более трудноразрешимой задачей. Несомненно, низкокипящие одноатомные фенолы, выкипающие в пределах 180—220°, могут найти различное применение как соответствующие фракции фенолов коксовой смолы, однако, из-за незначительного их количества это не решает вопроса использования одноатомных фенолов вообще. Высшие одноатомные фенолы состоят из нафтолов, оксидифенилов и гетероциклических фенолов типа оксикумаронов. Эти соединения дают в процессах поликонденсации низкомолекулярные продукты, малопригодные в практике пластмасс.

Одним из направлений использования одноатомных фенолов является их использование для синтеза лаковых смол. Как известно, в 1946—1950 гг. было проведено большое количество работ в области синтеза лаковых смол из суммарных фенолов сланцевой смолы, однако, полученные лаковые смолы оказались малостабильными [16]. Причиной этого было содержание в лаковых смолах высококипящих нейтральных соединений и в особенности двухатомных фенолов. Исследования, проведенные за последнее время, показали, что одноатомные фенолы, выделенные из сланцевой смолы путем селективного обесфеноливания, более пригодны для синтеза лаковых смол и на их базе получают достаточно атмосферостойчивые лаковые смолы. Применимость фенолов сланцевой смолы в производстве лаковых смол тормозит их легкое автоокисление. Образующиеся при автоокислении фенолов продукты буро-красного цвета придают всем полученным из сланцевых фенолов продуктам темную окраску, которая особенно снижает качество лаковых смол. В ТПИ многократно изучен вопрос автоокисления фенолов [49, 50, 58]. Показано, что скорость автоокисления зависит от содержания двухатомных фенолов, примесей и т. д. Проведенные исследования позволили достигнуть некоторые результаты в направлении устранения темной окраски лаковых смол. Однако сейчас еще нельзя дать конкретных рекомендаций для крупнотоннажного производства лаковых смол из сланцевых фенолов. В настоящее время ведутся опыты по этерификации продуктов поликонденсации. Этерификацией гидроксильных групп блокируются активные центры в ароматическом ядре, чем достигается

атмосферостойкость и предотвращается образование окрашенных соединений. Разрешение вопроса использования высших одноатомных фенолов имеет большое значение, так как позволило бы получить дополнительно, например, в условиях СПК им. В. И. Ленина в г. Кохтла-Ярве, примерно 15 000 т фенольного сырья в год.

Коллектив ТПИ проделал ряд работ в области деструкции высококипящих высших фенолов с целью получения низкокипящих и достиг некоторых положительных результатов [27, 40, 41, 42, 43, 44, 46, 47]. Трудности в разрешении этого вопроса заключаются в том, что высшие сланцевые фенолы состоят в основном из многоядерных соединений, при деструкции которых не образуются гомологи фенола, а продукты десоксигенирования. Как показали работы Х. Э. Раудсепп, при деструкции I-нафтола получаются индены [57]. Единственным перспективным направлением является деструкция фракций высших фенолов, содержащих много гетероциклических фенолов, которые могут образовывать при деструкции гетероциклического ядра двухатомные фенолы. Работы в этом направлении уже запланированы.

Исследования, проведенные коллективом научных работников ТПИ в области разработки проблемы использования сланцевых фенолов, занимают значительное место среди работ по вопросам производства и использования фенолов смол переработки твердых топлив. Продолжение исследований в этом направлении позволит несомненно расширить круг знаний в области химии и технологии природных фенолов и будет содействовать решению вопроса применения сланцевых фенолов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Х. Т. Раудсепп. Патент Эст. ССР № 2969, 1940.
2. Х. Т. Раудсепп, А. Я. Аарна. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 73, 160 (1956).
3. Х. Т. Раудсепп, К. А. Каск. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 57, 55 (1954).
4. Х. Т. Раудсепп. Научная сессия 23—27 апр. 1947. Отд. физ. матем. наук, Изд. АН Эст. ССР, Таллин 1948, стр. 86.
5. Х. Т. Раудсепп. Горючие сланцы, вып. 2. АН Эст. ССР, Таллин 1956, стр. 107.
6. Х. Т. Раудсепп. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 63, 116 (1955).
7. Х. Т. Раудсепп. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 73, 133 (1956).
8. Х. Т. Раудсепп, О. Г. Эйзен. Труды Таллинск., политехн. инст., серия А, № 97, 274 (1958).

9. Х. Т. Раудсепп. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 73, 120 (1956).
10. Х. Т. Раудсепп. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 73, 144 (1956).
11. Х. Т. Раудсепп, А. С. Трапидо, Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 153, 36 (1958).
12. Х. Т. Раудсепп, Л. С. Трапидо. Труды Таллинск. политехн. инст. серия А, № 165, 83, (1959).
13. Х. Т. Раудсепп, В. Я. Михкельсон, Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 185, 56 (1961).
14. А. Я. Аарна, К. Э. Уров. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 210, 109 (1964).
15. См. ссылка 22.
16. В. А. Риккен. Сб. Горючие сланцы, вып. 2. Изд. АН Эст. ССР, Таллин 1956, стр. 203.
17. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Ряямет. Горючие сланцы, № 4, 27 (1963).
18. А. П. Майдре. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 215, 87 (1964).
19. А. П. Майдре. Сланцевая и химическая промышленность, № 3, 41 (1964).
20. А. Я. Аарна, К. Р. Кийслер. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, 185 (1961).
21. А. Аарна, К. Кийслер. Химия и народное хозяйство. На эст. яз. Изд. КНИИР Эст. ССР. Таллин 1964, стр. 25.
22. Х. Т. Раудсепп. Горючие сланцы, № 2, 16 (1962).
23. Х. Т. Раудсепп, А. П. Майдре. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 198, 77 (1962).
24. Х. Т. Раудсепп, Ю. И. Сенгбуш. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 210, 37 (1964).
25. Х. Т. Раудсепп. Ж. прикл. хим., XXVII, 1010 (1954).
26. А. И. Кёстнер. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 210, 65 (1964).
27. Х. Т. Раудсепп, Х. А. Карик. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 210, 53 (1964).
28. Х. Т. Раудсепп, Э. Б. Ряямет. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 185, 122 (1961).
29. Х. Т. Раудсепп, Э. Б. Ряямет. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 198, 69 (1962).
30. Э. К. Пийроя. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 97, 207 (1958).
31. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Пийроя. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 97, 226 (1958).
32. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Пийроя. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 97, 166 (1958).
33. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Ярв. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 210, 25 (1964).
34. Э. К. Ярв. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 215, 71 (1964).
35. Х. Т. Раудсепп, К. Сиймер. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 210, 59 (1964).
36. А. Я. Аарна, А. Я. Рятсеп. Труды Таллинск., политехн. инст., серия А, № 210, 93 (1964).
37. Х. Т. Раудсепп, Э. Я. Раявее. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 198, 93 (1962).
38. А. И. Кёстнер. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 198, 57 (1962).

39. Х. Т. Раудсепп, А. И. Кёстнер. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 198, 43 (1962).
40. Х. Т. Раудсепп, Х. А. Карик. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 185, 72 (1961).
41. Х. Т. Раудсепп, Х. А. Карик. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 185, 82 (1961).
42. Х. Т. Раудсепп, Х. А. Карик. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 185, 91 (1961).
43. А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 153, 59 (1958).
44. Х. А. Карик, Х. Т. Раудсепп. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 210, 15 (1964).
45. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Пийроя. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 97, 183 (1958).
46. Х. Т. Раудсепп, Х. А. Карик. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 185, 100 (1961).
47. Х. А. Карик. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 185, 117 (1965).
48. Х. Т. Раудсепп, У. Г. Хыдреярв, А. Ю. Виркус. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 185, 161 (1961).
49. Х. Т. Раудсепп, Х. Я. Киппер. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 185, 145 (1961).
50. Х. Т. Раудсепп, Х. Я. Киппер. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 185, 155 (1961).
51. А. И. Кёстнер. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 198, 15 (1962).
52. А. И. Кёстнер. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 198, 57 (1962).
53. Л. И. Мэлдер, А. О. Суурпере, К. К. Богданова. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 243, 55 (1966).
54. В. Я. Михкельсон. О выделении двухатомных фенолов из сланцевых смол. Автореферат диссертации канд. техн. наук. Таллин 1964.
55. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Ярв. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 262 (1968).
56. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Ярв. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 254 (1967).
57. Х. Т. Раудсепп, Х. Э. Раудсепп. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 254 (1967).
58. А. Я. Аарна, Е. Ф. Петухов. Труды Таллинск. политехн. инст., серия А, № 63, 116 (1955).
59. Х. Т. Раудсепп, А. Я. Аарна. Авт. свид. № 82130, 16. 03. 1950.
60. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Пийроя. Авт. свид. № 139821, 22. 06. 1961.
61. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Рьямет и др. Авт. свид. № 140469, 5. VIII. 1961.

**Investigations on the Composition and Use of Shale Oil
Phenols at the Polytechnic Institute of Tallinn**

Summary

In this paper an account is presented of the research work carried out at the Polytechnic Institute of Tallinn on the composition, qualities, and use of shale oil phenols. Investigations show that oil shale phenols don't consist only of hydroxybenzene homologues, but contain mainly multinuclear, heterocyclic and dihydric phenols. Cryptophenols, insoluble in alkali never studied before, have been investigated. It has been found that in the application of oil shale phenols it is more convenient to use mono- and dihydric phenols separately.

By means of investigation the methods for separation of mono- and dihydric phenols from shale oil and the methods for the synthesis of glue resins, tanning materials, epoxide resins, polyphosphates and polycarbonates from dihydric phenols have been elaborated.

УДК 547.563:542.92

Х. Т. Раудсепп, Х. Э. Раудсепп

ДЕСТРУКЦИЯ КРЕЗОЛОВ В ПРИСУТСТВИИ ВОДЯНОГО ПАРА

В смоле термической переработки горючего сланца и других видов твердого топлива содержится значительное количество фенольных компонентов. Однако они нашли до сих пор малое применение главным образом потому, что состоят из высших фенолов, применение которых в промышленности ограничено. Поэтому большое внимание уделили исследователи деструкции высших фенолов в низшие. Большая часть этих исследований посвящена деструкции крезолов.

Хагеман [1], Козака [2], Стиннес [3] и Кипрес [4] показали, что при термической деструкции крезолов происходит образование фенола, толуола и бензола. Термическая стабильность крезолов уменьшается в ряду: *m*-крезол > *o*-крезол > *p*-крезол [2]. Груздева [5] и Елинек [6], изучая термодинамику термических превращений крезолов, показали, что среди различных реакций более вероятной является реакция, которая приводит к образованию бензола, метана и воды. Результаты теоретических исследований Елинека подтверждены опытами термической деструкции алкилфенолов под давлением в присутствии водорода [6]. Чонс и Ньюворт [7] изучали термический крекинг крезолов в присутствии водяного пара. Ими указано, что при деструкции алкилфенолов в атмосфере водяного пара образование кокса незначительно. Эти результаты подтверждаются опытами Раудсеппа, Карика [8] и Аарна, Мэльдера [9] при крекинге сланцевых фенолов. Уэллс и Лонг [10] проводили гидрокрекинг крезолов в слое кокса. Термическая стабильность крезолов возрастает в ряду: орто < пара < мета. Найдено, что термический гидрокрекинг дает лучший выход фенола при высоких конверсиях, чем каталитический крекинг или каталитический гидрокрекинг.

Многочисленные работы проведены по крекингу крезолов в присутствии катализаторов. Ниже приведены результаты только важнейших исследований. Елинек [11] изучал крекинг

технического трикрезола в присутствии разных катализаторов. Лучший выход фенола был получен на каолините, содержащем окиси алюминия и титана. По исследованиям Гивена [12, 13] и Пигмана [14] на алюмосиликатном катализаторе крезолы способны к реакциям изомеризации и диспропорционирования. При этом происходит образование фенола, *m*-крезола и ксиленолов. Реакции протекают по ионно-цепному механизму. Совместное гидрирование и деметилирование крезолов на никелевых катализаторах с примесью окиси алюминия изучали Кадлеч, Йошт, Бажант [15, 16] и Беранек, Краус, Бажант [17]. Установлено, что соотношение продуктов деметилирования и гидрирования зависит от содержания окиси алюминия в катализаторе, а также от температуры реакции. Наряду с реакциями деметилирования и дегидроксилирования происходят и диспропорционирование и изомеризация крезолов. Общая реакционная способность отдельных изомеров падает в ряду орто > мета > пара. Калечиц, Салимгараева [18, 19] и Гоникберг, Гуан-нянь [20, 21], изучая деструктивную гидрогенизацию крезолов и некоторых других фенолов, отмечают аналогию в характере реакций, протекающих при деструктивной гидрогенизации и при термической деструкции.

Интерес представляют работы Баландина и Словохотова [22, 23], в которых изучено действие водяного пара на разные органические соединения, в том числе и на крезолы, в присутствии никелевого катализатора. Авторы утверждают, что среди других реакций протекают также реакции окислительного деметилирования крезолов, при этом образуются CO_2 и CO . На основании термодинамических расчетов [23] показано, что при значительном избытке водяного пара выход фенола уже при 325°C может достигнуть из *o*-крезола — 62%, из *n*-крезола — 46% и из *m*-крезола — 39%.

Несмотря на многочисленные исследования, процесс получения низших фенолов из высших изучен еще недостаточно. Из-за недостаточного изучения механизма реакции невозможно делать обобщающие выводы, имеющие практическое значение. Предложенный механизм реакции алкилфенолов при крекинге [7] теоретически и результатами опытов мало обоснован. Недостаточно исследованы вопросы деструкции фенолов в присутствии водяного пара, хотя именно в этих условиях образуется незначительно кокса. Следовательно, присутствие водяного пара уменьшает процессы конденсации, которые характерны при деструкции фенолов. Кроме того, как показано нами в предыдущей статье [24], некоторые продукты, образующиеся при деструкции фенолов, не отмечены ранее исследователями. Поэтому дальнейшее выяснение механизма и химизма процессов деструкции фенолов несомненно представ-

ляют интерес. В настоящей статье приведены результаты опытов деструкции крезолов в присутствии водяного пара.

Экспериментальная часть

Для проведения деструкции крезолов в присутствии водяного пара была использована аппаратура, описанная в предыдущей статье [24]. Конденсированные в приемнике продукты деструкции крезолов и вода обрабатывались диэтиловым эфиром. Из эфирного экстракта сперва отгоняли эфир, а потом продукты, выкипающие до 250°C при 5 мм рт. ст. Последние анализировали на газожидкостном хроматографе УХ—1, используя следующие стационарные фазы: 1) силиконовое масло на пористом стекле, 2) трикрезилфосфат на пористом стекле, 3) апнезон на хромозорбе. При некоторых опытах жидкие продукты деструкции разделяли на две фракции и выкипающую до 180°C часть анализировали дополнительно, используя в качестве стационарной фазы полиэтиленгликол на диатомите.

Состав образующихся при деструкции газов определяли на газоанализаторе ВТИ.

Для опытов использовались *o*-, *m*- и *n*-крезолы марки «чистый», очищенные перегонкой в вакууме. Чистоту исходных веществ проверяли на хроматографе.

Опыты деструкции были проведены при температурах 650 — 800°C . Водяной пар был подан в реактор (за исключением опыта 62) со скоростью 1,5 г/мин, а крезолы со скоростями 0,4 г/мин или 0,7 г/мин. Следовательно, молярное соотношение воды и крезола составляет соответственно 22,5:1 или 12,9:1. Были использованы реакторы емкостью 180 мл и 400 мл (опыт 5). Время контакта было вычислено по формуле, приведенной Долговым [25].

Результаты опытов деструкции приведены в таблицах 1 и 2.

Обсуждение результатов опытов

Результаты опытов показывают, что крезолы являются стабильными соединениями. При температуре 650°C степень деструкции *o*-крезола 0,2% и только при 800°C достигает 51%. Степень деструкции *m*- и *n*-крезолов еще ниже. Опыты подтверждают ранее сделанные выводы [7, 10], согласно которым стабильность крезолов возрастает в ряду: *o*-крезол < *n*-крезол < *m*-крезол.

Помимо непрореагированного крезола жидкие продукты

Продукты деструкции *n*- и *m*-крезолов в присутствии водяного пара

Наименование крезолола	<i>n</i> -крезол			<i>m</i> -крезол			
	5,6			5,6			
Время контакта, сек	22,5:1			22,5:1			7,0:1
Молярное соотношение водяного пара и крезолола	700			700			800
Температура, °С	750	800	700	750	800	800	
№ опыта	38	32	33	37	30	31	62
Степень деструкции, %	6,2	13,2	35,3	5,5	10,8	24,4	28,6
Выход прод. дестр., % от исходного крезолола							
Жидкие продукты	97,4	95,0	87,5	98,2	96,7	92,2	91,3
Газ	1,1	2,6	8,2	0,9	2,0	5,6	6,4
Кокс	0,1	0,3	0,4	0,1	0,1	0,2	0,1
Остаток дест. + мех. потери	1,4	2,1	2,9	0,8	1,2	2,0	2,2
Состав жидких продуктов, %							
Бензол	0,6	2,2	8,0	1,3	3,2	8,6	10,5
Толуол	0,5	1,2	2,9	0,9	1,7	3,1	3,5
Фенол	2,5	5,3	14,1	1,5	2,9	6,3	6,4
Неидентиф. соединения	—	—	—	—	—	—	1,5
Исходный крезол	96,4	91,3	74,0	96,3	92,2	82,0	78,1
Состав газа, %							
CO_2	2,3	2,4	3,0	0,3	0,7	1,0	1,9
$\text{C}_n \text{H}_{2n}$	1,9	3,0	2,9	0,6	1,4	1,7	2,4
CO	40,1	44,2	48,7	47,8	52,0	56,2	51,6
H_2	32,3	35,0	39,1	38,4	38,8	39,8	33,2
$\text{C}_n \text{H}_{2n+2}$	23,4	15,4	6,3	12,9	7,1	1,3	10,9

реакции содержат бензол и толуол, а при деструкции *o*-крезолола еще 2,6 — ксиленол.

Газовые продукты реакции состоят в основном из окиси углерода, водорода и предельных углеводородов. Последние содержат в качестве главного компонента метан. Содержание двуокиси углерода и непредельных углеводородов мало.

Результаты опытов позволяют делать ряд выводов о характере реакций, протекающих при деструкции крезолов. Степень деструкции крезолов и количественный состав продуктов, образующихся при деструкции, зависят от температуры реакции, от продолжительности пребывания реакционной смеси в реакторе (время контакта), а также от молярного соотношения

водяного пара и крезолов. С повышением температуры реакции степень деструкции увеличивается и доходит при температуре 800°C 51% при *o*-крезоле, 35% при *n*-крезоле и 24% при *m*-крезоле (время контакта 5,6 сек, молярное соотношение воды и крезолов 22,5:1). Степень деструкции возрастает и с увеличением времени контакта (опыты 14 и 5). О влиянии водяного пара на процесс деструкции крезолов нельзя пока сделать окончательных выводов, хотя сравнение опытов 34—36 и 13—15 показывает, что с уменьшением количества водяного пара в реакционной смеси уменьшается и степень деструкции крезолов.

Как указано выше, наибольшая деструкция наблюдается при *o*-крезоле. При этом образуется 52—60% фенола на прореагированный *o*-крезол. В это время из прореагированного *n*-крезола образуется 40—45% фенола и из *m*-крезола только 27—30% фенола. Выход фенола (в пересчете на прореагированный крезол) наибольший при температуре 700°C. При температуре 800°C у всех крезолов наблюдается уменьшение выхода фенола.

Наряду с реакцией деметилирования протекает и реакция дегидроксилирования с образованием толуола и бензола. Выход толуола при всех изученных температурах деструкции незначительно изменяется. Выход бензола увеличивается с повышением температуры деструкции. При деструкции *o*- и *n*-крезолов сумма выходов бензола и толуола не превышает выход фенола. При деструкции *m*-крезола уже при температуре 700°C выход бензола превышает выход фенола, а при температуре 800°C сумма выходов бензола и толуола почти два раза выше выхода фенола.

Из предыдущего можно сделать вывод, что основной реакцией орто- и пара-крезолов при термической деструкции водяного пара является деметилирование, а при деструкции *m*-крезола — дегидроксилирование. Такой характер реакции деструкции крезолов объясняется разной плотностью электронного облака в молекулах *o*-, *n*- и *m*-изомеров.

Следует отметить, что выход СО при всех опытах превышает то количество, которое могло бы образоваться при деструкции крезолов. Следовательно, СО должна образоваться также от действия водяного пара на крезолы или продукты деструкции крезолов. Этот вывод подтверждается также содержанием СО₂ в продуктах реакции.

При всех опытах образование кокса незначительное.

Выводы

1. Исследована деструкция *o*-, *m*- и *n*-крезолов при температурах 650—850°C в присутствии водяного пара.

2. Показано, что главными продуктами реакции деструкции крезолов являются фенол, бензол и толуол.

3. Показано, что стабильность крезолов в присутствии водяного пара при температурах 650—800° и выход продуктов, образовавшихся при деструкции, зависят от химического строения крезолов. При деструкции *o*- и *p*-крезолов преобладает реакция деметилирования, при деструкции *m*-крезола — реакция дегидроксилирования. Стабильность крезолов уменьшается в ряду: *m*-крезол > *p*-крезол > *o*-крезол.

