

Издается с февраля 2006 г.  
Выходит один раз  
в два месяца

Учредитель  
МИТХТ им. М.В.Ломоносова

**Главный редактор:**  
**Главный редактор:**  
проф. Тимофеев В.С.  
**Зам. главного редактора:**  
проф. Фролкова А.К.  
проф. Фомичев В.В.

**Редакционная коллегия:**  
доц. Биглов Р.Р.  
проф. Дробот Д.В.  
проф. Корнюшко В.Ф.  
акад. РАН Кузнецов Н.Т.  
акад. РАН Мирошников А.И.  
проф. Мирошников Ю.П.  
проф. Озерин А.Н.  
проф. Серафимов Л.А.  
проф. Сухорукова С.М.  
проф. Тверской В.А.  
акад. РАН Цивадзе А.Ю.  
акад. РАМН Швеи В.И.  
доц. В.Д. Юловская

© МИТХТ им. М.В. Ломоносова

**СОДЕРЖАНИЕ****ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ**

И.Ю. Филатов, Ю.Н. Филатов, М.С. Якушкин. Электроформование волокнистых материалов на основе полимерных микро- и нановолокон. История, теория, технология, применение. 3

И.Б. Кравченко, А.Е. Корнев, Ю.А. Наумова, В.Г. Никольский, И.А. Красоткина. Исследование эластичного наполнителя, получаемого методом высокотемпературного сдвигового измельчения. 19

А.Н. Матвиенко, Ю.П. Мирошников. Оптимизация фазовой морфологии для пористых материалов на основе многокомпонентных смесей полимеров. 25

**ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ**

Г.А. Григорьев. Изотерма адсорбции для смачивания твердого тела жидкостью при иммерсионном смачивании. 32

Г.А. Григорьев. О термодинамическом методе описания процесса смачивания. 36

Ю.А. Писаренко, Д.М. Бирюков. Полистационарность в непрерывном процессе равновесного открытого испарения с химической реакцией. 44

Л.А. Серафимов, Л.А. Хахин, А.К. Фролкова. Исследование энтропии равновесного процесса дистилляции с последующей полной конденсацией паров. 50

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ ПРЕПАРАТОВ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

Т.М. Буслаева, Е.В. Копылова, В.В. Кравченко, Г.А. Федорова. Кристаллическая структура тиокарбамидного комплекса иридия. 57

А.А. Горшков, В.А. Ломовской, З.И. Фомкина. Температурная зависимость сдвигового модуля упругости твердого раствора  $PDH_x$ . 62

Ф.Н. Карачевцев, В.А. Кутвицкий, О.В. Сорокина. Кинетические закономерности взаимодействия висмутатнообратных стёкол с ортофосфорной кислотой. 71

Ф.Н. Карачевцев, В.А. Кутвицкий, О.В. Сорокина. Определение металлов в сложных оксидных системах. 75

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ЛЕКАРСТВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ И БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ**

Я.Ф. Аль Ансари, В.Е. Баулин, Е.В. Савинкина, А.Ю. Цивадзе. Синтез мезо-тетразамещённых порфиринов, содержащих фосфорильные и азофенильные группы. 79

В.В. Красильникова, Н.И. Пахарькова, В.И. Попенко, А.П. Каплун. Использование нанодисперсий, полученных из экстракта бересты, для солюбилизации плохо растворимых в воде веществ. 85

И.В. Куликова, Д.А. Мурадова, С.Н. Михайлов. Стабильность 3', 5'-о-(тетраизопропилдисиоксан-1,3-диил)нуклеозидов в присутствии кислот Льюиса. 90

К.В. Мартынова, И.Ю. Нагаев, С.И. Шрам, В.И. Швеи, Н.Ф. Мясоедов. Синтез и характеристика фотоактивных арилизидных производных пептидов семакса и Pro-Gly-Pro. 96

С.Г. Романова, Г.А. Серебренникова, А.А. Штиль. Синтез, изучение цитотоксических свойств и гемолитической активности катионных глицеролипидов алкильного типа. 101

**ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

С.Н. Городский, А.В. Курдюков, О.Н. Темкин. Колебательный режим в реакции карбонилирования пропаргилового спирта. 106

И.А. Грицкова, Е.Н. Левшенко; Е.Р. Мансурова; И.В. Хачатурян, Н.И. Прокопов, Г.А. Симакова, В.М. Копылов. Полимеризация стирола в присутствии кремнийорганических ПАВ различной природы. 111

Abstract 115

# Review МИТХТ

5/2008

**Редакция:**  
Агаянц И.М.  
Наумова Ю.А.  
Семерня Л.Г.  
Середина Г.Д.

**Адрес редакции:**  
119571, г. Москва,  
пр. Вернадского, 86,  
к. Л-119  
телефон: (495) 936-82-88  
E-mail: vestnik@mitht.ru

Подписано в печать  
16.10.2008 г. Формат 60х90/8.  
Бумага офсетная.  
Гарнитура Times.  
Печать офсетная.  
Уч. изд. листов 4,4.  
Заказ № 382.  
Тираж 500 экз.

Отпечатано с оригинал-макета в  
«ГЕЛИОПРИНТ»

119602, Москва, Ак. Анохина, 38, к. 1

## CONTENTS

### **SYNTHESIS AND PROCESSING OF POLYMERIC COMPOSITES**

- I.Yu. Filatov, Yu.N. Filatov, M.S. Yakushkin. Electrospun fibrous materials from polymer micro- and nanofibers. History, theory, technology, application. 3
- I.B. Kravchenko, A.E. Kornev, Y.A. Naumova, G.V. Nikolsky, I.A. Krasotkina. Research elastic filler received by method of high-temperature shift crushing. 19
- A.N. Matvienko, Yu.P. Miroshnikov. Optimization of phase morphology for porous materials based on multicomponent polymer blends. 25

### **THEORETICAL BASED OF CHEMICAL TECHNOLOGY CHEMISTRY AND**

- G.A. Grigoriev. Isotherm of adsorption for wetting of a solid by liquid at immersion wetting. 32
- G.A. Grigoriev. On the thermodynamic method of description of the wetting process. 36
- Yu.A. Pisarenko, D.M. Biryukov. Multiple steady states in continuous process of equilibrium open evaporation with chemical reaction. 44
- L.A. Serafimov, L.A. Khakhin, A.K. Frolkova. Entropy research of distilling equilibrium process with the subsequent complete vapours condensation. 50

### **CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF INORGANIC SUBSTANCES**

- T.M. Buslaeva, E.V. Kopylova, V.V. Kravchenko, G.A. Fedorov. The crystal structure of iridium complex with thiocarbamide. 57
- A.A. Gorshkov, V.A. Lomovskoy, Z.I. Fomkina. Temperature function of the shear modulus of resilience of the solid solution PDH<sub>x</sub>. 62
- F.N. Karachevtsev, V.A. Kutvitsky, O.V. Sorokina. Kinetic interaction regularity of bismuth-boron glasses with orthophosphoric acid. 71
- F.N. Karachevtsev, V.A. Kutvitsky. Luminescent definition transitional elements in complex oxides systems. 75

### **CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF MEDICAL PRODUCTS AND BIOLOGICALLY ACTIVE SUBSTANCES**

- Ya.F. Al Ansari, V.E. Baulin, E.V. Savinkina, A.Yu. Tsivadze. Synthesis of *meso*-tetrasubstituted porphyrins, containing phosphoryl and azophenyl group. 79
- V.V. Krasil'nikova, N.I. Pakhar'kova, V.I. Popenko, A.P. Kaplun. The use of nanodispersions prepared from birch bark extract for poor soluble substances solubilization. 85
- I.V. Kulikova, D.A. Muradova, S.N. Mikhailov. Stability of 3', 5'-*o*-(tetraisopropylidisiloxane-1,3-diyl)nucleosides in the presence of Lewis acids. 90
- K.V. Martynova, I.U. Nagaev, S.I. Shram, V.I. Shvets, N.F. Myasoedov. Synthesis and characteristic of photoactive arylazide semax and Pro-Gly-Pro peptide derivatives. 96
- S.G. Romanova, G.A. Serebrennikova, A.A. Shtil. Synthesis and study of cytotoxic and hemolytic activity of cationic glycerolipids alkyl type. 101

### **CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ORGANIC MATERIALS**

- S.N. Gorodsky, A.V. Kurdiukov, O.N. Temkin. Oscillating regime in carbonylation reaction of propargyl alcohol. 106
- Y.A. Gritskova, E.N. Levshenko, E.R. Mansurova, I.V. Hachaturyan, N.Y. Prokopov, G.A. Simakova, V.M. Kopylov. Polymerization of styrene in the presence of different siliconorganic detergents. 84
- Abstract 115

## ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЕ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРО- И НАНОВОЛОКОН. ИСТОРИЯ, ТЕОРИЯ, ТЕХНОЛОГИЯ, ПРИМЕНЕНИЕ

\*И.Ю. Филатов, аспирант, Ю.Н. Филатов, старший преподаватель,

\*М.С. Якушкин, старший научный сотрудник.

кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\* Лаборатория ЭФВМ ГНЦ РФ НИФХИ им. Л. Я. Карпова  
e-mail: fiu@electrospinning.ru

# В

работе рассмотрена активно развивающаяся в настоящее время область технологии химических волокон – процесс электроформования. Освещается история, теоретические подходы к описанию процесса.

**Ключевые слова:** электроформование волокон, микроволокна, нановолокна

### Введение

Среди промышленных методов получения полимерных волокон и волокнистых структур на их основе процесс электроформования (ЭФВ-процесс, зарубежная терминология: electrospinning, electrospun) занимает особое место, отличаясь аппаратурной простотой и гибкостью технологического процесса. По своему характеру и аппаратурному оформлению ЭФВ-процесс относится к «сухому» методу формования химических волокон, в котором деформация исходного полимерного раствора, последующий перенос отверждаемых при испарении растворителя волокон и формирование волокнистого слоя осуществляются исключительно электрическими силами [1, 2].

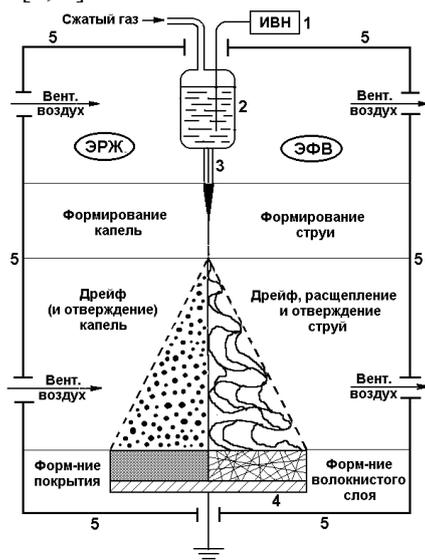


Рис.1. Принципиальная схема лабораторной установки для электроформования волокнистых полимерных материалов

1 – источник высокого напряжения; 2 – полимерный раствор; 3 – капилляр; 4 – осадительный электрод; 5 – защитная камера.

Принципиальная схема ЭФВ-процесса представлена на рис. 1.

Полимерный раствор поступает через капилляр и под действием электростатического поля капля раствора растягивается с образованием непрерывной струи (рис. 2).



Рис.2. Внешний вид жидкой струи на выходе из капилляра.

В процессе движения струи к противоположному электроду происходит испарение растворителя, в результате чего на коллектор попадает уже отвержденное волокно, в виде материала со стохастическим распределением волокон с диаметром получаемых волокон от нескольких нанометров до десятков микрометров.