4. При деструкции крезолов в присутствии водяного пара образование кокса незначительное.

5. При деструкции крезолов в присутствии водяного пара происходит взаимодействие воды с крезолами или продуктами деструкции крезолов с образованием CO и CO₂.

ЛИТЕРАТУРА

1. A. Hagemann. Das thermische Verhalten der Phenole. Z. Angew. Chem., 42, 1929, 355, 503.
2. Y. Kosaka. Thermal decomposition of coal-tar constituents. VII Reaction products of the thermal decomposition of *m*-cresol. VIII Reaction products of thermal decomposition of *o*-cresol and *p*-cresol. IX Qualitative consideration of reaction mechanism of the thermal decomposition of cresols. CA 25, 1931, 1971.
3. M. Stinnes. Phenol from cresols. Ger. 657207, 1938, CA 32, 1938, 3744.
4. R. Суррес, С. Lejeune. Craquaеge thermique du *m*-cresol, du benzene, du toluene et du phenol entre 650 et 850° C. Ann. mines Belg., 1965, 1091.
5. Н. А. Груздева. Термодинамический анализ процесса образования ароматических углеводородов при пиролизе угля. ЖПХ, 25, 1952, 980.
6. J. Jelinek. Thermodynamika demethylace kresoli. Chem. Prumysl 7, 1957, 4.
7. B. W. Jones, M. B. Neuworth. Thermal cracking of alkyl phenols. Mechanism of dealkylation. Ind. Eng. Chem., 44, 1952, 2872.
8. X. T. Раудселл, X. А. Карик. Влияние водяного пара при каталитическом крекинге фенолов сланцевой смолы. Тр. ТПИ, серия А, № 185, 1961, 85.
9. А. Я. Аарна, Л. И. Мэлдер. О термическом крекинге фенолов сланцевой смолы. Тр. ТПИ, серия А, № 153, 1958, 59.
10. G. L. Wells, R. Long. Thermal dealkylation hydrocracking of alkylphenols. Ind. Eng. Chem. Process. Design. Development, 1, 1962, 73.
11. J. Jelinek. Kontinualni isomerace a disproportionace alkylfenolu za tlaku. Chem. Prumysl, 12, 1962, 4.
12. P. Given. Reactions of alkylphenols over cracking catalysts. I Comparison of catalysts and study of reaction conditions. II Isomeric composition of the products from a series of phenols. J. Appl. Chem., 7, 1957, 172.
13. P. Given. Silica-alumina catalysed isomerisation-disproportionation of cresols and xylenols. Chemistry and Industry, 1956, 525.
14. I. Pigman, Elsie Del Bel, M. B. Neuworth. Silica-alumina catalysed isomerisation-disproportionation of cresols and xylenols J. Am. Chem. Soc., 76, 1954, 6169.

15. J. Kadlec, F. Jošt, V. Bažant. Katalytische Entalkylierung von alkylaromatischen Verbindungen. I Über die Hydrierung und Entalkylierung von o-kresol an aluminiumoxydhaltigen Nickelkatalysatoren. Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 1961, 818.
16. F. Jošt, V. Bažant. Katalytische Entalkylierung von alkylaromatischen Verbindungen. III Über die Entmethylierung von Kresolen an Nickelkatalysatoren. Coll. Czech. Chem. Comm., 26, 1961, 3020.
17. L. Beránek, M. Kraus, V. Bažant. Katalytische Entalkylierung von alkylaromatischen Verbindungen. VII Über die hydrogenolytische Entalkylierung von Alkylphenolen an aluminiumoxydhaltigen Nickelkatalysator. Coll. Czech. Chem. Comm., 29, 1964, 233.
18. И. В. Калечиц, Ф. Г. Салимгараева. Деструктивная гидрогенизация некоторых индивидуальных фенолов. АН СССР, Тр. Вост.-Сиб. фил., серия химия, вып. 4, 1956, 12.
19. И. В. Калечиц, Си Цзу-Вей, Ф. Г. Салимгараева. Превращения некоторых индивидуальных фенолов в условиях деструктивной гидрогенизации. АН СССР, Тр. Вост.-Сиб. фил., серия химия, вып. 26, 1959, 45.
20. М. Г. Гоникберг, Ли Гуан-нянь. Гомогенное деструктивное гидрирование крезолов при высоких давлениях водорода. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 498.
21. Ли Гуан-нянь. Исследование гомогенного деструктивного гидрирования алкилфенолов под давлением водорода. Автореферат. Москва 1960.
22. А. А. Баландин, Т. А. Словохотова, Юй Цзя-юн. Каталитическое деметилирование изомерных крезолов в фенолы под действием паров воды. Докл. АН СССР, 141, 1961, 839.
23. Т. А. Словохотова, А. А. Баландин, Юй Цзя-юн. Термодинамика реакции деметилирования толуола и крезолов водяным паром. Хим. пром., 1963, 513.
24. Х. Т. Раудсепп, Х. Э. Раудсепп. Исследование деструкции 1- и 2-нафтолов. Тр. ТПИ, серия А, № 254, 1967.
25. Б. Н. Долгов. Катализ в органической химии. Госхимиздат, Ленинград 1959, 47.

H. T. Raudsepp, H. E. Raudsepp

Destruction of Cresols in the Presence of Water Vapour

Summary

A study has been made of the thermal destruction of cresols. The experiments were carried out in the presence of water vapour in the temperature range of 650 to 800°C. The products of destruction were analyzed by the method of gaschromatography. Phenol, toluene, and benzene were yielded by the cresols. Very little carbon deposit was observed. The order of stability to destruction was: m-cresol > p-cresol > o-cresol.

УДК 542.91

Э. К. Ярв, Х. Т. Раудсепп

СИНТЕЗ ПОЛИКАРБОНАТОВ НА БАЗЕ АЛКИЛРЕЗОРЦИНОВ

Одним из авторов [1] была показана возможность получения высокомолекулярных поликарбонатов из резорцина при помощи реакции переэтерификации. Получаемые продукты характеризуются высокой температурой плавления (260—280°C) и нерастворимостью в обыкновенных органических растворителях. Эти свойства резорцинполикарбонатов, повидимому, вызваны как химической природой исходного вещества — резорцина, так и строением макромолекулярной цепи образующегося поликонденсата. Поликарбонатная цепь, в которой ароматические звенья чередуются остатками угольной кислоты, известна своей жесткостью. Жесткость цепи и высокая температура плавления поликарбонатов обусловлены высоким содержанием карбонатной группы в полимере. Карбонатная группа явно полярная и его содержание способствует образованию водородных связей между макромолекулами, чем ухудшается и растворимость получаемых продуктов. Этим, повидимому, можно и объяснить различие в растворимости, с одной стороны, поликарбонатов на базе бисфенолов и, с другой стороны — резорцинкарбонатов.

Таблица 1

	Содержание —CO ₃ —груп- пы, в %	Растворимость
Поликарбонат на базе бисфенола А [—OC ₆ H ₄ C(CH ₃) ₂ C ₆ H ₄ O—CO—] _n	26,8	Растворяется в метил- ленхлориде, хлоро- форме, диоксане.
Резорцинполикарбонат [—OC ₆ H ₄ O—CO—] _n	44,1	Нерастворим в ука- занных растворителях

Как видно, резорцинкарбонаты отличаются чрезвычайно большим содержанием карбонатной группы (44,1%), откуда следуют и их основные свойства.

Растворимость поликарбонатов зависит также от наличия боковых щелей в молекулах исходного двухатомного фенола, которые уменьшают плотность упаковки макромолекул, препятствуют образованию водородных связей между отдельными молекулами. С этой точки зрения можно предполагать, что у поликарбонатов на базе алкилпроизводных резорцина (метил-, диметилрезорцина) растворимость в органических растворителях будет лучше, чем у резорцинполикарбонатов.

Нами было показано [2], что при кристаллизации суммарных сланцевых двухатомных фенолов в 1,2-дихлорэтаноле выделяется кристаллический продукт, состоящий в основном из 5-метилрезорцина и 2-метилрезорцина. Выход кристаллизата около 17%.

В настоящей работе приведены данные исследования возможностей применения кристаллических сланцевых двухатомных фенолов («алкилрезорцинов») в качестве исходного вещества при синтезе поликарбонатов. Из методов синтеза был выбран метод переэтерификации дифенилкарбоната как более надежный и простой по сравнению с прямым фосгенированием исходного двухатомного фенола в щелочной водной среде.

Предварительными опытами была показана целесообразность проведения процесса поликонденсации в два этапа. В первом этапе поликонденсации получается низкомолекулярный продукт, который во втором этапе переводится в конечный продукт.

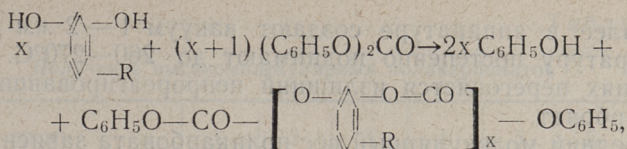
Получение низкомолекулярного поликарбоната

Исходными веществами являются алкилрезорцины со средним молекулярным весом 127 и дифенилкарбонат ($M=214$). Условия поликонденсации:

Таблица 2

	Давление, в <i>мм рт. ст.</i>	Температура, в °C	Продолжитель- ность реакции, в часах
I стадия	40—60	от 170 до 220	1,0—1,5
II стадия	1—2	до 260—270	0,5—1,0

Механизм реакции заключается в нижеследующем. Вначале в условиях невысокого вакуума (40—60 *мм рт. ст.*) при температуре 170—180°C протекает реакция между исходными веществами и выделяется фенол:



где R — метильная группа, находящаяся в 2- или 5-положении.

Эта реакция в основном заканчивается при температуре 210—220°C. Для более полного завершения этой реакции необходим некоторый избыток дифенилкарбоната, который способствует полному связыванию свободных фенольных гидроксильных групп двухатомного фенола. Серией опытов было найдено оптимальное молярное соотношение реагирующих веществ — смеси алкилрезорцинов и дифенилкарбоната 1:1,2.

Таблица 3

Получение низкомолекулярного поликарбоната

№ опыта	1	2	3	4
Условия опыта:				
1. Продолжительность в часах (в том числе I стадии)	2,0 1,5	2,0 1,5	2,0 1,0	2,0 1,0
2. Давление во II стадии, мм рт. ст.	1	1	1	1
3. Температура в конце опыта, °C	270	260	270	265
Исходные вещества, в граммах:				
Кристаллические двухатомные фенолы (ср. мол. вес 127)	48	52	50	50
Дифенилкарбонат (мол. вес 214)	96	103	103	101
Всего	144	155	153	151
Получено, в граммах				
Поликарбоната	60,3	67,6	63,0	63,0
Дистиллята	82,8	86,5	88,9	87,0
Всего	143,1	154,1	151,9	150,0
Потери	0,9	0,9	1,1	1,0
Выход продукта, в % от исходных фенолов				
Ср. мол. вес продукта	128	130	126	126
Температура каплепадения, °C	1920	1730	2100	2300
Предельная вязкость в хлороформе $[\eta] \cdot 10^2$	128	125	130	136
	8,5	8	9	9,5

Далее в аппаратуре создают вакуум 1—2 мм рт. ст. и температуру постепенно поднимают до 260—270°C. В этих условиях перегоняется излишний непрореагировавший дифенилкарбонат.

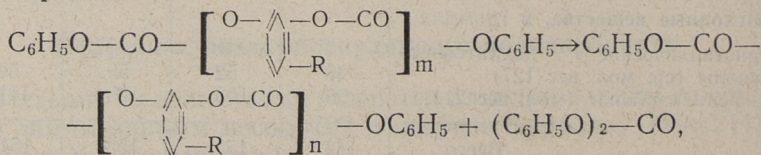
Средний молекулярный вес поликарбоната зависит от продолжительности нагрева. В таблице 3 приведены некоторые данные по получению низкомолекулярных продуктов в аналогичных условиях.

Как видно, получаются продукты со средним молекулярным весом около 2 тысяч. Выходы продуктов составляют 126—130% от количества исходного двухатомного фенола. Вязкость поликарбоната еще низка и он легко выливается из реакционного сосуда при температуре 170—180°C.

После затвердения низкомолекулярный поликарбонат представляет собой хрупкое бесцветное (или светло-желтое) вещество, не имеющее запаха. Растворимость в ацетоне, диоксиде и других растворителях хорошая.

Получение высокомолекулярных поликарбонатов

Во втором этапе из низкомолекулярных продуктов поликонденсации получают высокомолекулярные поликарбонаты. Условия здесь более жесткие: давление ниже 1 мм рт. ст., температуру выдерживают от 260° до 295—300°. Фактически продолжается вторая стадия поликонденсации, в ходе которой макромолекулы реагируют между собой и расщепляется дифенилкарбонат:



где $n > m$. Эту реакцию можно называть автополиконденсацией. Скорость автополиконденсации в значительной мере зависит от эффективности перемешивания реакционного расплава.

В таблице 4 приведены данные по проведению серии опытов с продолжительностью от 0,5 до 3,0 часов.

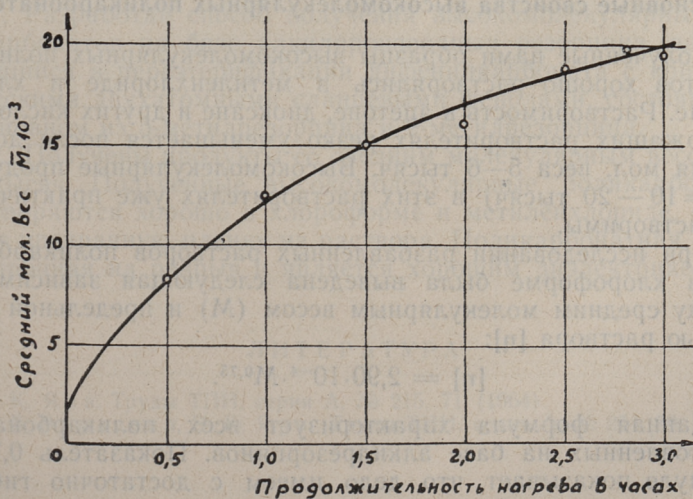
На фигурах 1 и 2 показана зависимость среднего молекулярного веса и выхода поликарбоната от продолжительности опыта. Как видно, с увеличением продолжительности нагрева молекулярный вес полимера непрерывно растет, а выход продукта, после достижения мол. веса более 10 тысяч, в существенной мере больше не уменьшается. В пересчете на исходные

Получение высокомолекулярных поликарбонатов

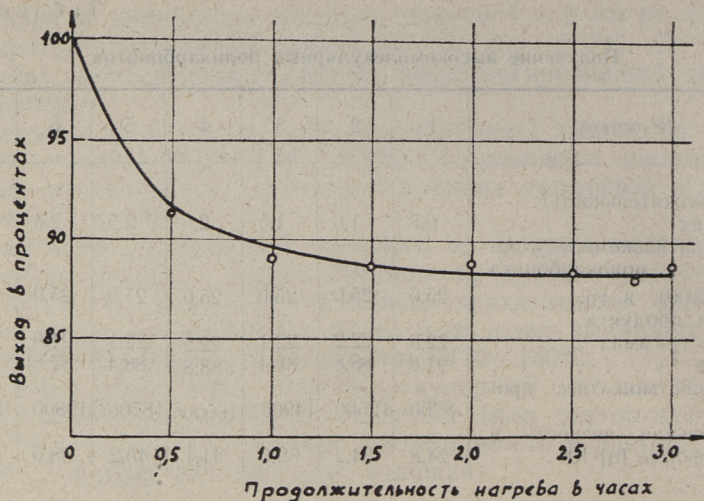
№ опыта	1	2	3	4	5	6	7
Продолжительность, в часах	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	2,8	3,0
Навеска низкомолекулярного поликарбоната ($M \approx 2000$), в гр.	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Выход продукта							
— в граммах	22,8	22,2	22,1	22,2	22,1	21,9	22,1
— в %	91,2	88,8	88,4	88,8	88,4	87,6	88,4
Средний мол. вес продукта	8200	12500	14900	16000	18700	19800	19500
Предельная вязкость в хлороформе $[\eta] \cdot 10^2$	24,8	34,2	39,0	41,1	46,2	48,0	47,5

двухатомные фенолы, выход продукта со средним мол. весом около 20 тысяч составляет 111—116%.

Таким образом были получены поликарбонаты со средним молекулярным весом до 20 тысяч. Дальнейшему повышению мол. веса препятствует высокая вязкость расплава поликарбо-



Фиг. 1. Зависимость среднего мол. веса поликарбоната от продолжительности опыта



Фиг. 2. Зависимость выхода поликарбоната от продолжительности опыта

пата. Однако при применении более эффективного перемешивания реакционной смеси при 300° не исключена возможность достижения мол. весов порядка 30 тысяч.

Основные свойства высокомолекулярных поликарбонатов

Полученные нами образцы высокомолекулярных поликарбонатов хорошо растворялись в метилхлориде и хлороформе. Растворимость в ацетоне, диоксане и других кислородсодержащих растворителях резко уменьшается после достижения мол. веса 5—6 тысяч. Высокомолекулярные продукты ($M = 10 - 20$ тысяч) в этих растворителях уже практически не растворимы.

При исследовании разбавленных растворов поликарбонатов в хлороформе была выведена следующая зависимость между средним молекулярным весом (M) и предельной вязкостью раствора $[\eta]$:

$$[\eta] = 2,90 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,75}$$

Данная формула характеризует всех поликарбонатов, изготовленных на базе алкилрезорцинов. Показатель 0,75 в формуле показывает, что дело имеем с достаточно гибкой макромолекулярной цепью.

При определении активного водорода выяснилось, что свободные гидроксильные группы в макромолекулах отсутствуют.

Следовательно, концевыми группами являются фенольные группы.

Из растворов поликарбоната в хлороформе были получены пленки толщиной 0,05—0,2 мм. Пленки поликарбоната прозрачные, бесцветные, прочные на разрыв, и они являются хорошими диэлектриками. Прибавлением красок им можно придать различный цвет.

В табл. 5 приведены некоторые технические данные, характеризующие поликарбонаты на базе алкилрезорцинов.

Таблица 5

Технические свойства поликарбонатов на базе алкилрезорцинов

Удельный вес, $г/см^3$	1,20
Температура плавления, $^{\circ}C$	260—280
Температура разложения, $^{\circ}C$	350
Влагопоглощаемость, %	0,2
Прочность на разрыв, $кг/см^2$	460—700*
Электрическая прочность, $кв/мм$	90
Тангенс угла диэлектрических потерь	$3 \cdot 10^{-3}$

* В зависимости от молекулярного веса.

Выводы

1. Разработан способ получения высокомолекулярных поликарбонатов на базе алкилпроизводных резорцина, заключающийся в переэтерификации дифенилкарбоната с кристаллическими двухатомными сланцевыми фенолами, состоящими в основном из 5-метилрезорцина и 2-метилрезорцина.

2. Получены продукты со средним молекулярным весом до 20 тысяч. Полученные высокомолекулярные поликарбонаты растворяются хорошо в хлороформе и метиленхлориде, образуют прозрачную пленку из раствора. Поликарбонатная пленка прочная на разрыв и является хорошим диэлектриком.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. К. Ярв. Труды ТПИ, серия А, № 215, 71 (1964).
2. Х. Т. Раудсепп, Э. К. Ярв. Труды ТПИ, серия А, № 254, 59 (1967).

Synthesis of Polycarbonates from Alkylresorcinols

Summary

In the present paper the possibility to receive high molecular weight polycarbonates on the basis of resorcinol derivatives was investigated. A mixture of alkylresorcinols containing mainly 5-methylresorcinol and 2-methylresorcinol was used by the authors as initial substance. In the process of synthesizing polycarbonates the transesterification was used.

The preparation of polycarbonates from alkylresorcinols can be carried out as follows: A mixture of 50g alkylresorcinols and 103 g diphenyl carbonate is melted in the presence of nitrogen in a reactor equipped with a stirrer and downflow condenser. The eliminated phenol is removed by distillation at 40–60 *mm* Hg and a temperature up to 220°C. At this point the pressure is reduced to 1–2 *mm* Hg and the temperature is raised over a period of 0,5–1,0 hour to 260–270°C. The low molecular weight polycarbonate is stirred at a temperature 260–300°C in vacuum (pressure under 1 *mm* Hg) over a period of 3 hours. The product is a highly viscous melt with average molecular weight 20 000. The yield of polycarbonate by means of the given method reached 116%.

Polycarbonates of alkylresorcinols are soluble in chloroform and methylen chloride. From a solution of alkylresorcinols polycarbonates it is possible to get strong colourless fibres having good dielectrical properties.