Прототипом процесса электроформования (ЭФВ) является метод электрогидродинамического распыления жидкостей (ЭРЖ), в котором вытекающая из дозирующего сопла, находящегося под постоянным высоким электрическим напряжением, жидкость распыляется на мелкие капли.

## 1. История вопроса

### 1.1. Становление исследований электроформования волокнистых материалов 1900-1940 г.г.

В 1745 году Дж.М.Бозе обнаружил, что в определенных условиях при распылении жидкости через капилляр в электростатическом поле, облаку распыленных капель предшествует струйное течение [3]. В период 1912-31 годов, в начале Е.Ф.Бартон и В.Б.Виганд [3], а затем Д.Зелени [4, 22] и В.А.Макки [22] подтвердили и подробно исследовали этот режим. Однако, ни в этих, ни в последующих исследованиях, обеспечивших методу ЭРЖ достаточно широкий спектр практического применения в современной технике (получение монодисперсных аэрозолей; струйная печать; микрокапсулирование; распыление криогенных жидкостей, ядохимикатов; электростатическое нанесение лаков и красок), нет никаких упоминаний о возможности использования режима ЭРЖ для получения волокон. Первые патенты на получение волокон из струи раствора, вводимого в пространство с сильным электрическим полем, выданы в США в 1902 году Мортону [5] и Колею [6, 7].

Мортоном был заявлен следующий метод распыления жидкостей: «Процесс отделения летучего компонента от компонента твердого вещества в композите подразумевает введение композитной жидкости в поле конвективного действия электричества высокого напряжения, вызывающего превращение этой жидкости в свободную и утоньшенную форму, разрыв ее таким образом, что происходит одновременное улегучивание жидкого летучего компонента, образование из твердого компонента множества тонких волокон и собиране этих волокон».

Колеем был описан аппарат для электрического диспергирования жидкости с целью получения волокон из растворов, включающий источник высокого напряжения, устройство для выбрасывания жидкости в электрическое поле и специальные управляющие поверхности.

В 30-40-е годы появляется ряд патентов, расширяющих представление о формировании волокон в электростатическом поле. Предлагаются самые разнообразные установки, с помощью которых получают нетканые холсты. Японские ученые в 1929 году [8] использовали метод электроформования для получения искусственного шелка из полимерных растворов. В 1936-1942 г.г.

К.Л.Нортон [9–11] разработал метод электроформования применительно к расплавам и растворам каучука и ряда синтетических смол. Каучук или синтетическая смола в расплавленном или растворенном состоянии находятся в металлической емкости, связанной с одним полюсом источника статического электричества (рис. 3). Другой полюс соединен с пластиной или цилиндром и расположен настолько близко к емкости, чтобы действовали силы электрического притяжения. Установка включает еще две вертикальные пластины, заряженные противоположными знаками. При вытеснении вязкой жидкости из емкости, нагреваемой спиралью, воздушный поток в сочетании с электростатическим притяжением по направлению к регулируемому электроду и также отталкиванием между заряженной поверхностью жидкости и выдуваемой частью массы создаёт волокна, осаждающиеся на пластине или цилиндре.

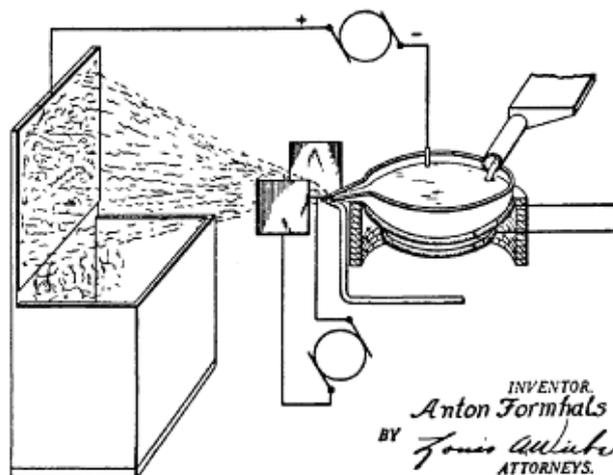


Рис. 3. Установка Нортон [9].

Формхолс в 1937 – 1944 г.г. [12–21] запатентовал различные виды установок электроформования и прядильные растворы.

В ряде патентов Формхолса [16–18] описана установка по получению искусственной ленты, которая легко перерабатывается в пряжу или нить без промежуточных операций. Для получения волокон применяли растворы эфиров целлюлозы в легколетучих растворителях типа ацетона. Грубые волокна использовали для смешения с мохером, а тонкие – для производства платьев из верблюжьей или овечьей шерсти.

На рис. 4 приведена схема установки. Прядильный раствор из коллекторного бачка 1 поступает в трубку 2, снабженную фильерами 3. Приемный конвейер может быть из металла или резины. У него есть специаль-

ные выступы-электроды 4, между которыми имеются интервалы для испарения растворителя из волокон. Барабаны 5 и 6 сделаны из дерева. Параллельно конвейеру расположена проволока 7, которая через проводник 8 соединена с источником высокого напряжения 9. Электроды 4 заряжаются от проволоки 7 через воздушный зазор. Коллекторная трубка 2 соединена с противоположным полюсом источника тока. Подают напряжение от 1 до 100 киловольт переменного тока. Поток волокон, вылетающих из фильер, направляется экраном

из проволочной сетки 3, которая имеет ту же полярность, что и раствор, она отталкивает волокна и они осаждаются на электродах-выступах конвейера. Диаметр образующихся волокон регулировали вязкостью раствора, величиной подаваемого напряжения и диаметром носиков. Для предотвращения улетания волокон потенциал раствора устанавливали ниже потенциала электродов конвейера. Чтобы волокна не нейтрализовались и не отталкивались от приемной ленты, конвейер заземляют.

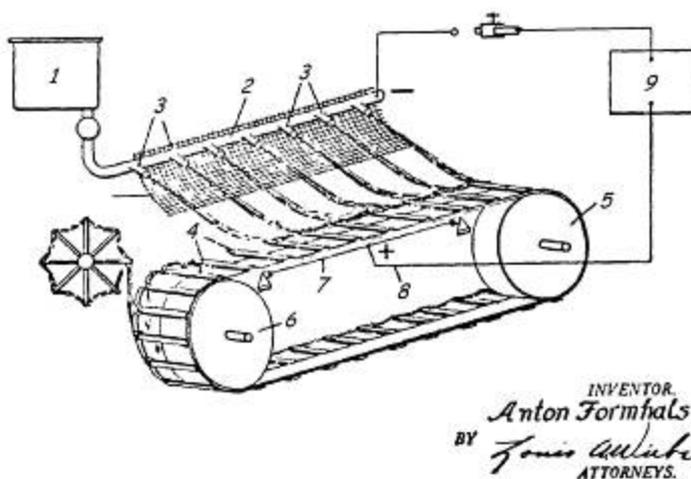


Рис. 4. Установка Формхолса для получения волокон из эфиров целлюлозы [13].

Для получения нейтральных полос волокнистого материала в патенте [17] предложено собирающий конвейер помещать в нейтраль-

ную зону между растворными коллекторами, заряженными противоположными по знаку, но одинаковыми по величине зарядами (рис. 5).

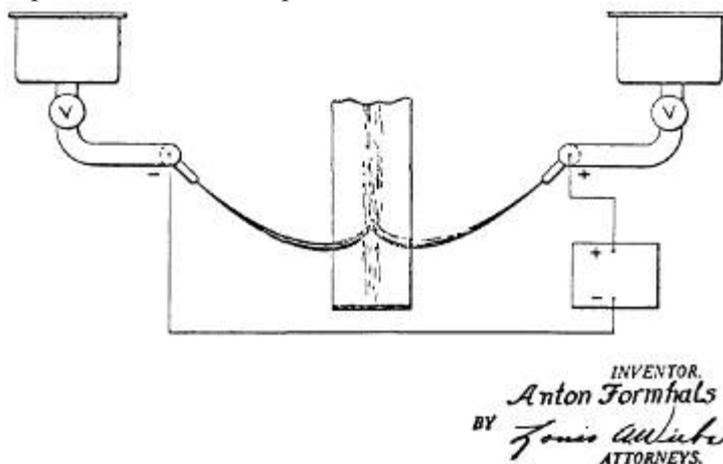


Рис. 5. Установка для получения нейтральных по заряду волокнистых материалов [17].

В патенте Формхолса [18] увеличен интервал между соплами и конвейером с целью лучшего высушивания волокон, устранены нерегулярности в толщине волокон с помощью индивидуальных экранов, установленных за

фильерами. Работа экрана хорошо видна из рис. 6. Следует отметить, что за рубежом в 1900 – 1990 г.г. процесс электроформования волокон не был реализован в широком промышленном масштабе.

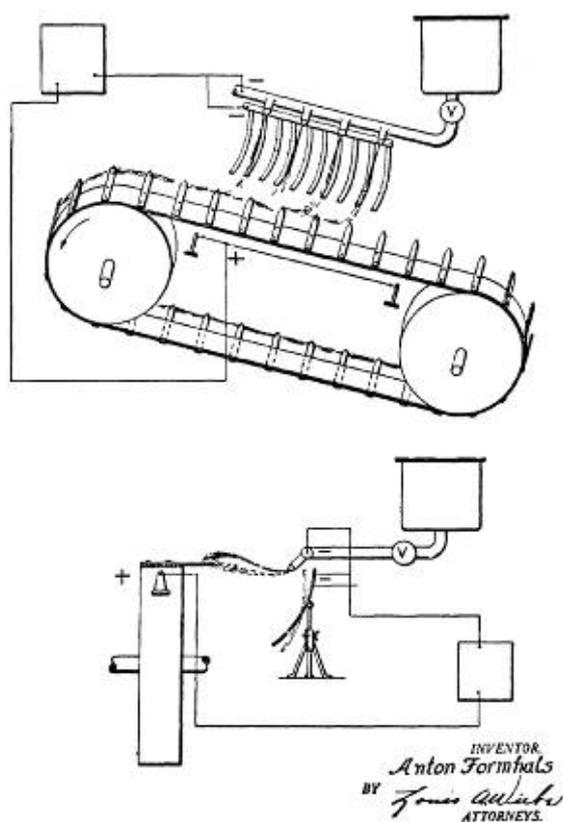


Рис. 6. Установка с экранами, улучшающими параметры волокон [18].

## 1.2. Создание в СССР промышленной технологии получения волокнистых материалов методом электроформования. 1938-2008 г.г.

Практическая реализация ЭФВ-процесса была достигнута в СССР в 1938 году. В Научно-исследовательском физико-химическом институте им. Л.Я. Карпова (НИФХИ), в лаборатории аэрозолей, руководимой Н.А. Фуксом, Н.Д. Розенблум и И.В. Петрянов-Соколов при попытке получить монодисперсные аэрозольные частицы методом ЭРЖ из раствора нитроцеллюлозы в ацетоне неожиданно натолкнулись на конкурирующий режим – генерация волокон, в котором истекающая из сопла жидкая струя вместо ожидаемого релеевского распада на капли успевала отверждаться, образуя непрерывное волокно с диаметром порядка нескольких микрометров и менее. Осаждаясь на заземленный электрод, непрерывное микроволокно образует вало достаточно прочный слой волокнистого материала с его объемной плотностью упаковки: 2-5%.