УДК 542.941.8

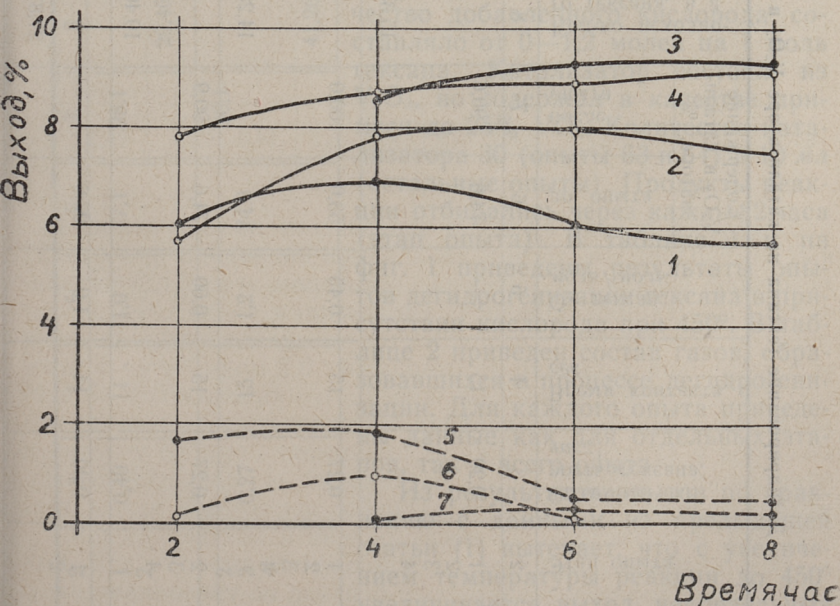
М. А. Сийрак, Х. Т. Раудсепп

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ
 ДЕСТРУКЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ И
 КИСЛОРОДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(Сообщение V)

Исследование каталитической дегидрогенизации гексана
 на V_2O_5 при температурах 450—500°

В нашем прежнем сообщении [1] было показано, что ката-
 литическая дегидрогенизация гексана на катализаторе трех-



Фиг. 1. Зависимость образования непредельных углеводородов и бензола от продолжительности реакции и соотношения кислорода и гексана при температуре 450°C:

1, 2, 3, 4 — непредельные углеводороды, 5, 6, 7 — бензол, 1, 5, — опыт № 97, 2, 6 — опыт № 92, 3, 7 — опыт № 95, 4 — опыт № 85

Дегидрирование гексана на катализаторе V_2O_5 в присутствии кислорода при $450^\circ C$

№ опыта	Этап опыта	Объемная скорость гексана, час ⁻¹	Время контакта, сек	O_2 : гексан, моль/моль	Содержание V_2O_5 в катализаторе, %		Кол-во исходного гексана, в %	Состав катализата				Образовалось на исходный гексан			
					до опыта	после опыта		непределенных углевод., %	бензола, %	катализатора, %	непределенных углевод., %	бензола, %	C, %		
97	1	0,29	15	—	74,6	90,6	8	9	10	11	12	13	14		
	2							7,78	2,15	77,7	6,05	1,67			
	3							7,15	1,88	96,4	6,89	1,81			
	4							6,00	0,52	99,5	5,98	0,50			
92	1	0,27	15	0,45	53,0	100,0	15,35	9	10	11	12	13	14		
	2							9,71	0,22	58,5	5,68	0,13			
	3							9,00	1,13	87,0	7,84	0,98			
	4							8,63	сл.	92,5	7,98	—			
95	2	0,27	15	0,60	74,6	90,9	14,28	9	10	11	12	13	14		
	3							10,71	—	79,8	8,55	—			
	4							10,85	0,28	88,5	9,29	0,25			
	4							10,80	0,24	85,9	9,27	0,21			
64	1	0,30	14	1,0	97,6	—	21,87	9	10	11	12	13	14		
	2							10,40	—	67,3	7,00	—			
								10,80	10,80	68,9	7,44	1,15	1,15		

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
63	1	0,40	11	1,0	77,1	98,1	29,46	11,4	—	73,2	8,35	—	0,79
	2								12,01	0,35	73,7	8,85	0,26
85	2	0,27	15	1,2	74,0	96,1	41,26	12,38	сл.	63,2	7,81	—	2,01
	3							12,91		8,71			
	4							13,70		8,90			
								14,15		9,20			

окиси ванадия протекает более интенсивно и с большей глубиной в присутствии кислорода. Однако экспериментальные данные процесса дегидрогенизации были проведены для температуры 400°, при которой процессы дегидрогенизации протекают еще медленно. В настоящем сообщении мы приводим данные дегидрогенизации гексана на катализаторе V_2O_3 в присутствии кислорода при температурах 450—500°.

При опытах дегидрогенизации была использована аппаратура, описанная в нашем прежнем сообщении [1, 2]. Опыты дегидрогенизации были проведены при 450° при объемных скоростях 0,27—0,40 $час^{-1}$, при температуре 500° при объемных скоростях 0,28—0,80 $час^{-1}$. Количество добавленного кислорода составляло от 0—1,2 молей на 1 моль гексана. Катализатор состоял из V_2O_3 , но содержал в качестве примеси до 25% VO_2 . Количество катализатора 30 (опыты 63 и 64) и 10 *мл* (остальные опыты). Продукты реакции отбирались через каждые 2 часа (этап опыта). В таблице 1 и на фиг. 1 приведены результаты опытов дегидрогенизации гексана в присутствии кислорода при 450°. В таблице 2 приведен состав газов, образовавшихся в процессе дегидрогенизации. Для каждого опыта приведены данные как для отдельных этапов, так и всего опыта.

Из результатов опытов по сравнению с данными из предыдущей статьи [1] вытекает, что с увеличением температуры реакции до 450° увеличивается выход непредельных углеводородов. Большое влияние на выход непредельных углеводородов имеет добавляемый кислород. Если при опыте (№ 97) без кислорода

Состав газов, образовавшихся при дегидрогенизации гексана в присутствии кислорода при температуре 450°C

№ опыта	Этап опыта	O ₂ : гексан, моль / моль	Объемная скорость гексана, гас ⁻¹	Кол-во образовавшегося газа на 1 г гексана, м.л	Состав газа, в объемных %					% O ₂ про-реагировал до	
					CO ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	C _n H _{2n+?}	CO ₂	CO
97	3	—	0,26	60	—	—	—	71,5	28,5	—	—
92	2	0,45	0,27	206	35,6	—	11,1	51,6	1,7	62,8	9,27
	34,2				2,8	10,1	52,8	—			
95	2	0,6	0,27	247	45,2	3,0	—	51,8	—	36,3	—
	38,7				—	—	58,6	2,7			
64	2	1,0	0,30	398	41,6	6,5	0,3	47,9	3,7	54,2	—
63	2	1,0	0,40	395	45,1	5,2	0,6	42,6	6,5	58,3	—
85	2	1,2	0,27	394	26,3	5,8	0,7	54,0	13,2	25,2	—

наблюдается в ходе процесса уменьшение выхода непредельных углеводородов, то при добавлении кислорода происходит некоторое увеличение, особенно во втором этапе, где катализатор уже стабилизирован. С увеличением количества добавляемого кислорода увеличивается и выход непредельных углеводородов, особенно до отношения 0,7 моля O₂ на 1 моль гексана. Из этого можно заключить, что катализатор не дезактивируется в ходе реакции. Можно сделать вывод, что кислород в данных условиях не принимает прямого участия в образовании непредельных соединений и является только реактиватором катализатора. Однако сделанный вывод требует еще дополнительного исследования и подтверждения.

Опыты показывают, что от добавления кислорода к гексану количество образовавшегося бензола не увеличивается, а наоборот, уменьшается.

С увеличением количества добавленного кислорода количество образовавшихся при процессе газов увеличивается. Количество кислорода в выходящем газе не превышает 1%.

Дегидрирование гексана на катализаторе V_2O_5 в присутствии кислорода при 500°C

№ опыта	Этап опыта	Объемная скорость гексана, час ⁻¹	Время контакта, сек	O_2 : гексан, моль/моль	Содержание V_2O_5 в катализаторе, %		Кол-во исходного гексана, в %	Состав катализата			Образовалось на исходный гексан		
					До опыта	После опыта		неперелых углев., %	бензола, %	катализата, %	неперелых углев., %	бензола, %	С, %
99	1	0,32	15,0	—				10,79	6,55	78,6	8,48	5,12	1,22
	2						8,98	2,10	95,8	8,60	2,01		
	3						8,15	0,85	100,0	8,15	0,85		
	4				16,67		7,70	0,31	100,0	7,70	0,31		
94	1	0,28	15,0	0,45	5,30	95,5		14,77	6,92	56,2	8,30	3,88	1,77
	2						13,21	3,70	98,0	12,96	3,62		
	3						12,46	1,76	74,8	9,22	1,32		
	4				13,97		11,90	—	91,3	10,87	—		
96	1	0,29	14,7	0,60	74,6	100,0		14,51	6,05	62,5	9,08	3,78	1,57
	2						13,10	3,46	80,5	10,56	2,79		
	3				11,41		12,49	1,30	84,5	10,54	1,10		
97	1	0,80	7,0	0,70	26,5	100,0		20,01	—	68,8	13,77	—	0,94
	2						17,39	—	89,5	15,55	—		
	3						17,33	—	71,4	12,37	—		
	4						16,47	—	75,7	12,49	—		
	5				46,89		17,50	—	76,8	13,44	—		
88	1	0,68	7,0	1,0	74,0	100,0		19,50	—	60,5	11,80	—	2,98
	2						19,35	—	56,1	10,95	—		

Состав газов, образовавшихся при дегидрогенизации гексана в присутствии кислорода при температуре 500°C

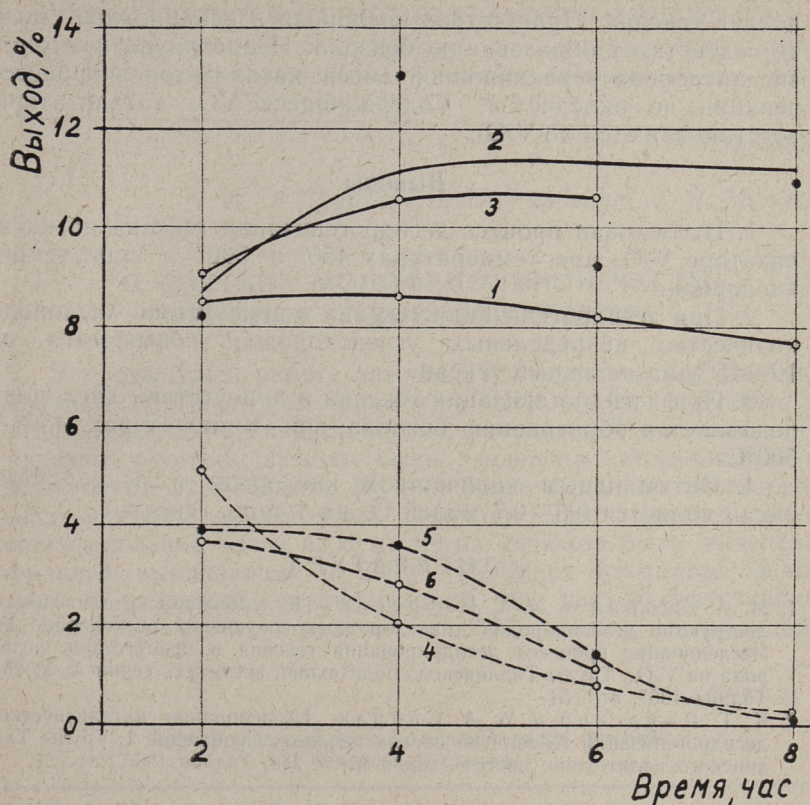
№ опыта	Этап опыта	O ₂ : гексан, моль/моль	Объемная скорость гексана, час ⁻¹	Кол-во образовавшегося газа на 1 г гексана, мл	Состав газа, в объемных %					% O ₂ прореагировал до	
					CO ₂	C _n H _{2n}	CO	H ₂	C _n H _{2n+2}	CO ₂	CO
99	4	—	0,32	66	3,1	1,5	—	87,7	7,7	—	—
94	2	0,45	0,28	360	18,3	4,2	4,0	59,3	14,2	50,5	5,5
	3				32,3	8,0	4,9	53,9	0,9		
96	2	0,6	0,29	341	26,3	3,4	4,1	60,5	5,7	57,2	1,3
	3				27,9	5,0	1,3	59,2	6,6		
87	5	0,7	0,80	335	24,1	18,1	12,7	32,6	12,5	70,2	17,5
88	2	1,0	0,68	480	27,2	16,8	11,7	38,0	6,3	3,0	10,0
	4				27,8	16,0	14,0	32,3	9,8		

Из этого можно сделать вывод, что кислород в значительной степени использовался на образование CO₂, т. е. на процесс окислительной деструкции углеводородов.

Интересно отметить, что во всех опытах катализатор, содержащий некоторое количество VO₂ в ходе реакции дегидрогенизации восстанавливается до V₂O₃.

В таблицах 3 и 4 и на фиг. 2 приведены результаты опытов дегидрогенизации гексана при температуре 500°.

Результаты опытов, проведенных при температуре 500°, подтверждают выводы, сделанные на основании опытов, проведенных при температуре 450°. С увеличением количества кислорода в реакционной смеси увеличивается количество образовавшихся непредельных соединений. Однако при температуре 500° увеличивается общая деструкция гексана и образование низших газовых углеводородов. Поэтому опыты с большим содержанием кислорода в реакционной смеси проведены при более высоких объемных скоростях. Количество образовавшегося бензола в присутствии кислорода в реакционной смеси уменьшается и доходит до следов при количестве кислорода 0,7 молей на 1 моль гексана. Тем не менее основная часть кислорода идет на образование CO₂ и CO. Количество кислорода не оказывает существенного влияния на степень



Фиг. 2. Зависимость образования непредельных углеводородов и бензола от продолжительности реакции и соотношения кислорода и гексана при температуре 500°C:

1, 2, 3 — непредельные углеводороды, 4, 5, 6 — бензол, 1, 4 — опыт № 99, 2, 5 — опыт № 94, 3, 6 — опыт № 96

образования кокса. Образование кокса несомненно связано с образованием продуктов конденсации и полимеризации. При некоторых опытах замечено образование жидких продуктов уплотнения.

Резюмируя результаты опытов дегидрогенизации гексана на катализаторе V_2O_5 при температурах 450° и 500°, можно сделать следующие выводы.

При проведении процесса дегидрогенизации над катализатором V_2O_5 в присутствии кислорода увеличивается степень дегидрогенизации. С увеличением температуры реакционной смеси уменьшается необходимое оптимальное количество кислорода или же увеличивается оптимальная объемная скорость

подачи гексана. Присутствие кислорода в реакционной смеси не содействует образованию бензола. Несмотря на присутствие кислорода в реакционной смеси катализатор в процессе реакции не окисляется. Содержащиеся VO_2 катализаторы восстанавливаются до V_2O_3 .

Выводы

1. Исследован процесс дегидрогенизации гексана на катализаторе V_2O_3 при температурах 450° и 500° в присутствии кислорода.

2. При дегидрогенизации гексана в присутствии кислорода количество непредельных углеводородов повышается до 10—15% на исходный гексан.

3. При дегидрогенизации гексана в присутствии кислорода подавляется образование бензола при температурах 450° — 500°C .

4. Оптимальным количеством кислорода в реакционной смеси является 0,6—0,7 молей O_2 на 1 моль гексана.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Сийрак и Х. Т. Раудсепп. Исследование каталитической деструкции углеводородов и кислородных соединений. Сообщение IV. Исследование процесса дегидрирования гексана в присутствии кислорода на V_2O_3 . Труды Таллинского политехнич. институт., серия А, № 254. Таллин 1967, стр. 51.
2. Х. Т. Раудсепп и М. А. Сийрак. Исследование каталитической дегидрогенизации гексана на окисях ванадия. Сообщение 1. Труды Таллинского политехнич. инстит., серия А, № 243, Таллин 1966, стр. 21.

H. T. Raudsepp, M. A. Sürak

Investigation of the Catalytical Destruction of Hydrocarbons and Oxygen Compounds. Report V

Summary

In this paper the oxidative dehydrogenation of *n*-hexane over V_2O_3 at 450° and 500°C with the mole ratio of oxygen and hexane 0—1,2 : 1 is studied.

Results of investigation show that the degree of dehydrogenation of hexane increases in the presence of oxygen. The amounts of unsaturated hydrocarbons are 10—14% of the initial hexane. The presence of oxygen does not promote cyclization of hexane with the formation of benzene.

During the dehydrogenation process oxides of vanadium are reduced to V_2O_3 . The optimum mole ratio of oxygen and hexane in these conditions is 0,6—0,7 : 1.

УДК 547.56

А. О. Суурпери, Х. Э. Раудсепп, Л. И. Мэлдер

О СОСТАВЕ МОНОФЕНОЛЬНОЙ ЧАСТИ ФЕНОЛОВ СОДОВОГО РАСТВОРА

В предыдущей работе авторов [1] изучен состав фенолов содового раствора, полученного на СПК им. В. И. Ленина в результате разложения сланцевых фенолятов. Извлеченные из содового раствора фенолы были разделены дистилляцией в вакууме на 21 фракцию. Из них более подробно исследовались фракции двухатомных фенолов. Для характеристики монофенольной части из суммарных фенолов была выделена фракция, выкипающая до 230°C (25,3% от суммарных фенолов) и разделена ректификацией на высокоэффективной колонне при остаточном давлении 2,67 кн/м² на 10 фракций.

Таблица 1

Состав фракций монофенольной части фенолов содового раствора

№ фракции	Пределы кипения при атмосферном давлении (расч.), °С	Выход фракции, % от исходных монофенолов	Состав фракций, % от исходных монофенолов				
			углеводороды	оксигензол	о-крезол	м- и п-крезолы	остальные соединения
1	до 181,2	6,00	1,21	4,67	0,12	—	—
2	181,2—182,0	35,60	0,21	33,60	1,78	—	—
3	182,0—183,8	6,21	0,07	5,03	0,95	0,16	—
4	183,8—190,5	4,14	0,07	1,93	1,44	0,69	—
5	190,5—195,0	2,03	0,03	0,46	0,67	0,83	0,03
6	195,0—200,5	5,94	0,03	0,35	0,99	4,39	0,17
7	200,5—202,0	20,55	—	0,10	0,04	19,42	0,99
8	202,0—205,5	2,98	0,05	0,02	—	2,21	0,69
9	205,5—215,5	4,15	0,02	0,02	—	1,06	3,05
10	выше 215	7,70	—	—	—	0,01	7,68

Состав монофенольной части фенолов содового раствора

Соединение	Выход, % от исходных монофенолов	Выход, % от суммарных фенолов содового раствора
углеводороды	1,69	0,43
оксибензол	46,18	11,68
<i>o</i> -крезол	5,99	1,52
<i>m</i> - и <i>p</i> -крезолы	28,77	7,2
остальные соединения	12,61	3,19

Полученные ректификацией фракции анализировались методом газовой хроматографии на хроматографе «Цвет» в колонне длиной 6 м и диаметром 4 мм, заполненной апиезоном «L» (15%) на хромосорбе «W». Скорость газа-носителя (Н₂) была 60 мл/мин, температура колонны — 170°C.

Полученные данные хроматографического анализа приведены в таблицах 1 и 2.

Приведенные результаты показывают, что основным компонентом монофенольной части является оксибензол, содержание которого достигает 46,2% от исходных монофенолов или 11,7% от суммарных фенолов содового раствора. Значительную часть — 28,8% от исходных монофенолов или 7,2% от суммарных фенолов составляют *m*- и *p*-крезолы. Относительно мало содержание *o*-крезола. Основная часть нейтральных масел выкипает до 182°C, но содержание их вообще незначительно (1,69% от исходных монофенолов). Поэтому они легко могут быть выделены из фенолов путем отбора предварительной фракции.

Выводы

1. Газо-хроматографическим методом изучен состав фракций монофенольной части фенолов содового раствора.

2. Основными компонентами монофенольной части являются оксибензол и крезолы, содержание которых соответственно 46,2 и 34,8% от исходных монофенолов. Содержание высших алкилфенолов (ксиленолов и этилбензола) незначительно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Мэлдер, А. О. Суурпере, Ю. А. Таннер. Изучение состава фенолов содового раствора. Труды ТПИ, серия А, № 243, 1966, 67.

About the Composition of the Monophenolic Part of Phenols

Extracted from Sodium Carbonate Solution

Summary

The narrow fractions, obtained by the rectification of the monophenolic part of phenols, extracted from sodium carbonate solution after the carbonization of phenolates, were analyzed by the method of gaschromatography. Phenol and cresols are found to be the general components of these phenols. The content of phenol is 46,2% and that of cresols is 35,8%. The content of the alkyl phenols (xylenols and ethylphenol) is negligible.