Авторы этого «неудачного» эксперимента предположили и убедились в том, что полученный ими волокнистый слой представляет собой высокоэффективный противодымный фильтр. Изменив цель исследований, оптимизировав режим получения волокон, структуру и

механические свойства волокнистого слоя, ими было разработано оборудование для промышленного метода получения волокнистых материалов. Из-за важности областей применения волокнистых материалов, получаемых методом электроформования, процесс был засекречен в СССР почти на 50 лет. В настоящее время эти материалы всемирно известны, как «Фильтры Петрянова®» или «материалы ФП». В 1939 году в г. Калининград (Тверь) создается первая промышленная установка для получения методом ЭФВ волокнистых фильтрующих материалов для армейского противогаза. Этот материал под названием БФ (Боевой Фильтр) получали из раствора ацетилцеллюлозы в смеси дихлорэтана с этанолом. С началом войны с Германией это производство перебазировали вглубь страны в г. Пермь, была увеличена его мощность и ассортимент продукции. Кроме ацетилцеллюлозы, стали использовать перхлорвиниловую смолу. Фильтрующий материал ФП начали применять не только в индивидуальных противогазах, но и в системах и средствах коллективной химической и бактериологической защиты стационарных объектов и транспортных средств.

С началом гонки ядерных вооружений материал ФП стал основой для средств защиты персонала атомных предприятий, армии и гражданского населения СССР от радиоактивных аэрозолей. В период 50-х и 60-х годов прошлого столетия были запущены новые промышленные установки, и мощность производства материалов ФП достигла 20 млн. кв.м в год.

В это время были определены принципиально новые области применения материалов ФП в народном хозяйстве СССР.

Разработка в СССР школой И.В. Петрянова метода электроформования волокнистых фильтрующих материалов ФП в промышленном масштабе позволила создать легкие противоаэрозольные респираторы типа «Лепесток», которые на протяжении 50 лет не имеют аналогов за рубежом по эффективности защиты от высокотоксичных аэрозолей («Лепесток-200» обеспечивает защиту от высокодисперсных аэрозолей до 200 ПДК). К началу 2008 года в СССР и Российской Федерации было выпущено 5 млрд. штук респираторов «Лепесток».

На основе фильтрующих материалов ФП стали выпускаться фильтры тонкой очистки технологических газов, приточного воздуха и вентиляционных выбросов от радиоактивных аэрозолей, микроорганизмов и других взве-

шенных частиц; аналитические фильтры и фильтрующие ленты для аэрозольного мониторинга; сепарационные перегородки для никель-кадмиевых, серебряно-цинковых аккумуляторов; теплоизоляция в криогенных установках; звукозащита (вкладыши «Беруши») и т.д.

С расширением областей применения соответственно расширялся ассортимент полимеров для получения материалов ФП. В качестве волокнообразующих полимеров начинают использовать полиметилметакрилат, полистирол, фторопласт Ф-42, сополимер винилиденфторида с гексафторпропиленом, полиакрилонитрил, полисульфон, полиарилат, политрифторстирол, полиарилид.

За 70 лет со дня открытия в СССР процесса электроформования микро- и нановолокнистых фильтрующих материалов научной школой академика И.В.Петрянова-Соколова накоплен уникальный теоретический и экспериментальный материал, который был систематизирован и обобщен в монографии «Электроформования волокнистых материалов. ЭФВ-процесс» 1998 г. [22] и в монографии «Высокоэффективная очистка газов от аэрозолей фильтрами Петрянова» 2003 г. [23] Эти научные труды переизданы в Нью-Йорке в монографии «Electrospinning of electrospinning of microand nanofibers microand nanofibers», 2006 г. [24] в расширенном и дополненном варианте.

### **1.3. «Переоткрытие» в 1980-х г.г. процесса электроформования (ЭФВ-процесса) за рубежом.**

«Переоткрытие» за рубежом процесса электроформования как перспективного метода, не только лабораторного, но и промышленного значения в области нанотехнологий, связаны с работами Баумгатена [25]. С середины 80 г.г. в мире наблюдается экспоненциальный рост публикаций по электроформованию, как одному из эффективных методов получения материалов в области нанотехнологий. Работы в этом направлении ведут университеты, венчурные фирмы, корпорации в США, Южной Корее, Израиле, Китае, Чехии, Швейцарии, Польше, Турции и т.д. Применение таких материалов признано перспективным в микроэлектронике, фармацевтике, биотехнологии, в создании топливных элементов и т.д. Исследования показали, что устройства и изделия (сенсоры, 3D матрицы для выращивания клеточных культур, медицинские повязки, заменители кожи, наноэлектропроводящие волокна, одежда) на основе нановолокон, полученных методом электроформования обладают высокими потре-

бительскими свойствами. По данным национального университета Сингапура, одного из ведущих исследовательских центров мира по ЭФВ – процессу [26], в настоящее время работы в этом направлении ведут 143 университета, 55 исследовательских институтов. Результаты исследований по электроформованию публикуется в 670 научных изданиях (43% – США, 15% – Южная Корея, 10% – Китай, 5% – Япония). По процессу ЭФВ вышли монографии [27, 28].

Показательна динамика подачи международных заявок на защиту патентов Всемирной организации защиты интеллектуальной собственности по ЭФВ-процессу и изделий полученных по этой технологии [29]: 1999 – 2; 2000 – 2; 2001 – 20; 2002 – 30; 2003 – 26; 2004 – 39; 2005 – 99; 2006 – 144; 2007 – 174.

Основные страны, получившие международные патенты: США – 356; Южная Корея – 29; Израиль – 27.

В конце 80-х годов промышленный процесс получения волокнистых материалов запустила методом электроформования фирма Donaldson Company Inc. [30]. В 2007 году мощность производства достигла 10 000 кв.м в день.