УДК 621. 315. 592. 3

Ю. А. Варвас, К. В. Керм, Р. Р. Паккас

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ $A^{II} B^{VI}$

(Сообщение VI)

Структура и фотоэлектрические свойства пленок CdS, полученных химическим путем

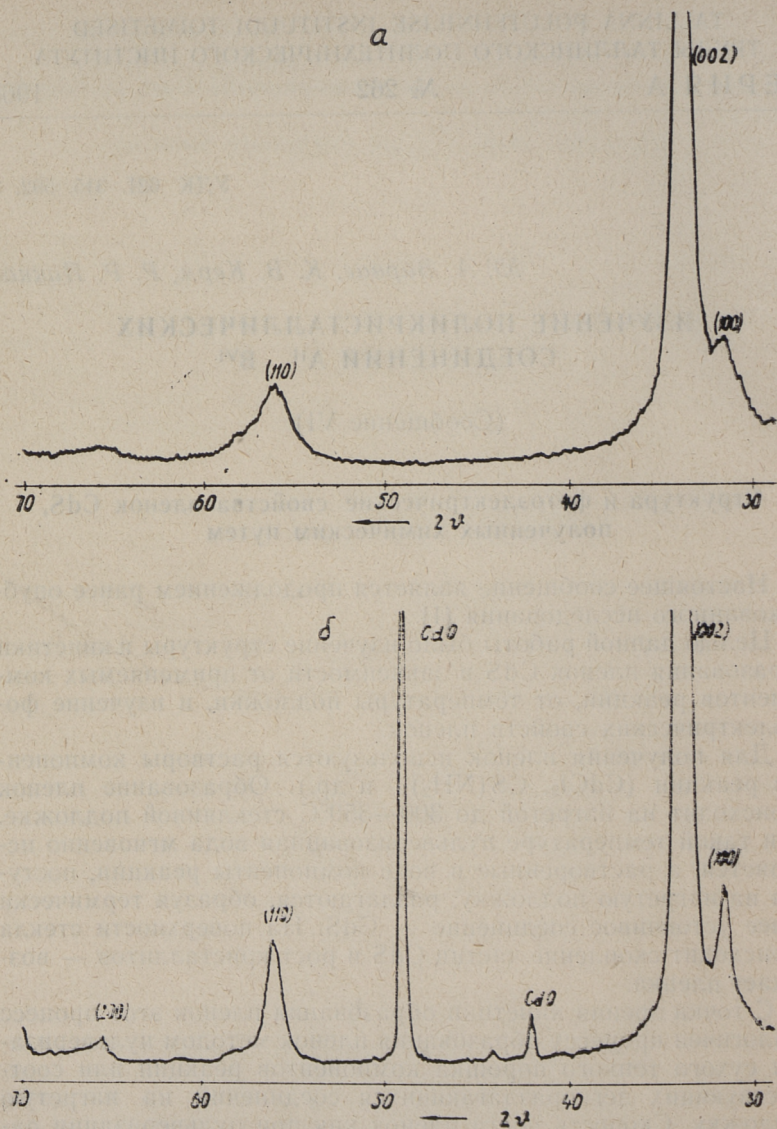
Настоящее сообщение является продолжением ранее опубликованного исследования [1].

Целью данной работы было изучение структуры и кинетики образования пленок CdS в зависимости от применяемых компонентов реакции, от температуры подложки, и изучение фотоэлектрических свойств пленок.

Для получения пленок используются растворы компонентов реакции ($CdCl_2$, $CS(NH_2)_2$ и др.). Образование пленок происходит на нагретой до 300—350°C стеклянной подложке. При такой температуре пульверизованная вода мгновенно испаряется, а растворенные в воде компоненты реакции, поступающая на нагретую подложку, разлагаются, образуя термически более устойчивое соединение — CdS. На поверхности стекла происходит скопление частиц CdS и рост кристаллитов — возникает пленка.

С точки зрения кинетики образования пленок этот процесс аналогичен процессу образования пленок методом пульверизации сухого тонкого порошка компонентов реакции или соответствующих легкоразлагающихся соединений на нагретую подложку. Скорость роста пленок как при пульверизации раствора, так и при применении сухого порошка [2] одного порядка ~ 3 мк за 1 час.

Метод пульверизации растворов выгодно отличается тем, что исходные частицы более мелкие (дисперсность частиц высока при малой концентрации растворенных веществ) и полученная пленка приобретает качественную структуру.



Фиг. 1. Рентгенограммы пленок CdS, полученные из $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

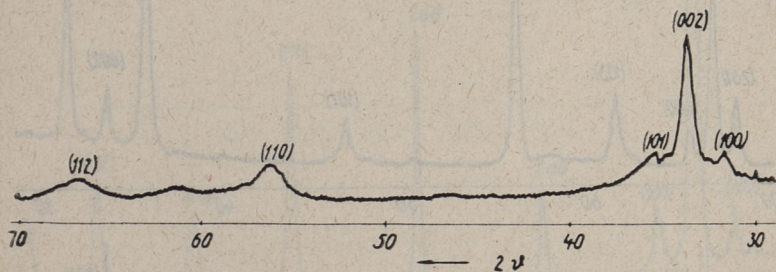
В ходе работы выяснилось, что исходные компоненты реакции определяют структуру и свойства пленок. Самым главным является выбор соли, содержащей кадмий. В качестве солей

кадмия были применены $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и CdCl_2 . CdSO_4 вследствие термической устойчивости не образует пленки.

Структура пленок определялась рентгенографически. Антикатодами служили медь и железо.

При применении $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в качестве исходного компонента получены полуаморфные пленки CdS , средний размер кристаллитов не превышает 100Å . Кристаллиты ориентированы плоскостью (001) параллельно поверхности пленки (фиг. 1а).

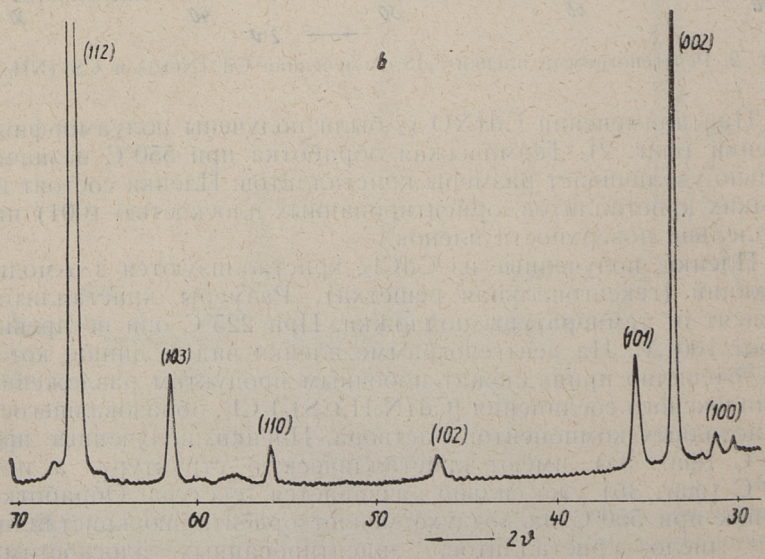
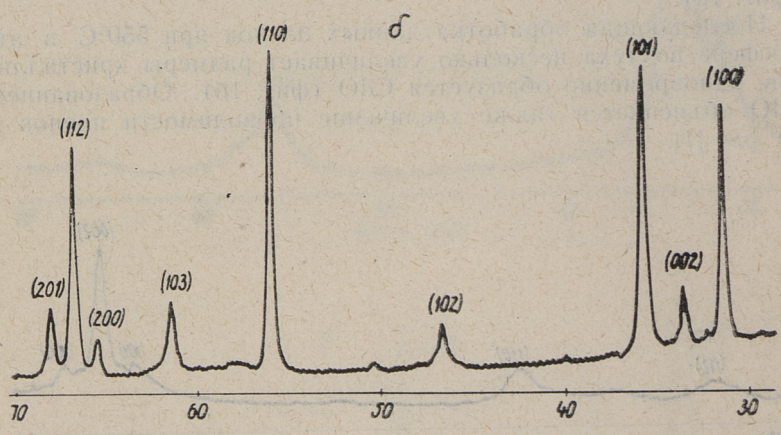
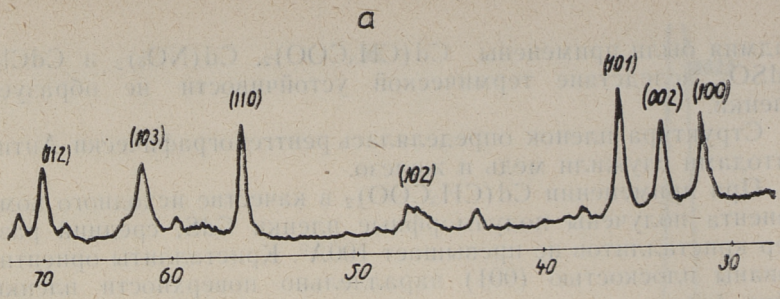
Последующая обработка данных пленок при 550°C в атмосфере воздуха несколько увеличивает размеры кристаллитов, одновременно образуется CdO (фиг. 1б). Образованием CdO объясняется также увеличение проводимости пленок в 10^4 раз [1].



Фиг. 2. Рентгенограмма пленки CdS , полученная $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

При применении $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ были получены полуаморфные пленки (фиг. 2). Термическая обработка при 550°C незначительно увеличивает размеры кристаллитов. Пленки состоят из мелких кристаллитов, ориентированных плоскостью (001) параллельно поверхности пленок.

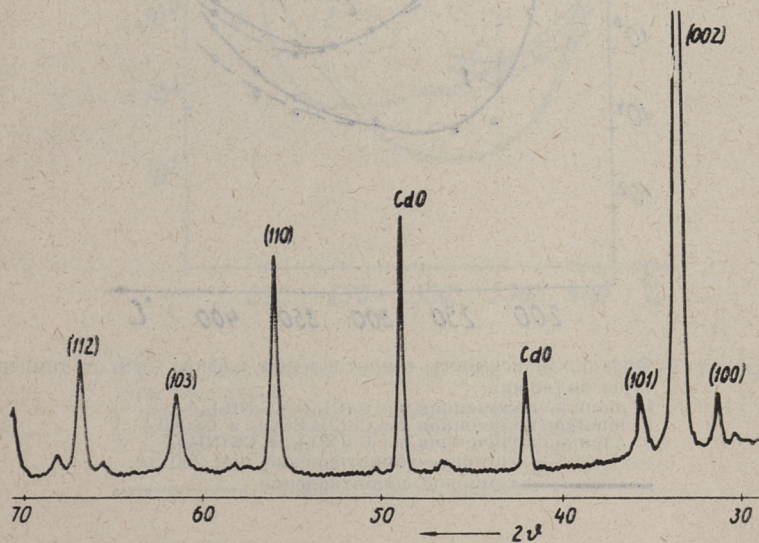
Пленки, полученные из CdCl_2 , кристаллизуются в α -модификации (гексагональная решетка). Размеры кристаллитов зависят от температуры подложки. При 225°C они не превышают 100Å . На рентгенограмме пленки видны линии, которые очевидно принадлежат побочным продуктам разложения комплексного соединения $[\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4\text{CS})_2]\text{Cl}_2$, образовавшегося из исходных компонентов раствора. Пленки, полученные при 265°C (фиг. 3а), имеют кристаллическую структуру, а при 340°C (фиг. 3б) уже сильно развивается текстура. Обработка пленок при 550°C на воздухе меняет ориентацию кристаллитов: число кристаллитов, ориентированных плоскостями (110), (101) и (100) параллельно поверхности пленки, умень-



Фиг. 3. Рентгенограммы пленок CdS, полученные из $CdCl_2$ и $CS(NH_2)_2$.

шается, а число кристаллитов, ориентированных плоскостями (112) и (001) параллельно поверхности пленки, растет (фиг. 3в).

Примесь хлора заметно улучшает кристаллизацию CdS, но добавление CdCl_2 к раствору $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ в молярном соотношении 1:9 при изготовлении пленок еще не способствует образованию кристаллической структуры. Термическая обработка в атмосфере воздуха приводит к образованию CdO (на рентгенограмме линии 2,346 Å° и 2,71 Å°) (фиг. 4).



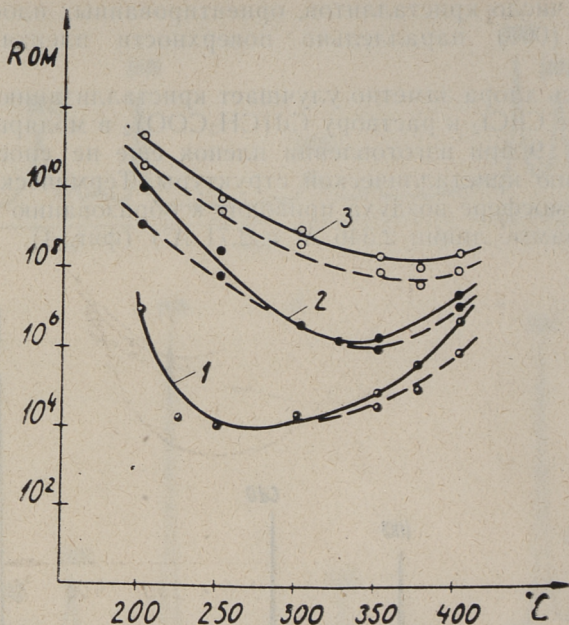
Фиг. 4. Рентгенограмма пленки CdS, полученная из $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, CdCl_2 и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.

Выбор соли, содержащей кадмий (CdCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), определяет структуру и фотоэлектрические свойства пленок.

Пленки с наилучшей электропроводностью образуются при использовании CdCl_2 (фиг. 5). Подходящей температурой образования пленок можно считать 300—370°C.

Хорошей фоточувствительностью с кратностью 10^6 обладают пленки CdS, полученные из CdCl_2 , активированные медью и термически обработанные в атмосфере воздуха [1].

Пленки CdS, полученные из $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, активированные медью и хлором, термически обработанные в атмосфере воздуха, имеют кратность всего лишь 10^2 .



Фиг. 5. Зависимость сопротивления пленок, CdS от температуры подложки:

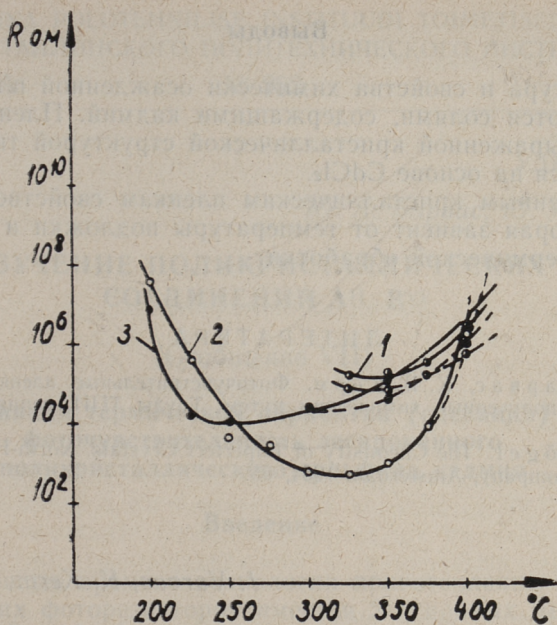
1. пленка, полученная из CdCl_2 и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$,
 2. пленка, полученная из $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$,
 3. пленка, полученная из $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$,
- световое сопротивление при 200 мк,
 ————— темновое сопротивление

Применяя $\text{Cd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ с последующей термической обработкой на воздухе, образуется CdO , и добиться фоточувствительности в таких пленках не удастся.

Выбор сульфидирующего компонента ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, NH_4SCN , CH_3CSNH_2) не определяет структуры пленок и заметно не влияет на ее фотоэлектрические свойства (фиг. 6), но определяет начало образования пленок.

Комплексные соли кадмия с тиокарбамидом разлагаются при $\sim 200^\circ\text{C}$ и тиоацетамидом $\sim 180^\circ\text{C}$, а кадмиевый тиоцианатовый комплекс — при температуре 320°C ; эти температуры определяют и минимальную температуру, где начинается рост пленок CdS.

В таблице 1 приведены фотоэлектрические параметры пленок CdS (толщиной 2 мк), полученные из CdCl_2 с использованием различных сульфидирующих компонентов при одинаковых условиях опыта.



Фиг. 6. Зависимость сопротивления пленок CdS от температуры подложки:

1. пленка, полученная из CdCl_2 и NH_4SCN ,
 2. пленка, полученная из CdCl_2 и CH_3CSNH_2 ,
 3. пленка, полученная из CdCl_2 и $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$.
- световое сопротивление при 200 лк,
 ————— темновое сопротивление

Таблица 1

Фотоэлектрические свойства пленок CdS:Cu:Cl

Сульфидирующий компонент	Сопротивление при 200 лк, R_c ом	Темновое сопротивление, R_T ом	Кратность, R_T/R_c
$\text{CS}(\text{NH}_2)_2$	$1 \cdot 10^6$	$2 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^6$
CH_3CSNH_2	$2 \cdot 10^7$	$2 \cdot 10^{12}$	$2 \cdot 10^5$
NH_4SCN	$2,5 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{12}$	$4 \cdot 10^5$

Выводы

Структура и свойства химически осажденной пленки CdS определяются солями, содержащими кадмий. Пленки CdS с хорошо выраженной кристаллической структурой типа α -CdS получаются на основе CdCl₂.

Полученным кристаллическим пленкам свойственна текстура, которая зависит от температуры подложки и от последующей термической обработки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. А. Варвас, К. В. Керм. Фоточувствительные пленки сульфида кадмия, полученные химическим путем. Труды ТПИ, серия А, № 254, 1967.
2. F. A. Kröger. The Chemistry of Imperfect Crystals. North-Holland Publishing Company, Amsterdam 1964, 65.

J. Varvas, K. Kerm, R. Pakkas

Study of Polycrystalline Compounds A^{II} B^{VI}

Structure and Photoconductive Properties of Chemically Sprayed Cadmium Sulfide Films

Summary

The structure of chemically sprayed CdS films has been studied by *x*-ray diffraction. The choice of starting material determines the crystallinity and properties of CdS films. Films prepared using CdCl₂ show the best crystallinity and semi-conducting properties.

УДК 621. 315

Ю. А. Варвас, Ю. Я. Шведе

ИЗУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ А^{III} В^{VI}

(Сообщение VII)

О влиянии термической обработки (спекания) на фоточувствительность легированного поликристаллического сульфида кадмия

Введение

В настоящее время в технологии приготовления поликристаллических фоторезисторов имеется 2 основных метода создания контакта между зернами: 1) «погружение» в органический биндер [1, 2, 3, 4]; 2) термическая обработка в атмосфере воздуха, т. н. «спекание» (sintering) [5, 6, 7, 8, 9] или «отжиг» [10]. В первом случае смесь порошка с биндером наносится на изолирующую подложку (стекло, кварц), во втором порошок сначала спрессуется в таблетку, либо наносится на изолирующую подложку, после чего проводится спекание [5, 11].

Однако роль термической обработки не ограничивается только созданием электрического контакта. В процессе отжига меняются и свойства самих микрокристаллов, что отражается в изменении фотоэлектрических характеристик образца.

Исследование процесса спекания служит дополнительным источником информации о механизме фотопроводимости в порошках.

Например, влияние отжига на спектральное распределение фотопроводимости рассматривается в [7, 8], где в качестве объяснения длинноволновой чувствительности ($\lambda = 600 - 800$ мкм) предлагается гипотеза об образовании гетерогенной системы, состоящей из $CdS + Cu_2O + CuO$ (акцепторным активатором служила медь) с шириной запрещенной зоны соответственно 2,4эв, 2,03эв и 0,6эв.

В данной работе исследуется зависимость фоточувствительности поликристаллического CdS , легированного Cl и Cu от

температуры и времени отжига в атмосфере воздуха при разных концентрациях активаторов. Также представлены данные о долговременном изменении фоточувствительности при хранении (старение).

Старение — общий недостаток всех полупроводниковых приборов — заметно ограничивает область их применения. Поэтому стабильность наряду с фоточувствительностью следует отнести к категории основных параметров фоторезисторов.

Методика эксперимента

Термическая обработка проводилась в специальной муфельной печи с программным управлением и высокой стабильностью автоматического поддержания температуры (колебания температуры не более $\pm 3^\circ$ при $700 - 1000^\circ\text{K}$).

Образцы спрессовались из активированного (Cl и Cu) CdS порошка в виде таблеток диаметром 3 мм и толщиной 0,5 мм. После отжига на таблетки наносились индиевые электроды вакуумным испарением с межэлектродным расстоянием в 0,3 мм.

В качестве меры фоточувствительности использовалась величина фототока I_Φ при освещенности в 200 лк (источник типа А) и напряжении 10 в, нанесенная на графиках в относительных единицах, однако, равным масштабом для всех графиков. Темновой ток во всех случаях был в $10^1 - 10^8$ раз меньше фототока.

Степень (кратность) старения оценивалась по отношению фототока свежен изготовленных образцов I_Φ к фототоку, измеренному через 1 год I'_Φ , после хранения образцов в эксикаторах на P_2O_5 .

Люкс-амперные зависимости близки к линейным в области освещенностей $1 - 10^3$ лк. Введенные концентрации примесей γ -атомов Cl/моль CdS и γ -атомов Cu/моль CdS в CdS порошок приведены в таблице 1.

Таблица 1

Введенные концентрации примесей

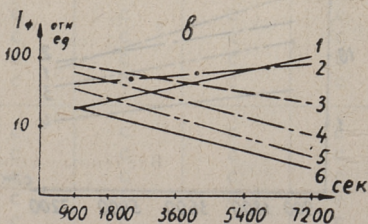
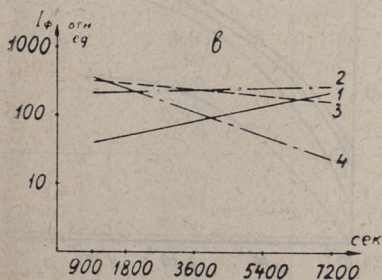
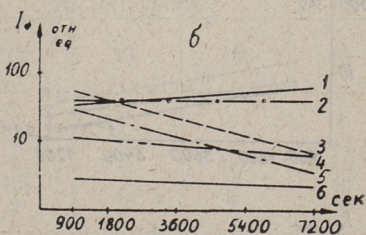
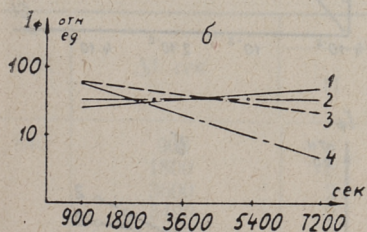
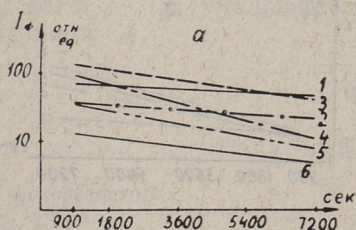
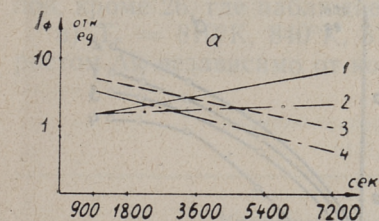
конц. Cl \ конц. Cu	$4 \cdot 10^{-3}$	10^{-2}	$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	10^{-1}
А. $1,14 \cdot 10^{-3}$	11	12	13	14	15	
Б. $1,7 \cdot 10^{-3}$	21	22	23	24	25	26
В. $2,28 \cdot 10^{-3}$	31	32	33	34	35	36

Там же указаны условные обозначения активированного материала комбинацией из двух цифр. В дальнейшем, например, вместо CdS активированный $\text{Cu } 1,14 \cdot 10^{-3}$ и $\text{Cl } 3 \cdot 10^{-2}$ будет писано материал 14.

Температуры отжига T_0 выбирались в интервале $750\text{--}900^\circ\text{K}$ и продолжительность Δt от 900 сек до 7200 сек, как наиболее интересные с технологической точки зрения.

Результаты

Измерения фототока I_Φ проводились в зависимости как от времени отжига Δt при параметрах T_0 и концентраций Cl и



Фиг. 1. Зависимость I_Φ от Δt для материалов I ряда табл. 1: а) материал 11; б) материал 12; в) материал 15; спекание: 1 — 750°K ; 2 — 786°K ; 3 — 810°K ; 4 — 840°K

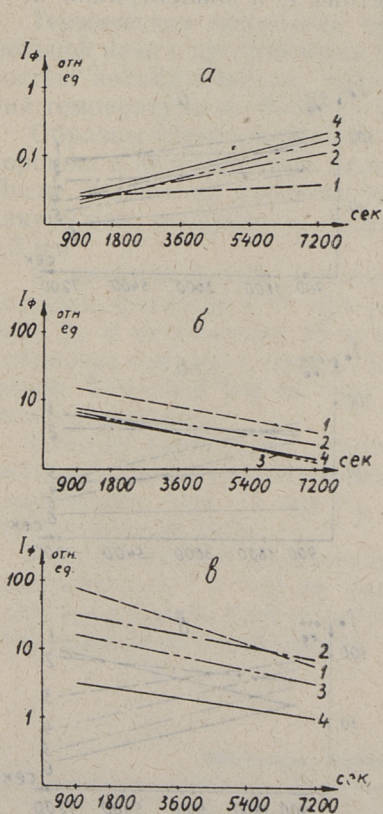
Фиг. 2. Зависимость I_Φ от Δt для материалов II ряда табл. 1: а) материал 24; б) материал 25; в) материал 26; спекание: 1 — 750°K ; 2 — 786°K ; 3 — 810°K ; 4 — 840°K ; 5 — 870°K ; 6 — 900°K

С_и, так и от концентрации С_l при параметрах Т_о, Δt и концентрации С_и.

1) Зависимость фототока от времени отжига

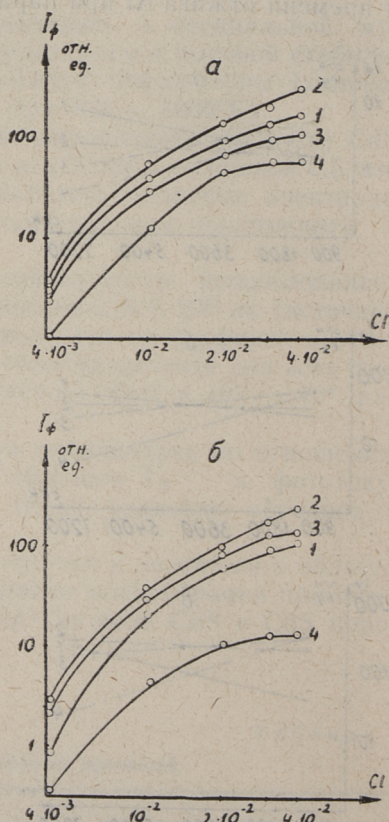
Серия А. Зависимость I_ф от Δt при 4-х отдельных температурах (Т_о=750; 780; 810; 840°К) для материалов первого ряда табл. 1 (см. фиг. 1):

а) Т_о = 750°К — фототок увеличивается с увеличением времени отжига Δt и тем больше, чем выше содержание С_l;



Фиг. 3. Зависимость I_ф от Δt для материалов III ряда таб. 1:

а) материал 31; б) материал 34; в) материал 36; спекание: 1 — 810°К; 2 — 840°К; 3 — 870°К; 4 — 900°К



Фиг. 4. Зависимость I_ф от концентрации С_l, при концентрации С_и 1,14 · 10⁻³:

а) Δt = 3600 сек; б) Δt = 7200 сек; спекание: 1 — 750°К; 2 — 780°К; 3 — 810°К; 4 — 840°К

б) $T_0 = 780^\circ\text{K}$ — весьма незначительное увеличение I_Φ с Δt для всех концентраций Cl ;

в) $T_0 = 810^\circ\text{K}$ — I_Φ уменьшается с ростом Δt для всех концентраций Cl ;

г) $T_0 = 840^\circ\text{K}$ — сильное уменьшение I_Φ с ростом Δt для всех концентраций Cl .

Серия Б. Зависимость I_Φ от Δt при разных T_0 для материалов II ряда табл. 1. (см. фиг. 2).

а) $T_0 = 750^\circ\text{K}$ — поведение $I_\Phi = I_\Phi(\Delta t)$ заметно зависит от концентрации Cl : для 24 I_Φ незначительно падает с ростом Δt , для 25, 26 — I_Φ растет с ростом Δt ;

б) $T_0 = 780^\circ\text{K}$ — I_Φ падает с ростом Δt для всех материалов, кроме 26, где наблюдается небольшой рост I_Φ с Δt ;

в) $T_0 = 810^\circ\text{K}, 840^\circ\text{K}, 870^\circ\text{K}, 900^\circ\text{K}$ — I_Φ уменьшается с ростом Δt , независимо от концентрации Cl .

Таблица 2

Кратность старения фоторезисторов,
Содержание $\text{Si } 1,14 \cdot 10^{-3}$

Т°К	Δt сек	№ материала				
		11	12	13	14	15
840	900	с	с	с	с	с
	1800	с	с	с	с	с
	3600	2	с	2	1,5	1,2
	5400	2	1,5	2	3	3
	7200	2	2	3	3	4
810	900	с	с	с	с	с
	1800	с	с	с	с	с
	3600	с	с	с	с	с
	5400	с	с	с	с	с
	7200	с	с	с	с	с
780	900	с	с	с	с	с
	1800	с	с	с	с	с
	3600	с	с	с	с	с
	5400	с	с	с	с	с
	7200	с	с	с	с	с
750	900	с	с	с	с	с
	1800	с	с	с	с	с
	3600	с	с	с	с	с
	5400	с	с	с	с	с
	7200	с	с	с	с	с

Серия В. Зависимость I_{Φ} от Δt при разных T_0 для материалов III ряда табл. 1. (см. фиг. 3):

а) для 31 I_{Φ} увеличивается с Δt для всех значений T_0 , то же относится и к 32;

б) для остальных концентраций Cl I_{Φ} падает с ростом Δt при всех T_0 и тем больше, чем выше содержание Cl .

2) Зависимость фототока от концентрации Cl , параметры: концентрация Cu , T_0 и Δt

Серия А. Содержание Cu $1,14 \cdot 10^{-3}$.

В области малых концентраций Cl ($4 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$) I_{Φ} сильно растет с ростом концентрации Cl , при всех T_0 и Δt (см. фиг. 4).

Таблица 3

Кратность старения фоторезисторов
Содержание Cu $1,7 \cdot 10^{-3}$

T°K	Δt сек	№ материала					
		21	22	23	24	25	26
900	900	6	60	10	6	6	10
	1800	4	60	10	10	10	20
	3600	3	60	30	30	20	25
	5400	2	10	20	60	20	10
	7200	2	10	20	30	20	20
870	900	3	5	2	3	6	2,5
	1800	3	5	6	5	8	4
	3600	3	6	5	10	10	5
	5400	4	6	10	10	10	3
	7200	1,5	6	10	5	20	4
840	900	4	3	с	1,2	3	2
	1800	3	5	2	3	5	2
	3600	2	8	4	3	10	3
	5400	2	5	5	4	10	4
	7200	2	4	6	4	10	3
810	900	2	с	с	с	1,5	2
	1800	2	2	с	с	2	2
	3600	2	6	2	1,5	2	2
	5400	2	8	5	3	4	3
	7200	2	8	8	с	10	7

Для $T_0 = 780$ и $750^\circ K$ данные не приведены, так как эти образцы не удалось сохранить положенное время.

В области больших концентраций Cl ($2 \cdot 10^{-2} - 4 \cdot 10^{-2}$) рост I_{ϕ} с ростом концентраций Cl при высоких температурах замедляется.

При $T_0 = 840^{\circ}K$ на графике $I_{\phi} = I_{\phi}(конц. Cl)$ образуется плато, т. е. I_{ϕ} не зависит от концентрации Cl .

В основном то же самое можно сказать и относительно зависимости I_{ϕ} от концентрации Cl для серий Б и В, с содержанием Cu $1,7 \cdot 10^{-3}$ и $2,28 \cdot 10^{-3}$ соответственно.

Данные по старению в зависимости от концентрации примесей (Cu , Cl), температуры и времени спекания приведены в таблицах 2, 3, 4.

В качестве меры меры старения взято отношение I_{ϕ}/I'_{ϕ} (см. выше) как среднее от 7 образцов каждой партии. В случае стабильности, т. е. когда $I_{\phi} \approx I'_{\phi}$ (с точностью $\pm 10\%$), применено обозначение «с».

Таблица 4

Кратность старения фоторезисторов
Содержание Cu $2,28 \cdot 10^{-3}$

Т°К	Δt сек	№ материала					
		31	32	33	34	35	36
900	900	с	10	15	20	10	8
	1800	с	10	30	30	10	50
	3600	с	12	50	30	50	100
	5400	с	10	40	50	50	40
	7200	с	10	70	100	100	100
870	900	с	10	8	4	10	2
	1800	с	10	20	8	10	3
	3600	с	8	25	10	30	10
	5400	с	10	20	10	30	15
	7200	с	5	10	10	40	10
840	900	с	10	10	2	5	2,5
	1800	с	10	10	2	6	2
	3600	с	8	12	3	10	7
	5400	с	8	12	3	10	20
	7200	с	8	20	5	15	30
810	900	1,2	4	3	2	3	3
	1800	1,2	12	4	2	3	3
	3600	с	8	4	6	10	10
	5400	с	10	6	5	10	5
	7200	с	5	15	4	10	с

Выводы

Анализируя результаты проведенных экспериментов, приходим к следующим заключениям:

1) При низких температурах отжига 750, 780, 810°K увеличение концентрации Cl заметно повышает фоточувствительность.

2) При высоких температурах отжига ($T_0 \geq 840^\circ\text{K}$), начиная с концентрации Cl в $2 \cdot 10^{-2}$, фоточувствительность практически не изменяется с ростом конц. Cl, т. е. получается своеобразное насыщение влияния Cl на фотопроводимость.

3) В случае материала из серии А увеличение времени отжига в интервале температур $T_0 = 750 - 780^\circ\text{K}$ увеличивается фотопроводимость, а при $T_0 \geq 810^\circ\text{K}$ — уменьшается фотопроводимость.

4) С уменьшением концентрации меди стабильность улучшается.

5) При концентрации Cu в $1,14 \cdot 10^{-3}$ изменение концентрации Cl относительно мало влияет на стабильность (при температурах спекания 750—840°K).

6) При концентрации Cu в $1,7 \cdot 10^{-3}$ и $2,28 \cdot 10^{-3}$ уменьшение концентрации Cl в основном улучшает стабильность.

7) По фоточувствительности и стабильности оптимальным следует считать материал 15. На основе этого материала нами разработаны фоторезисторы с условным обозначением С — 092 и С — 292 [12, 13].

ЛИТЕРАТУРА

1. R. Bube, A. Dreeben. Infrared uenching and a Unified Description of Photoconductivity Phenomena in CdS and CdSe. Phys. Rev., 115,6, 1959, 1578.
2. S. Rothschild. Large-Screen, High-Current Photoconductive Cells Using Zinc Sulfide Cadmium Sulfide, or Cadmium Sulfide, or Cadmium Selenide Phosphoros. J. Opt. Soc. Am., 46, 1956, 662.
3. F. Nicoll, B. Kazan. Large Area High-Current Photoconductive Cells Using Cadmium Sulfide Powder. J. Opt. Soc. Am., 45, 8, 1955, 647.
4. R. Bube. Mechanism of Photoconductivity in Microcrystalline Powders. J. Appl. Phys., 31, 12, 1960, 2239.
5. S. Thomsen, R. Bube. High-Sensitivity Photoconductor Layers. Rev. Sci. Instr., 26, 7, 1955, 664.
6. Р. Бьюб. Фотопроводимость твердых тел. Изд. Иностран. Лит., Москва 1962, 131.
7. A. Baczynski, M. Czajkowski. On the Photoconductivity of Polycrystalline Cadmium Sulfide Layers. Acta Phys. Pol., 22, 2(8), 1963, 151.
8. A. Baczynski. Photoconductivity of Polycrystalline Systems of Cadmium Sulfide. Acta Phys. Pol., 22, 3(9), 1962, 241.

9. Ст. Кынев, В. Стоянов, В. Шекерджийски. Авт. свид. № 10238, 17, София 1963.
10. Б. Т. Коломиец. Внутренний фотоэффект в поликристаллическом сульфиде кадмия. ДАН СССР, 83, 1952, 561.
11. Ю. А. Варвас, П. Л. Кукк, А. Х. Сталь, М. Г. Ляэтс. О новых типах поликристаллических фотоспротивлений из сернистого кадмия. Труды ТПИ, серия А, 195, 1962, 143.
12. Ю. А. Варвас, П. Л. Кукк. Исследование фотоэлектрических свойств поликристаллического сульфида кадмия, легированного медью и хлором. Труды ТПИ, серия А, 230, 1965, 101.
13. П. Л. Кукк. Исследование токового шума и пороговой чувствительности поликристаллических сернистокадмиевых фотоспротивлений. Труды ТПИ, серия А, 230, 1965, 230.

J. Varvas, J. Schvede

The Influence of Thermal Treatment on the Photosensitivity of Activated Polycrystalline CdS

Summary

The photosensitivity of photoresistors made from CdS has been studied in different conditions of sintering. Copper and chlorine have been used as activators.

Sintering has been carried out in the air at the temperature of 750—900°K. The duration of sintering has been varied between 900—7200 sec. The stabilization of photoresistors at room temperature in dry air has been studied.

It has been found that in different sintering conditions different photosensitivity and different stability can be observed.

УДК 546.48'221

Ю. А. Варвас, П. Л. Кулк

О ПРИЧИНАХ МАЛОЙ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТИ МЕЛКОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СПРЕССОВАННЫХ ТАБЛЕТОК СУЛЬФИДА КАДМИЯ И ПОВЫШЕНИЕ ЕЕ ТЕРМООБРАБОТКОЙ

Введение

Технология приготовления таблеточных и пленочных фоторезисторов из сульфида кадмия или его аналогов включает в качестве одного из основных элементов термообработку сформированного образца, т. е. термическую активацию [1 — 9]. Без такой технологической операции, проводимой при температуре 500 — 600°C, обычно в атмосфере воздуха [1, 3, 5, 7, 9] образец проявляет крайне низкую фоточувствительность, непригодную для практического применения [8, 10]. При этом может оказаться, что индивидуальные микрокристаллы в достаточной степени фоточувствительны [8]. Отсюда следует, что низкая фотопроводимость образца обусловлена в основном «плохими» контактами между смежными микрокристаллами [1, 8, 10], т. е. ток сквозь образец ограничивается межкристаллическими потенциальными барьерами [11]. Полагают, что основной причиной «плохого» контакта является окисляющее действие кислорода [12]. В частности это может быть хемосорбция или фотосорбция кислорода, приводящая к созданию обедненного электронами слоя на поверхности микрокристаллов, в результате чего возникают контактные барьеры типа Шоттки [13, 14].

Повышение фоточувствительности образца термообработкой одни авторы связывают с устранением межкристаллических контактных барьеров [1, 3, 8], другие приписывают высокую фоточувствительность термически активированных образцов всецело барьерным эффектам [15], третьи придают исключительное значение фотоэффекту в межкристаллических про-

слояках, состоящих из других фаз [16]. Таким образом, нет единого мнения о механизме фотопроводимости мелкокристаллических образцов, тем более неясны процессы, протекающие при термической активации, т. е. не ясен механизм сенсibilизации сформированных образцов. Отдельные работы в этой области обычно не выходят за рамки констатации связи между фотоэлектрическими параметрами и режимами термообработки [3, 17—19]; предлагаемый одними авторами [20] механизм сенсibilизации в сущности опровергается другими [7].

В настоящей работе исследуются природа межкристаллических контактных барьеров в спрессованных таблетках сульфида кадмия и процессы, протекающие на различных стадиях термической активации; предлагается возможный механизм повышения fotocувствительности термической активацией.

Объектами исследования служили мелкокристаллические (размер зерна около 50 мк) таблетки диаметром 6 мм и толщиной 1 мм, спрессованные под давлением $8000 \text{ кг} \cdot \text{см}^{-2}$ из порошка сульфида кадмия легированного хлором (CdCl_2) и медью (CuCl_2) в дозируемом количестве 10^{-2} гCl/гCdS и $5 \cdot 10^{-4} \text{ гCu/гCdS}$ соответственно.

Эффективность воздействия на образец тех или иных факторов оценивалась по световому току i_c (ток на свету в 200 лк при напряжении $U = 6\text{в}$), пропорциональному интегральной чувствительности при $U = 6\text{в}$, темновому току i_T (через 30 сек после выключения света) и кратности $K = i_c / i_T$, считающейся основной мерой fotocувствительности [21]. Приведенные значения i_c и i_T получены усреднением по 10—20 образцам, измерения проводились при комнатной температуре. Для более подробной характеристики образца снимались спектры fotocувствительности, температурная зависимость проводимости, люкс-амперная характеристика, спектр шума по методике, описанной в [22, 23]. Содержание хлора определялось амперометрическим титрованием, фазовый состав — рентгеноструктурным анализом на установке УРС-50и.

Для фотоэлектрических измерений таблетки снабжались индиевыми растровыми электродами с межэлектродным расстоянием 0,03 см, площадь fotocувствительной полосы 0,1 см².

Результаты и их обсуждение

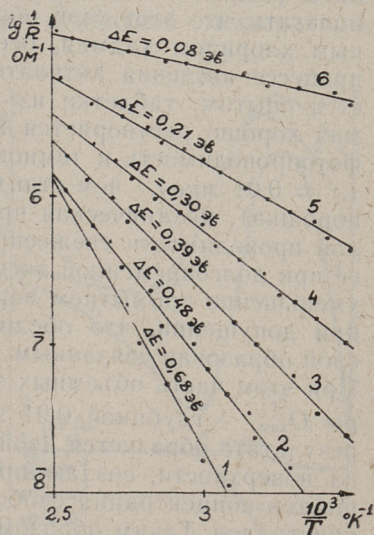
а) Термически не активированные образцы

Свежеспрессованные таблетки из порошка $\text{CdS}:\text{Cl}:\text{Cu}$ обладают чрезвычайно низкой для CdS fotocувствительностью: $i_c = 15,2 \text{ мка}$, $i_T = 8,4 \text{ мка}$, $K = 1,3$, а через 6 месяцев хранения на сухом воздухе: $i_c = 0,27 \text{ мка}$, $i_T = 0,05 \text{ мка}$,

$K = 5,5$. Однако тот же самый порошок, погруженный в органический биндер (поливинилацетат в толуоле), проявляет кратность порядка 10^3 . Так как смешение с биндером не изменяет объемных свойств зерен, следует считать индивидуальные микрокристаллы фоточувствительными, а малую фотопроводимость таблеток приписать «плохим» межкристаллическим контактам — барьерам. Высота этих барьеров ΔE , оцененная по зависимости логарифма проводимости от обратной температуры (см. фиг. 1), составляет 0,4—0,8 эв в темноте и сни-

Фиг. 1. Зависимость проводимости термически не активированных образцов от обратной температуры:

- 1 — в темноте, 2 — $\Phi = 0,4$ лк,
 3 — $\Phi = 7,5$ лк, 4 — $\Phi = 110$ лк,
 5 — $\Phi = 600$ лк, 6 — $\Phi = 9000$ лк



жается до нуля при освещенности Φ порядка 10^5 — 10^6 лк, полученной экстраполяцией экспериментально найденной зависимости $\Delta E = \Delta E(\Phi)$ на случай $\Delta E = 0$. Люкс-амперная характеристика в диапазоне освещенности 10^{-1} — 10^4 лк сублинейна с коэффициентом около 0,7. Высокий уровень токового шума и спектр вида $f^{-\alpha}$ ($\alpha = 1,2$) в широком диапазоне частот $f = 10^{-1}$ — 10^5 гц также свидетельствуют о гранулированной структуре образца. Максимум спектральной чувствительности сдвинут в сторону длинных волн, в области 680—800 нм. Красная граница фоточувствительности расположена за $\lambda = 1000$ нм. Заметный подъем фотопроводимости при $\lambda = 520$ нм показывает, что фотоносители генерируются в микрокристаллах с нормальной для сульфида кадмия шириной запрещенной зоны E ($\lambda = 520$ нм соответствует $E = 2,4$ эв), а сдвигнутость максимума свидетельствует о значительной дефективности кристаллической решетки зерен [24].