Далее промышленный выпуск начали: Finetex Technology, [31] e-spin [32], Elmarco (данная фирма также поставляет установки) [33].

Лабораторные, опытные установки электроформования стали выпускать Kato Tech Co.Ltd. [34], Fuenche Co., Ltd. [35], NanoNC [36], MECC CO. LTD [37].

## **2. Механизм процесса электроформования**

### **2.1. Классическая теория образования жидкой струи в электростатическом поле**

В 1745 году Дж. М. Бозе заметил, что при подаче разности потенциалов на жидкость, проходящую через узкий капилляр, скорость образования капель возрастает. При определенных условиях образуется облако распыленных капель, которому предшествует образование жидкой нити [3]. В ранних работах И.В.Петрянова-Соколова и В.И.Козлова [38] был сделан полный анализ первых исследований в области образования жидких струй в электрическом поле, которые приводятся ниже.

Теория колебания струи и распада ее на капли впервые была разработана Рэлеем [39]. Согласно этой теории, струя цилиндрической формы вследствие поверхностного натяжения испытывает внутреннее давление

$$P = \frac{\sigma_0}{r} \quad (1)$$

где  $\sigma_0$  – поверхностное натяжение, а  $r$  – радиус струи.

Под влиянием случайных возмущений на поверхности струи возникают колебания, приводящие к появлению волны. Колебания поверхности с малой длиной волны – меньшей длины окружности струи – вызывают общее увеличение поверхности колеблющейся струи. Поэтому для поддержания целостности струи требуется подвод энергии. Распад струи на капли с поверхностью большей, чем поверхность цилиндрической струи, энергетически невыгоден. Если же в струе появляются колебания с длиной волны больше длины окружности струи, то эти колебания вызывают уменьшение поверхности струи. В этом случае распад струи на капли, поверхность которых меньше поверхности цилиндрической струи, энергетически выгоден и он происходит самопроизвольно. В тех местах струи, где её радиус уменьшается, возникает добавочное давление по сравнению с местами утолщений. Оно вызывает перетекание жидкости в места утолщений. Как показывают выводы теории Рэлея, среди бесчисленного множества возможных упругих колебаний, существует одно, наиболее устойчивое с определенным отношением длины волны к радиусу жидкого цилиндра. Рэлей рассматривал идеальную жидкость и вычислил, что длина волны  $\lambda_i$  этого устойчивого колебания равна:

$$\lambda_i = 9.02 \cdot r. \quad (2)$$

Энергия всех прочих колебаний передается именно колебанию с этой длиной волны. Это колебание развивается до распада струи на капли, размер которых определяется следующим соотношением:

$$R_{sp} = \sqrt[3]{\frac{3}{4} r^3 \frac{l}{r}} \cong 1.88r \quad (3)$$

Принимается, что жидкий цилиндр разбивается на участки  $l$  с размером, равным длине волны устойчивого колебания.

Опыты, проведенные Тейлором, подтвердили выводы теории Рэлея. Найденное им экспериментально среднее значение  $\lambda/r = 9.4$  [40].

Время возрастания амплитуды этих колебаний в  $e$  раз выражается формулой:

$$\tau = 8.46 \sqrt{\frac{\rho r^3}{\sigma_0}}, \quad (4)$$

где  $\rho$  – плотность жидкости. Длина неразбившейся части струи на капли:

$$L = u_0 \tau = 8.46 u_0 \sqrt{\frac{\rho r^3}{\sigma_0}} \quad (5)$$

где  $u_0$  – линейная скорость струи.

При определенных значениях вязкости струя становится устойчивее и необходимо учитывать ее вклад при расчетах. Вязкость способствует превращению энергии упругих колебаний поверхности в тепловую энергию. При этом увеличивается длина волны колебания, приводящего к распаду струи. Вебер дал следующее уравнение для  $\lambda/r$ , учитывающее вязкость жидкости  $\eta$  [38]:

$$\lambda/r = 2\sqrt{2\pi} \sqrt{1 + \frac{3\eta}{\sqrt{2\rho\sigma_0}r}} \quad (6)$$

При  $\eta = 0$  это выражение переходит в формулу Рэлея. Для струи очень вязких жидкостей, у которых

$$\sqrt{\frac{r\sigma_0\rho}{\eta^2}} \ll 1 \quad (7)$$

длина волны устойчивых колебаний выражается формулой:

$$\lambda \ll 13.4 \sqrt{\frac{\eta^2 r^3}{\rho\sigma_0}} \quad (8)$$

и длина неразбившейся струи принимает вид

$$L_n \ll u_0 \tau = 5 \frac{u_0 r \eta}{\sigma_0} \quad (9)$$

где  $\tau \ll \frac{5r\eta}{\sigma_0}$  – время распада струи.

Одним из основных вопросов в физике электрогидродинамического распыления жидкости явилась экспериментальная проверка Рэлеевского соотношения неустойчивости заряженной сферической капли, а также теоретическое и экспериментальное исследование зарядов частиц аэрозоля, полученного электрогидродинамическим распылением. Смысл Рэлеевского соотношения неустойчивости состоит в том, что заряженная проводящая сферическая капля сохраняет свой размер и форму до тех пор, пока не достигается соотношение:

$$Q^2 = 16\pi r^3 \sigma_0 \quad (10)$$

где  $Q$  – поверхностный заряд капли,  $r$  – радиус капли.

Экспериментально это соотношение было подтверждено в работах [4, 38, 41].

Процесс электростатического распыления жидкости может быть разделен на две стадии: первая – деформация капли, приводящая к динамической неустойчивости жидкости, и вторая – непрерывное вытягивание жидкой нити из кончика капли. Хендрикс и др. [22] рассчитали минимальный распыляющий электрический потенциал  $V$  подвешенной, полусферической, проводящей капли в

воздухе, используя следующее выражение:

$$V = 300\sqrt{20\pi\sigma_0 r} \quad (11)$$

Выше этого потенциала капля становится динамически нестабильной, имея в виду, что малейшее нарушение поверхности приводит к ее разрушению. Метод расчета Хендрикса включает энергетический баланс между потенциальной энергией электрического заряда и поверхностным натяжением, с одной стороны, и кинетической энергией движения висающей капли – с другой. Для жидкой капли в воздухе с  $r = 0.1$  см, электрический потенциал  $V$  равен 6000 В. Полученное выражение хорошо согласуется с экспериментальными данными для системы полиакрилонитрилдиметилформамид [25].

## 2.2. Условия формирования устойчивой жидкой струи

Первая приближенная оценка условий, при которых капельное течение рабочего раствора из дозирующего капиллярного сопла переходит в стационарную струю, сделана В.А. Макки [9], который показал, что критическая напряженность внешнего электрического поля  $E_{cr}$ , при котором сферическая проводящая капля на одном из электродов становится неустойчивой и образует жидкую струю, есть функция радиуса этой капли  $r$  и коэффициента поверхностного натяжения составляющей ее жидкости  $\sigma_0$ :

$$E_{cr} = 4\sqrt{\frac{\pi\sigma_0}{r}} \quad (12)$$

Более точный результат получен Т.К.Бураевым и И.П.Верещагиным [42, 22]. Они экспериментально установили, что капля проводящей жидкости, с ростом разницы потенциалов, вначале приобретает форму эллипсоида вращения с малой горизонтальной полуосью  $a = r$  и большой вертикальной полуосью  $b$ , совпадающей с центральной силовой линией внешнего электрического поля. По достижении значения его напряженности, равной:

$$E_{cr} = 2\chi\sqrt{2\pi\left(\frac{2\sigma_0 a}{b^2} - h\rho g\right)}, \quad (13)$$

капля выбрасывает струю. Здесь  $\chi$  – коэффициент пропорциональности, связанный с поляризацией капли,  $\rho$  – плотность жидкости и  $h$  – высота столба жидкости над нижним концом капли, а  $g$  – ускорение силы тяжести.

Полученные оценки описывают ситуацию с нулевым объемным расходом жидкости и не включают в анализ также вязкость и электропроводность жидкости, о влиянии

которых на характер ее течения из сопла хорошо известно из ранних исследований ЭРЖ-процесса Д. Зелени [22].

Для того, чтобы ЭФВ-процесс мог осуществиться, необходимо добиться максимальной устойчивости заряженной струи. В соответствии с теорией Рэлея, причиной возникновения упругих колебаний поверхности струи жидкости является поверхностное натяжение жидкости (1). В случае заряженной струи силы взаимного отталкивания поверхностных зарядов направлены против сил поверхностного натяжения, стремящихся сжать струю. Если заряд поверхности струи достаточно велик, может наступить момент, когда силы электростатического отталкивания заряженных элементов поверхности будут равны силам, вызванным поверхностным натяжением. При этом так называемое «эффективное поверхностное натяжение» становится равным нулю, и струя приобретает наибольшую устойчивость.

При заряде поверхности, компенсирующем поверхностное натяжение ( $\sigma_{ef} = 0$ ), струя все равно не может обладать абсолютной устойчивостью. При этих условиях струя приходит в наиболее устойчивое состояние. Добиться абсолютно точной компенсации в струе трудно, т.к. случайные возмущения вызывают изменение кривизны струи и, вследствие этого, отклонение плотности зарядов. При этом в некоторых местах струи могут оказаться участки поверхности с эффективным поверхностным натяжением  $\sigma_{ef} \geq 0$  и даже  $\sigma_{ef} \leq 0$ , стремящиеся к распаду на капли.

Стабилизирующее действие заряда струи аналогично влиянию вязкости жидкости. Но механизм стабилизации в обоих случаях различен. Наличие вязкости приводит к рассеиванию энергии упругих колебаний и, в конечном счете, к замедлению процесса распада струи на капли. Наличие заряда, снижающего эффективное поверхностное натяжение, приводит к резкому снижению амплитуд возникающих колебаний и даже к устранению самой причины упругих колебаний. Это действительно только для идеального случая, когда при любых возмущениях в струе на её поверхности поддерживается каким-либо путём плотность заряда  $\delta$ , при которой компенсируется поверхностное натяжение:

$$\delta = \sqrt{\frac{\sigma_0}{2\pi r}} \quad (14)$$

При возмущениях струи в местах, где она имеет меньший диаметр, плотность заряда должна возрасти. Но струя является электростатически заряженным телом. При изменении формы, например, при образовании утолщения, плотность заряда увеличивается на этом выступе, и наоборот, в местах утоншений струи она будет уменьшаться за счёт увеличения на выступах. В места перетяжек поверхностное натяжение не компенсируется,  $\sigma_{ef} \neq 0$  и, вследствие этого, создаются условия для возникновения упругих колебаний, приводящих к распаду струи на капли.

Для заряженной струи жидкости, обладающей вязкостью, исследование её устойчивости показывает, что те возмущения и длины волн, которые приводят к разрушению струи невязкой жидкости, будут приводить и к разрушению струи вязкой жидкости. Роль вязкости сводится лишь к замедлению процесса нарастания возмущений и, следовательно, к увеличению времени устойчивости струи до распада и к увеличению длины прямолинейного участка струи, двигающейся со скоростью  $u_0$ . Роль вязкости характеризуется безразмерным параметром, равным:

$$B = \frac{\eta^2}{\rho \sigma_0 r} \quad (15)$$

Время распада вязкой струи (незаряженной):

$$\tau = \frac{\eta r}{\sigma_0} \quad (16)$$

Оно может быть значительно больше времени распада струи жидкости в отсутствие вязкости. Отношение времен распада струй вязкой и невязкой жидкостей равно  $\sqrt{B}$ .