Приведенные фотоэлектрические характеристики в общих чертах согласуются с барьерной теорией фотопроводимости, развитой Слейтером [25] и Петрицем [26]. Таким образом, наличие барьеров в неспеченных таблетках сульфида кадмия можно считать установленным и остается выяснить их природу. Так как увеличение давления прессовки выше $8000 \text{ кг}\cdot\text{см}^{-2}$ не повышает i_c и i_T , «плохой» контакт между зернами следует приписать не только недостаточному их прижатию (пористость), но и (и это видимо главное) наличию обедненного носителями слоя на поверхности микрокристаллов. Можно полагать, что этот слой образован другой фазой — избыточным хлоридом кадмия, оседающим на поверхности зерен в процессе введения активаторов. Однако это не подтверждается опытом: таблетки из промытого порошка (хлорид кадмия хорошо растворяется в воде) имели даже более низкую фотопроводимость и темновую проводимость ($i_c = 0,04 \text{ мка}$, $i_T = 0,01 \text{ мка}$), чем стандартные таблетки (из непромытого порошка), механическая прочность их очень низка. Факт малой проводимости свежеспрессованных таблеток, уменьшение ее при долговременной экспозиции на воздухе и еще большее уменьшение промывтием порошка легко может быть объяснен при допущении, что обедненный носителями поверхностный слой образован связанным (хемосорбированным) кислородом. При этом часть объемных электронов захватывается на центры $O_{\text{хем}}^-$ глубиной $0,91 \text{ эв}$ под зоной проводимости [13], в результате образуется двойной электрический слой с минусом на поверхности, создающий поверхностный барьер, и уменьшается концентрация свободных электронов в объеме микрокристаллов. Таким образом можно полагать, что межкристаллические потенциальные барьеры созданы хемосорбированным кислородом и проводимость таблеток тем меньше, чем больше микрокристаллы обогащены кислородом. Ясно, что время экспозиции на воздухе увеличивает содержание в таблетке кислорода, поэтому образцы «стареют» при хранении, а промывтие защитного слоя хлорида кадмия создает более благоприятные условия для диффузии молекул O_2 к поверхности CdS и последующей их адсорбции (хемосорбции).

Итак, ток сквозь термически не активированную таблетку ограничивается серией межкристаллических барьеров, т. е. проводимость контролируется поверхностными эффектами и зависит от состава и состояния окружающей атмосферы.

б) Воздействие температуры прогрев?

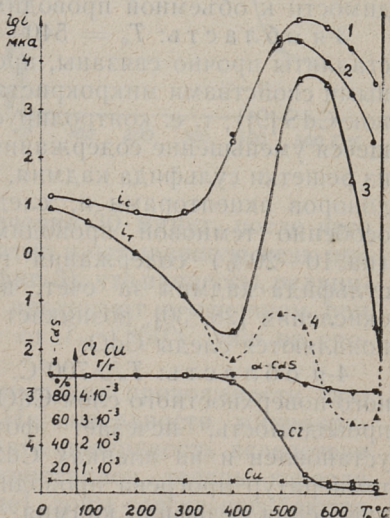
Фоточувствительность спрессованных таблеток сильно повышается в процессе термической активации, состоящей в на-

шем случае из прогрева при температуре T_0 в течение времени Δt и последующего медленного остывания от T_0 до комнатной температуры при периодическом воздействии фотоактивного света.

Для исследования влияния температуры прогрева T_0 на свойства спрессованных таблеток использовалось известное положение термодинамики: быстрое охлаждение от температуры T_0 до комнатной замораживает в образце то состояние, которое образовалось в нем при T_0 . [27]. Таблетки закладывались в муфельную печь при T_0 на время $\Delta t = 30$ мин, после чего «мгновенно» охлаждались до комнатной температуры. Результаты приведены на фиг. 2.

Фиг. 2. Зависимость фототока, темного тока, содержания α -CdS, хлора и меди в таблетках сульфида кадмия от температуры прогрева T_0 , время прогрева $\Delta t = 30$ минут:

1 — фототок после «мгновенного» остывания, 2 — фототок после медленного остывания, 3 — темновой ток после «мгновенного» остывания, 4 — темновой ток после медленного остывания



Весь диапазон температур T_0 от 20°C (непрогретый образец) до 700°C может быть разделен на 4 области.

1-я область: $T_0 = 20\text{—}380^\circ\text{C}$. С ростом T_0 проводимость и фотопроводимость несколько уменьшаются, механическая прочность (на графике не приведена) ухудшается, фазовый состав сульфида кадмия и содержание хлора и меди практически не изменяются. Реакции окисления при столь низких температурах маловероятны [28]. По-видимому основным процессом, воздействующим на электронные свойства сульфида кадмия в этом диапазоне температур, является хемосорбция (фотосорбция) кислорода, приводящая к еще большему развитию барьеров. Таким образом, в этой области температур прогрева проводимость образца контролируется межкристаллическими барьерами, т. е. поверхностными эффектами.

2-я область: $T_0 = 380\text{—}540^\circ\text{C}$. Резкий подъем фототока (на 4 порядка) и темного тока (на 5 порядков) обусловлен, по-видимому, снижением межкристаллических барьеров и упорядочением структуры микрокристаллов вследствие термического роста кристаллитов и срастания их друг с другом [29]. На последнее обстоятельство указывает и значительное увеличение механической прочности таблетки. Уменьшение содержания хлора и появление белого налета на внутренних стенках печи свидетельствуют об улетучивании хлорида кадмия с поверхности микрокристаллов. С точки зрения проводимости это переходная область температур, где снижаются барьеры и происходит переход от поверхностно-контролируемой проводимости к объемной проводимости микрокристаллов.

3-я область: $T_0 = 540\text{—}700^\circ\text{C}$. Барьеры устранены, кристаллиты прочно связаны, проводимость определяется объемными свойствами микрокристаллов (это отмечается и для пленок CdS [9]), т. е. контролируется активаторами. Продолжающееся уменьшение содержания хлора происходит, видимо, уже из решетки сульфида кадмия, что приводит к перекompенсации доноров акцепторами и, следовательно, снижению фото- и особенно темновой проводимости. Происходит уменьшение (на 10—20%) содержания гексагональной фазы (α -CdS) сульфида кадмия за счет, видимо, образования продуктов окисления [28, 30], возникает ориентация микрокристаллов и появляются следы CdO.

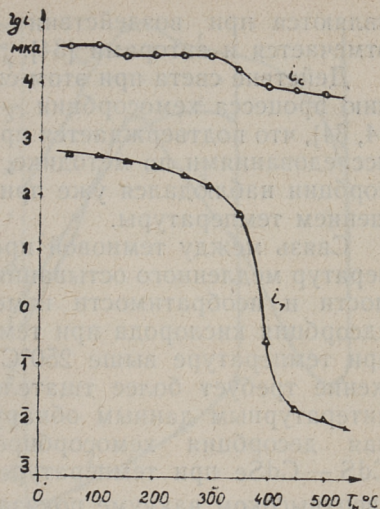
4-я область: $T_0 > 700^\circ\text{C}$. Вследствие образования сплошного поверхностного слоя CdO возникает почти металлическая проводимость, исчезает фоточувствительность. Этот факт установлен и на пленках CdS [31]. В этой области высоких температур прогрева проводимость определяется продуктами окисления сульфида кадмия.

Итак, в результате прогрева таблеток при $T_0 = 540\text{—}700^\circ\text{C}$ создается высокая интегральная фоточувствительность — образец сенсibiliзируется, однако относительно высокая темновая проводимость сильно ограничивает применимость таких фоторезисторов.

в) Медленное остывание и воздействие света

Темновая проводимость редуцируется медленным остыванием (в течение 8—10 часов) спеченных таблеток с T_0 до комнатной температуры (см. фиг. 3). Процесс снижения темновой проводимости чувствителен к свету: медленное остывание на свету ($\Phi \approx 10^3$ лк) уменьшает i_T примерно в 10—100 раз больше, чем остывание в темноте. Зависимость i_0 и i_T от начальной температуры медленного остывания T_n (таблетки

Фиг. 3. Зависимость фото- и темновой проводимости таблеток, прогретых при $T_0 = 550^\circ\text{C}$ в течение $\Delta t = 30$ минут от начальной температуры медленного остывания T_n при периодическом воздействии света



прогревались при $T_0 = 550^\circ\text{C}$ в течение 30 минут, после чего вынимались и закладывались обратно в остывавшую печь при температуре T_n) показывает (см. фиг. 3), что процессы, редуцирующие темновую проводимость, протекают в основном при $300\text{--}500^\circ\text{C}$. Медленное остывание от $T_n < 250^\circ\text{C}$ уже не способно так резко уменьшить i_t .

Можно предполагать, что уменьшение проводимости связано с хемосорбцией кислорода. На поверхности микрокристаллов, доступной к адсорбции (эта поверхность вследствие укрупнения и срастания микрокристаллов теперь гораздо меньше, чем в неспеченном образце), зоны слегка изгибаются вверх — возникают барьеры, однако эти барьеры шунтируются контактными «мостиками» в местах срастания кристаллитов. Возможно поэтому в термически активированных образцах и не обнаруживаются барьеры [32, 33], хотя имеет место тот же самый процесс обогащения кислородом, который в неспеченных образцах привел к серии ограничивающих проводимость барьеров. Но, с другой стороны, хемосорбция кислорода, как уже отмечалось, приводит к снижению концентрации свободных электронов в объеме микрокристаллов, что в случае компенсации доноров акцепторами означает частичное опустошение занятых электронном акцепторов, что равносильно дополнительному введению центров рекомбинаций, редуцирующих время жизни и проводимость. Таким образом, в скомпенсированном образце акцепторные свойства меди (уменьшение проводимости) про-

являются при воздействии (хемосорбции) кислорода, что отмечается и авторами [34].

Действие света при этом сводится, видимо, к промотированию процесса хемосорбции — к фотосорбции кислорода [13, 14, 34], что подтверждается проведенными нами специальными исследованиями по методике, описанной в [13]: эффект фотосорбции наблюдался уже при 60—80°C и усиливался с повышением температуры.

Связь между темновой проводимостью и интервалом температур медленного остывания базируется, видимо, на обратимости и необратимости изменений, внесенных кислородом: адсорбция кислорода при температуре ниже 250°C обратима, при температуре выше 250°C — необратима. Это предположение требует более тщательной проверки. По имеющимся литературным данным обнаружена термически активированная десорбция хемосорбированного кислорода в слоях CdS — CdSe при температуре $T < 170^\circ\text{C}$ [34], исследования в сверхвысоком вакууме показали наличие десорбции $O_{\text{хем}}^-$ на кристаллах CdS при 110—185°C [35], также сообщается о фотодесорбции кислорода на CdS [36]. Прогрев свежеприготовленных пленок CdS при температуре ниже 150°C приводит к обратимому изменению свойств, выше 200°C — к необратимому уменьшению проводимости на 1—5 порядков [37]. Автор [37] полагает, что в этом процессе главную роль играет кислород.

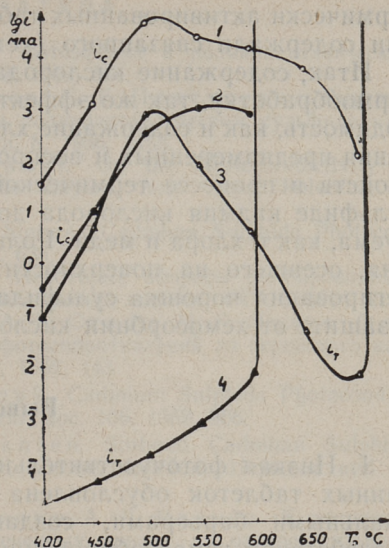
Итак, можно полагать, что основным редуцирующим темновую проводимость процессом при медленном остывании является хемосорбция (фотосорбция) кислорода, приводящая к «тонкой» регулировке степени компенсации доноров акцепторами в сторону его увеличения.

Таким образом термическая активация — прогрев при $T_0 = 540\text{—}700^\circ\text{C}$ + медленное остывание при периодическом воздействии света — создает в образце высокую фоточувствительность ($K = 10^5\text{—}10^6$ и увеличивается при хранении на сухом воздухе) и малую темновую проводимость. Спектр фоточувствительности и другие фотоэлектрические характеристики термически активированных таблеток относительно мало зависят от T_0 . Эти характеристики для случая $T_0 = 540^\circ\text{C}$, $\Delta t = 30$ минут (фоторезисторы С-092) приведены в [22, 32, 33].

г) Роль хлорида кадмия

Как показано выше, при прогреве ($T_0 \geq 540^\circ\text{C}$) хлорид кадмия улетучивается. С другой стороны, CdCl_2 может быть удален промыванием порошка до прессовки. В обоих случаях

Фиг. 4. Зависимость фото- и темновой проводимости стандартных таблеток (1 и 3) и таблеток из промытого порошка (2 и 4) от температуры прогрева T_0 . время прогрева $\Delta t = 30$ минут



после прогрева ($T_0 \geq 540^\circ\text{C}$) образцы почти лишены хлорида кадмия и, казалось бы, их фотоэлектрические свойства должны быть одинаковые (т. е. все равно на каком этапе технологии и каким способом CdCl_2 удален). Однако измерения показывают, что фоточувствительность и в особенности темновая проводимость этих двух типов таблеток резко различаются (см. фиг. 4). Очевидно, это каким-то образом связано с хлоридом кадмия. Вейсбек [38] полагает, что CdCl_2 посредством химических транспортных реакций благоприятно сказывается на укрупнении микрокристаллов и в более равномерном распределении примесей, но, с другой стороны, препятствует спеканию или срастанию зерен. Непосредственная роль хлорида кадмия этим, видимо, и ограничивается, однако на наш взгляд более эффективно его косвенное действие: располагаясь на поверхности микрокристаллов, CdCl_2 защищает их от чрезмерного обогащения кислородом, который в процессе термической активации сильно редуцирует проводимость. Мы уже показали, что в промытом материале связанного кислорода значительно больше, поэтому и проводимость этих таблеток после термической активации значительно меньше по сравнению со стандартными. Таблетки, предварительно дегазированные в вакууме, проявляли после термообработки заметно большую фотопроводимость, чем стандартные таблетки, прогретые в тех же условиях. Отсюда вытекает закономерность: фотопроводимость и особенно темновая проводимость

термически активированных таблеток тем меньше, чем больше они содержали связанного (хемосорбированного) кислорода.

Итак, содержание кислорода в образцах, поступающих на термообработку, так же эффективно сказывается на фотопроводимость, как и содержание хлора и меди. Поэтому для получения преднамеренных и воспроизводимых фотоэлектрических свойств в процессе термической активации концентрация в сульфиде кадмия кислорода должна быть так же контролируема, как и хлора и меди. Роль же избыточного хлорида кадмия, осевшего на поверхности микрокристаллов в процессе легирования порошка сульфида кадмия, сводится в основном к защите от хемосорбции кислорода.

Выводы

1. Низкая фоточувствительность термически не активированных таблеток обусловлена межкристаллическими потенциальными барьерами, созданными электроотрицательным воздействием хемосорбированного кислорода.

2. Сенсибилизирующее действие термической активации заключается: а) в устранении контактных барьеров между микрокристаллами посредством их срастания при температуре около $500-540^{\circ}\text{C}$; б) в регулировке концентраций активаторов посредством выхода хлора из решетки CdS ; в) в «тонкой» регулировке концентраций активаторов хемосорбцией (фотосорбцией) кислорода. В результате процесса а) в образце проявляется объемная фотопроводимость абсорбирующих свет микрокристаллов; в результате процессов б) и в) создается оптимальная степень компенсации доноров акцепторами в микрокристаллах.

3. Избыточный хлорид кадмия благоприятно сказывается на увеличении фотопроводимости посредством защиты микрокристаллов от чрезмерного обогащения кислородом перед термической активацией.

4. Из кривой зависимости фототока от температуры прогрева (фиг. 2) с учетом известного факта, что увеличение температуры или времени прогрева меняет фотоэлектрические свойства в одном и том же направлении [38], следует, что увеличение времени прогрева Δt при $T_0 < 540^{\circ}\text{C}$ увеличивает, а при $T_0 > 540^{\circ}\text{C}$ уменьшает фотопроводимость таблеток $\text{CdS}:\text{Cl}:\text{Cu}$. Экспериментально это подтверждено в [39].

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Т. Коломиец. Внутренний фотоэффект в поликристаллическом сульфиде кадмия. ДАН СССР, 83, 1952, 561.
2. Б. Т. Коломиец, А. О. Олеск, С. Г. Пратусевич. Внутренний фотоэлектрический эффект в поликристаллическом сульфиде кадмия. Радиотехника и электроника, 8, 1956, 1163.
3. A. Waczynski, M. Czajkowski. On the Photoconductivity of Polycrystalline Cadmium Sulphide Layers. Acta Phys. Polonica, 22, 1962, 151.
4. C. P. Hadley, E. Fischer. Sintered Cadmium Sulphide Photoconductive Cells. RCA Rev., 20, 1959, 635.
5. В. В. Сердюк, Т. Я. Сера. Некоторые вопросы фотопроводимости поликристаллических образцов селенида кадмия. ФТТ, 3, 1961, 2166.
6. Ю. А. Варвас, П. Л. Кукк, А. Х. Сталь, М. Г. Ляэтс. О новых типах поликристаллических фотосопротивлений из сернистого кадмия. Труды ТПИ, сер. А, № 195, 1962, 143.
7. M. J. B. Thomas, E. J. Zdanik. Cadmium Sulphide Photoconductive Sintered Layers. J. Electrochem. Soc. 106, 1959, 966.
8. W. van Gool, J. G. van Santen. Sintered Cadmium Sulphide, a Photoconductive Ceramic. Spec. Ceram. London, Heywood and Co Ltd. 1960, 252.
9. Э. М. Денъга, В. И. Бугриенко, А. Л. Рвачев. К вопросу о механизме фотопроводимости спеченных пленок на основе сульфида кадмия. УФЖ, 11, 1966, 507.
10. П. П. Браздьюнас, А. И. Ширвайтис. Фотопроводимость поликристаллического сернистого кадмия при облучении рентгеновскими лучами. Труды АН Лит. ССР, сер. Б, 4, 1957, 57.
11. R. Bube. Mechanism of Photoconductivity in Microcrystalline Powders. J. Appl. Phys. 31, 1960, 2239.
12. Д. Тесс, В. Ф. Ормонт. Влияние термической обработки порошка сульфида кадмия в парах серы и кадмия на его электропроводность. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 2, 1966, 70.
13. P. Mark. The Role of Chemisorption in Current Flow in Insulating CdS Crystals. J. Phys. Chem. Solids. 26, 1965, 959.
14. R. H. Bube. The Basic Significance of Oxygen Chemisorption on the Photoelectronic Properties of CdS and CdSe. J. Electrochem. Soc., 113, 1966, 793.
15. И. И. Гашка, А. К. Лауринавичюс. Исследование фотопроводимости в поликристаллическом CdS и CdSe. Литовский физический сборник, 5, 1965, 409.
16. A. Waczynski. Photoconductivity of Polycrystalline Systems of Cadmium Sulphide. Acta Phys. Pol., 22, 1962, 241.
17. S. Kitamura, T. Kubo. Sintered Cadmium Sulphide Photoconducting Films. Оё буцурн, 29, 1960, 636.
18. S. Kitamura, T. Kubo, T. Yamashita, Y. Amono. Photoconducting Sintered Films of CdS-CdSe Solid Solution. National Technical Report, 7, 1961, 121.
19. J. Bissinger. Wplyw stezenia jonow Cu^{++} i Cl^- na fotoprzewodnictwo polikrystalicznych warstw siarczku kadmowego. Przegląd Elektroniki, 3, 1962, 198.
20. A. Waczynski, M. Czajkowski, A. Rapior, E. Walentinowicz. The Influence of Additives on Photoconductivity of Polycrystalline CdS. Prace PIE, 5, 1964, 95.

21. И. П. Калинин, Л. А. Сергеева, В. Б. Алесковский. Получение, структура и фотоэлектрические свойства монокристаллических пленок CdS, CdS—CdSe и CdSe. Изв. АН СССР, Неорганические материалы, 2, 1966, 2110.
22. Ю. А. Варвас, П. Л. Кукк. Исследование фотоэлектрических свойств поликристаллического сульфида кадмия, легированного медью и хлором. Труды ТПИ, сер. А, 230, 1965, 101.
23. П. Л. Кукк, А. Ю. С ю г и с, Ю. А. В а р в а с, Э. Т. Л и п п м а а. Исследование спектра шума в поликристаллическом сульфиде кадмия. Труды ТПИ, сер. А, 238, 1966, 3.
24. В. В. Сердюк, Т. Я. Сера. О длинноволновой fotocувствительности и инфракрасном гашении фототока в монокристаллах сульфида кадмия. ФТТ, 4, 1962, 1032.
25. J. C. Slater. Barrier Theory of the Photoconductivity of Lead Sulphide. Phys. Rev., 103, 1956, 1631.
26. R. L. Petritz. Theory of Photoconductivity in Semiconductor Films. Phys. Rev., 104, 1956, 1508.
27. F. A. Kröger, H. J. Vink, J. van den Boomgaard. Controlled Conductivity in CdS Single Crystals. Z. physik. Chem., 203, 1954, 1.
28. Д. М. Чижиков, Г. С. Френц, Б. Я. Трацевичка я. Механизм окисления сульфида кадмия. Изв. АН СССР, отд. техн. наук 12, 1950, 1815.
29. Р. Э. Мяндрметс, И. Ф. Тигане. Электронно-микроскопическое исследование структуры тонких пленок CdS, полученных испарением в вакууме. Труды ИФА АН ЭССР, в печати.
30. H. H. Woodbury. Stoichiometric Effects of O₂ on CdS. J. Phys. Chem. Solids, 27, 1966, 1257.
31. К. В. Шалимова, Л. П. Павлов, И. А. Каретников. Влияние кристаллической структуры на фотоэлектрические свойства тонких слоев сульфида кадмия. Изв. высш. уч. зав. 1, 1966, 132.
32. П. Л. Кукк, Ю. А. Варвас. Исследование эффекта Холла в поликристаллическом сульфиде кадмия. Труды ТПИ, сер. А, 238, 1966, 19.
33. П. Л. Кукк, Ю. А. Варвас. Исследование эффекта Холла в поликристаллическом сульфиде кадмия. Тезисы доклада на Всесоюзном совещании по полупроводниковым соединениям A²B⁶ и их применению. Киев 1966.
34. H. Shear, E. A. Hilton, R. H. Bube. Oxygen Chemisorption Effects on Photoconductivity in Sintered Layers. J. Electrochem. Soc. 112, 1965, 998.
35. R. Schubert. Gas Desorption from Virginal Crystals. Phys. Stat. Solidi 16, 1966, 157.
36. K. J. Haas, D. C. Fox, M. J. Katz. Interactions of Oxygen with Surfaces of Cadmium Sulphide Single Crystals. J. Phys. Chem. Solids. 26, 1965, 1779.
37. G. Kuwabara. The Optical and Electrical Properties of CdS Films. J. Phys. Soc. Japan, 9, 1954, 97.
38. R. Wiesbeck. Herstellung von Kadmiumhalogenid-Photowiderständen nach einem Pre-Sinter-Verfahren und ihre photoelektrischen Eigenschaften. Z. Angew. Physik 19, 1965, 95.
39. Ю. А. Варвас, Ю. Я. Шведе. Изучение поликристаллических соединений A²B⁶ (Сообщение VII). Труды ТПИ, см. наст. сборник, стр. 57.

About Low Photosensitivity of Microcrystalline Pressed Pellets of Cadmium Sulphide and the Sensibilisation of them by Thermal Treatment.

Summary

The improvement of photoconductivity and dark resistance of CdS microcrystalline pressed pellets have been studied in different conditions of sintering. Copper and chlorine have been used as activators.

Before sintering the pellets have low photoconductivity. This is caused by bad contacts between the individual grains, produced by oxygen chemisorption. It is possible to improve the contacts and thus to combine the advantage of controlled powder production with higher photosensitivity of single crystals by sintering the pellets. Sintering has been carried out in the air at the temperature of 540—700°C. The mechanism of sensibilisation of pellets by sintering is discussed and it is shown that measurement of the properties of photoconductive ceramics could give additional information about the sintering process. Processes involving the adsorption and desorption of oxygen are shown to be of basic importance for the photoconductive properties of sintered pellets of CdS.

УДК 664-83

К. А. Каск, К. К. Рая

О ПРОИЗВОДСТВЕ СУХОГО КАРТОФЕЛЬНОГО ПЮРЕ

(Сообщение 1)

В Эстонской ССР картофель стал одной из наиболее урожайных культур и по выходу крахмала на один гектар в несколько раз превышает большинство зерновых культур.

В последние годы урожай картофеля в республике достигает 1,5 млн. тонн. Несмотря на то, что картофель у нас в больших количествах потребляется на питание — до 180 кг на человека в год, большинство картофеля используется в качестве корма, для технических целей или вывозится в другие союзные республики, где климатические условия для выращивания картофеля неблагоприятны.

Калорийность картофеля низка — 80—90 ккал/100 г — и при средней норме потребления покрывает только 13% суточной потребности в калориях, однако, благодаря сравнительно большому содержанию витаминов в зимний период картофель покрывает до $\frac{1}{2}$ потребности в аскорбиновой кислоте и $\frac{1}{3}$ в тиамине. Белки картофеля являются полноценными и по аминокислотному составу близки к животным белкам.

Недостатками картофеля являются его высокое влагосодержание, большая затрата труда на очистку и трудности при целесообразном использовании отходов. По этим причинам во многих странах приступили к переработке картофеля в различные пищевые концентраты (хрустящий картофель, картофельный крекер, сухое картофельное пюре, гарнирный картофель, картофельная мука).

При производстве пищевых концентратов исходят только из сортового картофеля. Предпочитается картофель с белой мякотью плотностью не менее 1,08 г/см³. По форме картофель должен быть круглым с неглубокими глазками. Содержание восстанавливающих сахаров не должно превышать 0,4% и общих сахаров не более 1% [2].

При производстве пищевых концентратов картофель очищается в механической, паровой или щелочной картофелечистке, дочистка производится вручную и является наиболее трудоемкой операцией. Расход рабочей силы зависит непосредственно от того, с какой глубиной производится предварительная очистка картофеля.

Клубень картофеля по химическому составу неоднороден. Содержание аскорбиновой кислоты в его поверхностных слоях значительно выше, чем в центре. Содержание азотистых соединений является наибольшим в поверхностном и центральном слоях [3]. Удаляя при чистке картофеля вместе с кожицей его поверхностные слои, теряем тем самым большую часть биологически наиболее ценных компонентов картофеля.

Целью настоящего исследования было определение потерь аскорбиновой кислоты и азотистых соединений при чистке выращиваемых в Эстонской ССР наиболее перспективных сортов картофеля, а также выяснение пригодности этих сортов для производства сухого картофельного пюре (табл. 1).

Таблица 1

Химический состав выращиваемых в Эстонской ССР сортов картофеля [4]

Сорта	Сухое вещество, %	Сырая зола, %	Сырой протеин, %	Сырой жир, %	Безазотистые экст. вещества, %	Урожай крахмала, ц/га
Олев	22,90	1,05	2,91	0,103	19,13	44,18
Сулев	23,70	1,07	1,78	0,084	20,22	52,09
Йыгева коллане	21,80	1,25	1,87	0,083	17,84	28,05
Остботе	22,80	1,18	2,02	1,129	18,73	31,23

По данным К. Аннука [4] из выращиваемых в республике сортов картофеля наиболее перспективными являются «Олев» и «Сулев». Это высокоурожайные, болезнестойкие сорта, богатые сухим веществом и отличающиеся хорошими вкусовыми качествами (табл. 2).

Данные, представленные в табл. 1 и 2, показывают, что сорта картофеля «Олев» и «Сулев» по основным показателям отвечают требованиям, предъявляемым к картофелю для производства пищевых концентратов. Хотя форма клубня этих сортов плоско-овальная и глазков много, но последние неглубоки.

Картофель очищали в механической картофелечистке КА-150, сульфитировали и определяли время дочистки. Общий

азот определяли до Кьельдаля, аскорбиновую кислоту индофенольным методом [5] (табл. 3, 4).

Из данных табл. 3 и 4 видно, что с увеличением глубины очистки картофеля в механической картофелечистке укорачивается время дочистки, но вместе с тем уменьшается и содержание аскорбиновой кислоты и азотистых соединений в очищенном картофеле.

Оптимальную глубину очистки для свежесобранного картофеля можно оценить по потерям при очистке, которые должны быть около 20%. В случае сорта «Сулев», из-за большей глубины глазков, при тех же потерях при очистке время дочистки

Таблица 2

Данные анализа картофеля сортов «Олев» и «Сулев» (урожай 1965 г.)

Показатели	Сорт «Олев» наибольший размер, см			Сорт «Сулев» наибольший размер, см		
	5—6	6—7	7—8	5—6	6—7	7—8
Число глазков	5	7	7	5	6	6
Глубина глазков, мм	0,7	0,9	0,9	0,6	1,0	1,2
Плотность, г/см ³	1,0878	1,0864	1,0865	1,0951	1,0994	1,0893
Общий азот, %	0,28	0,25	0,25	0,29	0,28	0,26
Редуцирующие сахара, %	0,20	0,20	0,21	0,20	0,20	0,27
Аскорбиновая кислота, мг %	13,8	12,9	11,9	18,5	20,0	19,3

Таблица 3

Данные анализа очищенного картофеля «Олев» (урожай 1965 г.), максимальный размер 6—7 см

Показатели	Потери картофеля при очистке, %			
	12,0	15,5	20,3	30,0
Сухое вещество, %	20,8	21,1	21,3	21,4
Общий азот, %	0,23	0,22	0,20	0,18
Аскорбиновая кислота, мг %	12,2	11,7	7,3	5,6
Время дочистки, мин/кг	2,46	1,84	1,41	0,90

Данные анализа очищенного картофеля сорта «Сулев» (урожай 1965 г.), максимальный размер 6—7 см

Показатели	Потери картофеля при очистке, %			
	10,4	15,4	21,8	29,3
Сухое вещество %	23,2	22,1	23,5	23,0
Общий азот, %	0,27	0,25	0,25	0,21
Аскорбиновая кислота, мг %	17,8	16,0	15,3	14,1
Время дочистки, мин/кг	3,1	2,2	1,76	1,54

больше, но потери аскорбиновой кислоты и сырых белков меньше, чем у сорта «Олев».

При приготовлении сухого картофельного пюре картофель бланшировали при 70°C, варили паром и сушили до образования сухого пюре в лабораторной двухвальцевой сушилке при 120°C.

Опыты показали, что пюре из картофеля «Олев» имеет несколько лучшие вкусовые качества, чем из сорта «Сулев». Потери аскорбиновой кислоты при приготовлении сухого картофельного пюре по отдельным операциям следующие:

	«Олев»	«Сулев»
при очистке, %	40,5	20,7
„ бланшировании, %	9,2	16,5
„ варке, %	17,5	23,4
„ сушке, %	32,8	39,4

Результаты опытов показывают, что при производстве пюре в лабораторной сушилке аскорбиновая кислота окисляется. По данным С. А. Генина [2,6] в сухом картофельном пюре, производимом в промышленных установках, содержание аскорбиновой кислоты колеблется от 10 до 27%. Тем самым восстанавливаемое из концентрата пюре получается со значительно пониженным содержанием аскорбиновой кислоты по сравнению с пюре, приготавливаемом из свежего картофеля [7]. Во избежание дефицита аскорбиновой кислоты в пищевом рационе необходимо уже на заводе добавлять в сухое пюре 200—400 мг аскорбиновой кислоты на 1 кг пюре. Для обогащения животными белками рекомендуется добавлять также до 6% обезжиренного сухого молока.

Выводы

1. Выращиваемые в Эстонской ССР наиболее перспективные сорта картофеля «Олев» и «Сулев» могут быть использованы для производства сухого картофельного пюре.

2. Чем глубже производится очистка картофеля, тем короче время дочистки, однако, тем меньше становится содержание аскорбиновой кислоты и азотистых соединений в очищенном картофеле. В случае сорта «Олев», при одинаковой глубине очистки, расход времени на дочистку меньше, но потери аскорбиновой кислоты и сырых белков больше, чем у сорта «Сулев».

3. Вследствие потерь при производстве следует обогащать сухое картофельное пюре аскорбиновой кислотой, а также добавлять до 6% обезжиренного сухого молока.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Schuphan, I. Weinmann, Nahrung, 1959, 3, 387.
2. С. А. Генин. Новые виды сушеных продуктов из картофеля. Пищевая промышленность, М. 1965.
3. Н. Н. Трегубов, А. А. Милютин. Технология крахмала. Пищевая промышленность, М. 1965.
4. К. Х. Аннук. Качество продовольственного и технического картофеля и биохимические показатели крахмала районированных и перспективных сортов и гибридов картофеля Эстонской ССР. Автореферат, Ленинград, 1962.
5. А. И. Бурштейн. Методы исследования пищевых продуктов. Госмедиздат УССР, 1963.
6. С. А. Генин и др. Консервн. и овощесуш. промышленности, 1964, 7, 12.
7. W. Franke, Zeitschrift für Lebensmittel — Untersuchung und Forschung, 1960, 112, 1, 11.

On the Production of Dehydrated Mashed Potatoes

Summary

The suitability of local varieties of potatoes «Oley» and «Sulev» for the production of dehydrated potato mash has been investigated. According to experimental data, the loss of ascorbic acid and of nitrogen compounds in the process of mechanical cleaning of potatoes increases with the deepness of potato peeling. In order to raise the nutritive value of the product, it is recommended to add ascorbic acid and dried skim milk to the dehydrated potato mash already in the production.

УДК 664.83

*В. Я. Миккал, Л. М. Пикков, Э. К. Сийрде**

О ПРОИЗВОДСТВЕ СУХОГО КАРТОФЕЛЬНОГО ПЮРЕ

(Сообщение II)

О кинетике сушки картофельного пюре

В технологии промышленного производства сухого картофельного пюре в настоящее время используются различные методы сушки (сушка с «возвратом» в токе воздуха, контактная сушка на вальцах, двукратная сушка и др.) [1, 2]. При выборе или решении о целесообразности применения различных методов кроме факторов качества продукта следует учитывать также и факторы, определяющие интенсивность сушки, т. е. кинетику сушки.

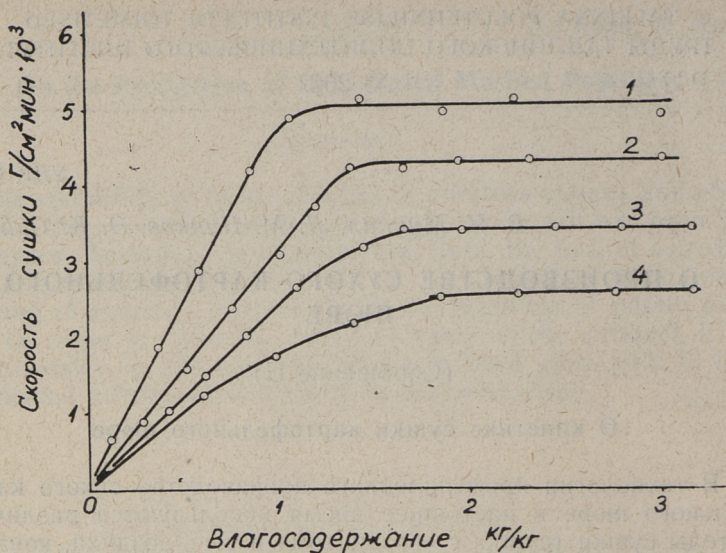
В данной работе представлены результаты исследования кинетики сушки картофельного пюре в различных условиях.

Для получения сухого картофельного пюре был использован картофель сорта «Олев» (свойства см. сообщение 1) [3]. Метод приготовления пюре состоял из типичных этапов: очистка картофеля, бланширование, охлаждение, варка (30 мин), разминание. При определении кинетики сушки был использован сушильный шкаф, снабженный весовым механизмом, вентилятором и самопишущим прибором для автоматической записи изменения веса пробы во время сушки. Пробы пюре были помещены в шкаф в виде тонкого слоя на алюминиевых плитках (12×24 см). При опытах изучали влияние толщины слоя пюре, температуры сушки и скорости сушильного агента — воздуха на скорость сушки.

Пределы изменения параметров сушки:

толщина слоя пюре	1 — 4 мм,
температура воздуха	60 — 95°С,
скорость воздуха (в шкафу над плитками)	0 — 1,64 м/сек,
начальное влагосодержание пюре	5 — 80%.

* В работе принимала участие Э. Валдна.



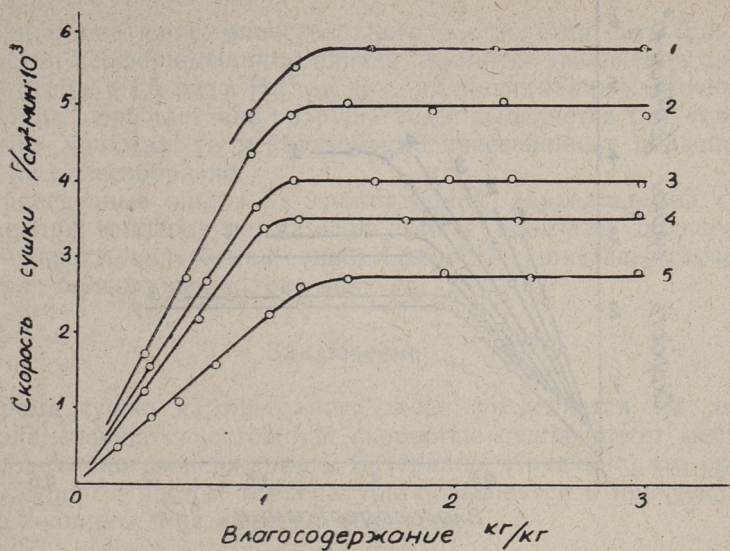
Фиг. 1. Зависимость скорости сушки от толщины слоя пюре при температуре воздуха 95°C и скорости воздуха 1,64 м/сек:

1 — 1 мм; 2 — 2 мм; 3 — 3 мм; 4 — 4 мм

Основные результаты опытов представлены на фиг. 1. По представленным данным видно, что время сушки можно разделить на два периода: период с постоянной и период с убывающей скоростью сушки. В первом периоде скорость сушки с увеличением толщины слоя пюре уменьшается. Уменьшение скорости, по-видимому, обусловлено ухудшающимися условиями теплопередачи от воздуха и плитки. Первый период сушки заканчивается при содержании влажности в пределах $0,9 - 1,2 \frac{\text{кг}}{\text{на 1 кг сухого пюре}}$, т. е. при 45—60%. Следовательно, в первом периоде сушки можно удалить примерно $\frac{2}{3}$ от всей влажности пюре.

Влияние температуры воздуха представлено на фиг. 2 при толщине слоя пюре 1 мм и скорости воздуха в камере шкафа 1,64 м/сек. Влияние скорости воздуха при температуре 95°C представлено на фиг. 3.

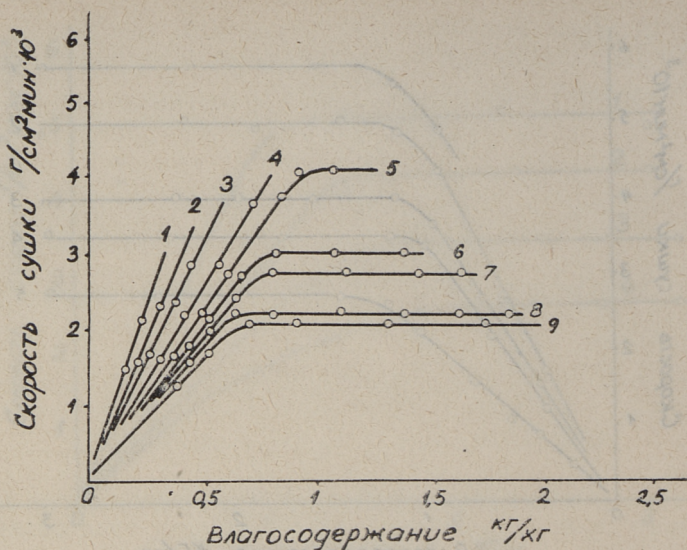
Данные, полученные при сушке смесей из сухого и влажного пюре при различных их соотношениях, показывают в общем аналогичную картину (фиг. 4 и фиг. 5), т. е. второй период сушки начинается примерно при 50% содержании влаги в пюре.



Фиг. 2. Зависимость скорости сушки пюре от температуры воздуха при толщине слоя 1 мм и скорости воздуха 1,64 м/сек:
 1 — 105°C; 2 — 95°C; 3 — 75°C; 4 — 65°C; 5 — 55°C

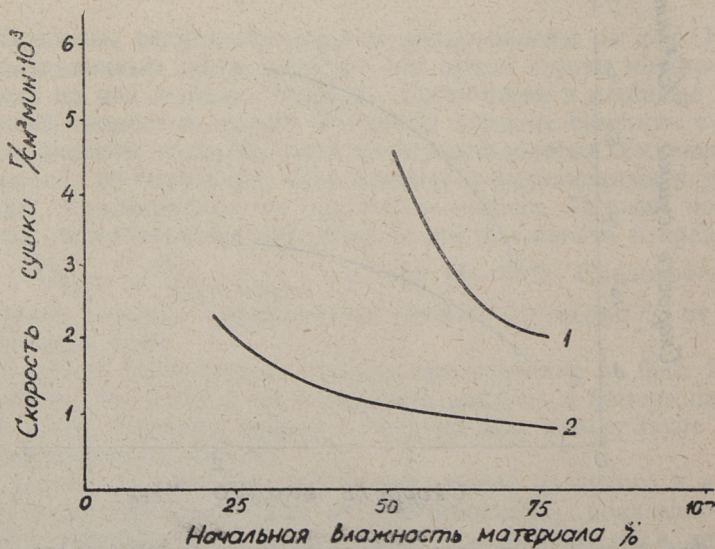


Фиг. 3. Зависимость средней скорости сушки от скорости воздуха в первом (1) и во втором (2) периоде. Температура воздуха 95°C, толщина слоя пюре 1 мм



Фиг. 4. Зависимость скорости сушки пюре от влагосодержания при сушке смесей из влажного и сухого пюре при различных их соотношениях. Температура воздуха 95°C , толщина слоя пюре 1 мм, скорость воздуха 0,5 м/сек.

Отношения количеств влажного и сухого пюре в смесях: 1 — 1:5; 2 — 1:3; 3 — 1:2; 4 — 1:1; 5 — 2:1; 6 — 3:1; 7 — 4:1; 8 — 5:1; 9 — 1:0



Фиг. 5. Зависимость средней скорости сушки от начальной влажности смеси в первом (1) и во втором (2) периоде сушки

При сушке пюре, впрессованного в отверстия сита или в отверстия перфорированной плитки, достигли увеличения скорости сушки в 1,5 раза. Но так как при прессовании клеточная структура пюре частично разрушается и выделяется т. н. «свободный» крахмал, то использование прессованных образцов вред ли целесообразно.

Проведенные опыты на лабораторной двухвальцевой сушилке при температуре вальцов 140°C показали большую интенсивность контактной сушки. Скорость сушки здесь почти в 10 раз больше, чем в токе воздуха.

Заключение

Время сушки картофельного пюре разделяется на два периода, период с постоянной скоростью сушки имеет место до 50%-го влагосодержания в материале. Показано, что скорость сушки с ростом температуры повышается и при увеличении толщины слоя пюре уменьшается.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Генин. Новые виды сушеных продуктов из картофеля. «Пищевая промышленность», М. 1965.
2. В. Р. Прохоров. Производство пищевых продуктов из картофеля и кукурузы. «Пищевая промышленность», М. 1965.
3. К. А. Каск, К. К. Рая. О производстве сухого картофельного пюре. Сообщение I, см. наст. сборник, стр. 81.

Technology of Mashed Dehydrated Potato Granules. Report II

Drying Kinetics of Mashed Potatoes

Summary

In this paper a study of the drying kinetics of mashed potatoes is discussed. According to experimental results the total drying time can be broken down into two periods. During the first drying period with a constant drying rate a product containing 50 p. c. of moisture was obtained.

In the second period the rate of water evaporation decreases. The influence of the temperature of the drying agent and the thickness of mashed potato layers on drying kinetics has been studied.

УДК 664.83

*Л. М. Пикков, В. Я. Миккал, Э. К. Сийрде**

О ПРОИЗВОДСТВЕ СУХОГО КАРТОФЕЛЬНОГО ПЮРЕ

(Сообщение III)

Исследование технологии производства сухого картофельного пюре

Из числа технологических методов производства сухого картофельного пюре нужно предпочитать те, которые дают готовый продукт с большим объемным весом (картофельные гранулы, крупа) и хорошими питательными и вкусовыми свойствами. Основной причиной, понижающей качество получаемого продукта, является частичное разрушение клеточной структуры картофеля в процессе переработки. Так по данным С. А. Генина [1] балловая оценка готовых блюд из сухого картофельного пюре находится в прямой зависимости от процентного содержания в нем свободного крахмала, который вытекает из разрушенных клеток. Следовательно, основным путем улучшения качества блюд является выработка технологии, дающей сухой продукт с минимальным содержанием свободного крахмала.

Целью настоящей работы являлось изучение изменения содержания свободного крахмала в технологическом процессе производства сухого картофельного пюре, а также исследование возможностей его уменьшения. В качестве таких методов были рассмотрены залеживание и замораживание полупродукта.

Методика исследований

В основу исследований была взята технология производства сухого картофельного пюре в виде крупки, выработанная Всесоюзным научно-исследовательским институтом консерв-

* В работе принимала участие Э. Валдна.

ной и овощесушильной промышленности (ВНИИКОП) [1]. Исследовался рост содержания свободного крахмала в обрабатываемой картофельной массе по этапам технологии, а также сравнивались различные способы измельчения (гранулирования) полупродукта — резка, дробление между вальцами и истирание на проволочных сетках. Были определены оптимальные влагосодержания материала для каждого способа измельчения и сравнивалось содержание свободного крахмала в продуктах различных методов измельчения. Содержание свободного крахмала в картофельной массе в промежуточных стадиях производства и в готовом продукте определялось колориметрически по методике ВНИИКОП-а [1].

Отдельные опыты были проведены с картофельной массой, подвергавшейся перед гранулированием залеживанию при различных температурах (от +20°C до -20°C) продолжительностью до одних суток. Анализом проб готового сухого гранулированного пюре, изготовленных из замороженного полупродукта, на содержание свободного крахмала были получены данные об эффективности такой обработки.

Опыты проводились с картофелем сорта «Олев» и «Сулев», характеристика которых дана в работе [2]. При опытах применялись клубни с различной длительностью хранения.

Результаты опытов

Сводные результаты исследований роста содержания свободного крахмала в картофельной массе в технологическом процессе изготовления сухого картофельного пюре по технологии ВНИИКОП-а представлены в табл. 1.

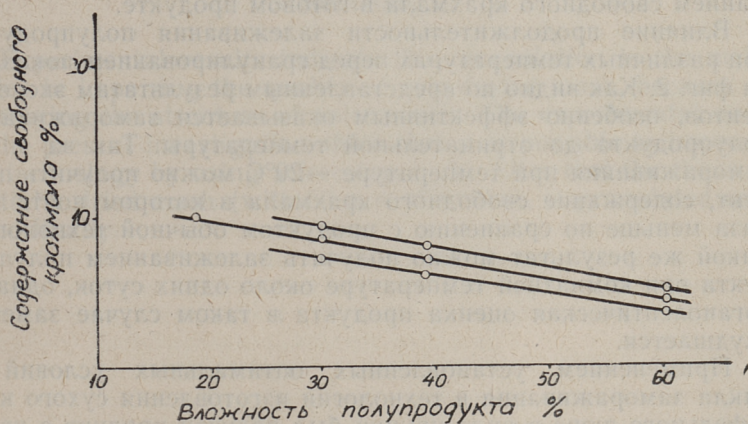
Таблица 1

Содержание свободного крахмала в полупродукте при производстве сухого картофельного пюре

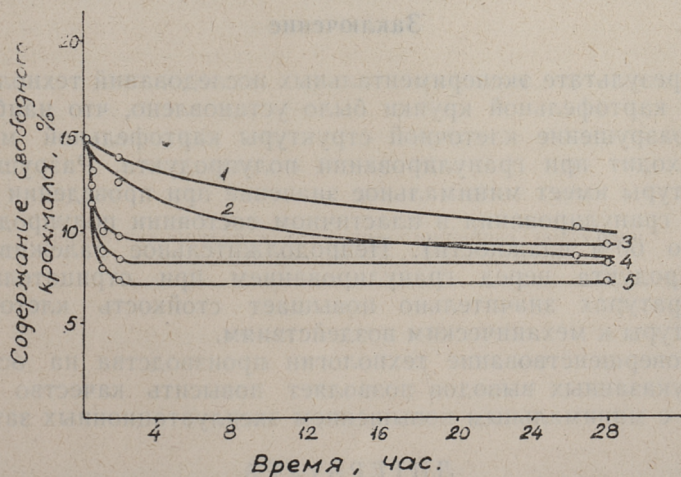
№ пп.	Наименование технологической операции или стадия готовности	Содержание свободного крахмала относительно содержания его в свежесваренном картофеле
1	После варки	1,0
2	После разминания в пюре	1,6
3	После сушки на вальцевой сушилке до влажности 40%	2,0
4	После гранулирования при влажности 40%	3,5
5	После досушки гранулированного продукта до влажности 4%	3,5

Как видно из табл. 1, основное количество крахмала освобождается из клеток при гранулировании — в процессе измельчения полупродукта. Это указывает на необходимость усовершенствования процесса гранулирования.

Из методов измельчения полупродукта, изученных в настоящей работе, наилучшие результаты дало истирание на



Фиг. 1. Зависимость содержания свободного крахмала в продукте от влажности гранулируемого материала



Фиг. 2. Зависимость содержания свободного крахмала в продукте от температуры и продолжительности залеживания полупродукта перед гранулированием:

Температура залеживания: 1 - 20°C, 2 - 3°C, 3 - 0°C, 4 - -5°C, 5 - -20°C

проволочных сетках с отверстиями 2—4 мм². Данный метод имеет наибольшую производительность (влажность 40—60%) при пластичном состоянии полупродукта. Как показывает фиг. 1, наименьшее содержание свободного крахмала получается проведением измельчения при влажности 60%.

Другие методы измельчения отличаются высоким содержанием свободного крахмала в готовом продукте.

Влияние продолжительности залеживания полупродукта при различных температурах перед гранулированием показано на фиг. 2. Как видно по представленным результатам экспериментов, особенно эффективным оказывается замораживание полупродукта до отрицательной температуры. Так за 1 час замораживания при температуре —20°C можно получить продукт, содержание свободного крахмала в котором почти в 2 раза меньше по сравнению с продуктом обычной технологии. Такой же результат можно получить залеживанием полупродукта при комнатной температуре около одних суток, однако, органолептическая оценка продукта в таком случае заметно ухудшается.

Применением установленных оптимальных условий и цикла замораживания в технологии изготовления сухого картофельного пюре в виде крупки был получен продукт с хорошими вкусовыми качествами и содержанием внеклеточного крахмала 2—3%.

Заключение

В результате экспериментальных исследований технологии сухой картофельной крупки было установлено, что наибольшее разрушение клеточной структуры картофельной массы происходит при гранулировании полупродукта. Разрушение структуры имеет минимальное значение при проведении процесса гранулирования в пластичном состоянии полупродукта (около 60% влажности). Непродолжительное залеживание полупродукта перед гранулированием при отрицательных температурах значительно повышает стойкость клеточной структуры к механическим воздействиям.

Усовершенствование технологии производства на основе вышеуказанных выводов позволяет повысить качество продукта с минимальным повышением эксплуатационных затрат.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Генин. Новые виды сушеных продуктов из картофеля. «Пищевая промышленность», М. 1965.
2. К. А. Каск, К. К. Рая. О производстве сухого картофельного пюре. Сообщение I. См. наст. сборник, стр. 73.

Technology of Mashed Dehydrated Potato Granules. Report III

Study of the Technology of Mashed Dehydrated Potato Granules

Summary

Experimental results indicate that granulation is the main factor in impairing the quality of dehydrated mash, because of destroying the structure of potato cells. The experimental data of the present investigation show that it is possible to improve the technology by using a freezing cycle. After that the thawed, partially dried mash (with 60 p. c. of water), is granulated and dried finally.

УДК 557.15(004)

*К. А. Каск, А. И. Кёстнер, А. Г. Сильдник,
А. А. Талвари, А. Ю. Виркус*

ПОЛУЧЕНИЕ ПЛОДО-ЯГОДНЫХ СОКОВ ПРИ ПОМОЩИ ФЕРМЕНТНЫХ ПРЕПАРАТОВ

В ряде предприятий Советского Союза при производстве разных соков применяются пектинолитические ферменты (пектиназы). Названные ферменты гидролизуют содержащиеся в сырье пектиновые вещества. В связи с этим уменьшается вязкость соков и, следовательно, увеличивается выход сока, его фильтруемость и осветляемость.

До настоящего времени в качестве продуцента пектинолитических ферментов применяли плесневый гриб *Aspergillus niger*. При производстве соков применяли или сухую культуру гриба [1] или выделенный из культуры ферментный препарат [2, 3]. Применение сухой культуры дешевле, но в большинстве случаев дает продукции привкус плесени. Концентрированные препараты, в частности нигрин ПК, дороже, но не влияют на вкусовые качества сока. С целью повышения выхода соков нашли применение также другие ферментные препараты (цитаза, протеиназа, и др) [4].

Хотя применению пектиназ посвящено немало работ, их внедрение в условиях нашей республики только на основе литературных данных не оказалось возможным. В работах рекомендуются разные концентрации ферментного препарата, а также различные условия для проведения ферментативного гидролиза. Неизвестны также свойства выращиваемого в нашей республике плодо-ягодного сырья. С целью выяснения этих вопросов проведена настоящая работа.

Экспериментальная часть

Для каждого опыта брали 600—1000 г сырья. Сырье измельчали на лабораторном гомогенизаторе, к полученной мезге прибавляли раствор ферментного препарата и смесь выдерживали в термостате предназначенное время. После проведения гидролиза сок из мезги выделяли на домашней

Влияние препарата нигрин ПК на выход сока

№ серии	Вид сырья	Состояние сырья	Количество препарата, % от сырья	Нагревание до 70°	Условия гидролиза		Выход сухих веществ	
					температура, °С	время, часов	% от сырья	% от контроля
1	Черная смородина	перезревшее	0,30	нет	40—45	3	7,99	111
2	"	"	0,30	нет	40—45	6	8,34	114
3	"	"	0,30	нет	40—45	12	7,77	107
4	"	"	0,30	да	40—45	3	8,85	117
5	"	"	0,30	да	40—45	6	8,32	106
6	"	"	0,30	да	40—45	12	8,87	119
7	Крыжовник «Раэда»	недозревшее	0,1	нет	50—55	2	6,25	111
8	"	"	0,1	нет	50—55	4	6,72	119
9	"	"	0,05	нет	50—55	15	8,39	111
10	"	"	0,1	да	50—55	15	9,80	129
11	Яблоки «Сюгисонник»	зрелое	0,1	нет	50	2	9,37	114
12	"	"		нет	50	4	9,57	117
13	Яблоки «Ангоновка»	зрелое	0,05	нет	45	2	7,25	110
14	"	"	0,08	нет	45	2	7,57	115
15	"	"	0,05	нет	45	4	7,35	112

соковыжималке центрифужного типа. В некоторых опытах до гидролиза мезги нагревали до температуры 70°. Яблочный сок выделяли из мезги прессованием через марлевую ткань.

Полученные соки взвешивались и в них определялось содержание сухих веществ. В качестве основного показателя для оценки действия фермента был принят выход сухих веществ из сырья.

Для консервирования соков применяли сорбиновую кислоту. Концентрацию сорбиновой кислоты в продукте изменяли от 0,02 до 0,04%. Такие концентрации не всегда обеспечивали хорошую сохраняемость продукта. Особенно быстро забраживались соки, изготовленные из лежалого сырья и хранившиеся при комнатной температуре. Поэтому в практике необходимо использовать более высокое содержание сорбиновой кислоты — вероятно в пределах 0,05—0,06%.

В первых сериях опытов применяли стандартный ферментный препарат нигрин ПК с активностью $\text{ПкА} = 3000$ единиц/г в количестве 0,05—0,30% от сырья. Выход сухих веществ всегда увеличивался с повышением концентрации фермента. В сводной таблице результатов (табл. 1) приведены только данные опытов с максимальной концентрацией фермента.

Анализ данных табл. 1 показывает, что прибавка ферментного препарата заметно повышает выход сухих веществ с соком. В среднем выход увеличивается на 10—20%. В отдельных случаях гидролиз проводили в течение 1—2 суток, что дало еще большее увеличение выхода. Такая длительная выдержка мезги при повышенной температуре, однако, резко понизила качество сока. Поэтому такие условия получения соков не представляют практического интереса и большинство серий опытов проводилось с кратковременным гидролизом.

Абсолютные и относительные выходы сока заметно зависят от сорта и качества сырья. Следующие серии опытов проводились с целью сравнения различных ферментных препаратов. С этой целью применяли нигрин ПК стандартный, цитазу и рапидазу.

Во всех опытах количество ферментного препарата равнялось 0,05% от веса сырья. Полученные данные приведены в табл. 2.

Проведенные опыты дали для всех препаратов приблизительно одинаковые результаты.

Вкусовые качества соков определялись дегустационной комиссией. Соки, приготовленные с прибавкой препарата нигрин ПК, никакого привкуса не имели и получили оценку не ниже, чем контрольные образцы.

В ряде проб в конце хранения определялось содержание аскорбиновой кислоты. Большое влияние на содержание

аскорбиновой кислоты имеет вид и состояние сырья. Полученные данные приведены в табл. 3.

Приведенные данные показывают, что в соках крыжовника и яблок содержится мало аскорбиновой кислоты. Для того, чтобы эти соки имели важное значение в снабжении населе-

Таблица 2

Сравнение различных ферментных препаратов при получении соков

№ опыта	Сырье	Препарат	Условия гидролиза		Выход сухих веществ	
			Температура, °С	Время, часов	% от сырья	% от контроля
16.	Крыжовник «Разда, перезрелое	нигрин ПК	50	10	8,44	112
17.		рапидаза	50	10	8,44	112
18.	„	цитаза	50	10	8,26	109
19.	„	нигрин ПК	50	15	8,39	111
20.	„	рапидаза	50	15	8,70	115
21.	Яблоки «Тартуская роза», зрелые	нигрин ПК	45	2	7,02	105
22.		рапидаза	45	2	7,54	114
23.	„	цитаза	45	2	7,10	107
24.	„	нигрин ПК	50	2	6,14	99
25.	„	рапидаза	50	2	6,60	107
26.	„	цитаза	50	2	6,40	103

Таблица 3

Содержание аскорбиновой кислоты в соках

№ пп	Вид сырья	Состояние сырья	Число проб	Аскорбиновой к-ты, мг %
1	Черная смородина	Зрелая	2	114
2		Перезрелая	2	47
3		Зрелая, лежалая	2	33
4	Крыжовник	Зрелый	2	6,5
5		Перезрелый	3	1,2
6	„	Зрелая, лежалая	2	2,6
7	Яблоки «Тартуская роза»	Зрелые	6	1,7
8	Яблоки «Сюгисюнник»	Зрелые	4	1,5
9	Яблоки «Антоновка»	Зрелые	3	2,3

ния витамином, их необходимо витаминизировать. Сок черной смородины является богатым источником аскорбиновой кислоты, но ее содержание в соке резко снижается с ухудшением качества сырья.

Выводы

1. Прибавка 0,1—0,3% пектиназного препарата нигрин ПК к мезге с последующей выдержкой смеси при 40—50° в течение 2—12 часов повышает выход сухих веществ сока из черной смородины, крыжовника и яблок на 10—20%.

2. Эффективность применения препарата зависит от состояния сырья. Увеличение продолжительности выдержки мезги с ферментом увеличивает выход, но понижает качество сока.

3. Прибавка препарата нигрин ПК к мезге не понижает вкусовых качеств сока.

4. Содержание аскорбиновой кислоты в соках после хранения следующее:

черная смородина 33—114 мг %,

крыжовник 1,2—6,5 мг %

яблоки 1,5—2,3 мг %.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. А. Трусова и др. Труды ЦНИИСПа, вып. 9, 1960, стр. 27.
2. Б. П. Бобранов и др. Молд. н.-и. ин-та пищ. пром-сти, вып. 3, 1963, стр. 67.
3. А. А. Мартанов, Р. Қ. Молабаева. Виноделие и виноградарство СССР, 1962, 2, 6.
4. Л. С. Салманова, Л. А. Жданова. Применение цитопектолитических ферментов в производстве плодоягодных соков. ЦИНТИ пище-пром. 1965.

K. Kask, A. Köstner, A. Sildnik, A. Talvari, A. Virkus

Production of Fruit Juice by Means of Enzyme Preparations

Summary

The effect of a pectinase preparation from the mould *Aspergillus niger* on the production of black currant, gooseberry and apple juice has been investigated. By adding 0,05—0,3 p. c. of enzyme to the fruit pulp and by keeping the mixture at 40—50°C an increase of juice yield about 10—20 p. c. has been obtained. The taste of enzyme treated juices was no worse than that of control samples. The content of ascorbic acid in some products has been determined.

СБОРНИК СТАТЕЙ ПО ХИМИИ И ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ XVIII

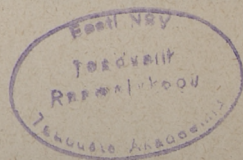
Таллинский политехнический институт

Редактор Л. Пикков

Технический редактор Я. Мыттус

Сдано в набор 22 I 1968. Подписано к печати 13 VIII 1968. Бумага 60X90^{1/16}. Печатных листов 6,0+0,25. Учетно-издательских листов 5,0. Тираж 500. МВ-06292. Заказ № 205. Типография «Пунане Тяхт», Таллин, ул. Пикк, 54/58.

Цена 50 коп.



Ep.6.7

TPI

Vorm nr. 11

Ep.8657

Toimetised.Seeria A

N 262

Eelmiste laenutuste arv:

7.06.69 | Pata 2727L

18.8.69. Pata 2727-L

2727-L

1308

Цена 50 коп.