Детальное исследование роли вязкости при распаде заряженных струй показывает, что нарастание возмущений в струе вязкой жидкости тормозится тем сильнее, чем меньше длина волны. Длина волны, соответствующая наиболее неустойчивому состоянию струи, смещается в область больших длин волн.

$$\lambda_{вн} \cong 2\sqrt{2\pi r \sqrt{1+B}} \quad (17)$$

При наличии заряда, компенсирующего поверхностное натяжение, устойчивость струи также увеличивается. Поэтому заряженная струя вязкой жидкости обладает наибольшей устойчивостью к распаду на капли при всех длинах волн. Подробное исследование устойчивости незаряженных и заряженных струй жидкости приводится в работах [43, 44].

Рассчитанные пределы неустойчивости

заряженной струи сделаны в предположении, что сама жидкость является идеальным проводником, т.е. изменения электрического поля и плотности зарядов на участках с изменяющейся кривизной происходят одновременно с изменением геометрических размеров струи при её колебаниях. Именно это перераспределение зарядов на колеблющейся струе и вызывает её неустойчивость. Если заряженная струя жидкости будет диэлектрической – с ничтожно малой электропроводностью – то струя станет значительно устойчивее, т.к. не будет моментального перераспределения зарядов, усугубляющего неустойчивость струи.

При нарушении поверхности струи играет роль еще один фактор. Колебания заряженной струи сопровождаются изменением потенциалов деформирующихся участков, благодаря чему и возникают токи, приводящие к перераспределению зарядов на деформируемых поверхностях. Перенос тока сопровождается превращением во внутреннюю энергию. Таким образом, энергия возмущений переходит, благодаря этому, в тепло и рассеивается, как в случае вязкой жидкости. В случае проводящей жидкости это рассеивание невелико из-за высокой электропроводности; в диэлектрической жидкости эти рассеяния малы из-за ничтожности токов. Максимальным это рассеивание энергии возмущений будет в случае жидкости с промежуточной электропроводностью. Струя такой жидкости будет обладать еще большей устойчивостью. Оценка величины такой электропроводности сделана с предположением, что затухание возмущений из-за проводимости будет наиболее существенным, когда токи проводимости по порядку равны конвекционным (токам переноса зарядов колебаниями). В невязкой жидкости значение электропроводности определяется уравнением:

$$\kappa = \sqrt{\frac{\sigma_0}{\rho r^3}} \quad (18)$$

Для струй жидкостей с  $\sigma_0 = 30$  дин/см и радиусом порядка 2 – 3 мкм, оптимальная электропроводность, например, составляет  $\kappa = 10^{-6}$  Ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup>.

Условия существования стационарной струи были также исследованы Кириченко В.Н. с соавторами в работе [45]. Они предложили для этого две взаимно дополняющие приближенные теоретические модели. В первой из них капельная ньютоновская жидкость с плотностью  $\rho$ , вязкостью  $\eta$ , относительной диэлектрической проницаемостью  $\varepsilon$  и удельной объемной

электропроводностью  $\kappa$  вытекает с объемным расходом  $Q$  из нижнего конца вертикально расположенного металлического капиллярного сопла внешним радиусом  $r_c$  в пространство с однородным внешним электрическим полем напряженностью  $E$ . Достигнув некоторого максимального объема  $v_k$ , капли жидкости будут периодически отрываться от капилляра, сохраняя некоторое время жидкую перемычку. Авторы считали, что капли имеют сферическую форму, а обрыв перемычки происходит при смещении капли на величину ее радиуса. Кроме того, в уравнении движения капли они пренебрегли противодействующими электрической и капиллярной силами, а для силы вязкости приняли приближение Стокса:

$$m \frac{dU}{dt} = \vec{mg} - \vec{F}_c; \quad F_c = a r_c \eta U \quad (19)$$

где  $U$  – скорость капли,  $m$  – ее масса и  $a$  – константа порядка  $\pi$ . Тогда при  $\eta > 0.1$  Па·с,  $r_c < 2$  мм и  $t_l > 10^{-3}$  с скорость капли можно считать стационарной, а для времени жизни

$$\frac{3Eu}{2We} = \left( \frac{Re}{4\pi a Fr} \right)^{\frac{2}{5}} \sqrt{1 - 2 \left( \frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{6}{5}} \frac{a^{\frac{3}{5}}}{3FrWe} \left( \frac{4\pi Fr}{Re} \right)^{\frac{3}{5}}}, \quad (22)$$

где

$$Eu = \frac{\pi^2 E^2 r_c^4}{4\rho Q^2}, \quad We = \frac{2\pi^2 a r_c^3}{\rho Q^2}, \quad Fr = \frac{Q^2}{2\pi^2 r_c^3 g}, \quad Re = \frac{2\rho Q}{\pi r_c \eta}.$$

критерии Эйлера, Вебера, Фруда и Рейнольдса, соответственно. Следует добавить, что формула для  $F_3$ , заимствованная из работы [22], получена для равновесно заряженной сферы и требует, чтобы время релаксации электрических зарядов в каплях было мало по сравнению с периодом их отрыва от сопла, то есть чтобы  $\frac{\varepsilon}{4\pi\kappa} \ll t_l$ .

Таким образом, в первой теоретической модели, кроме коэффициента поверхностного натяжения, плотности и вязкости жидкости учитывается влияние ее объемной удельной электропроводности и относительной диэлектрической проницаемости.

Во второй модели условия существования стационарной струи капельной вязкой жидкости авторы [45] связывают с нарушением равновесия давлений на поверхности нижнего конца еще не оторвавшейся от сопла заряженной сферической капли. Если, как они считают, в результате непрерывной подпитки капля достигла радиуса  $r'$ , при котором в точке  $z$

перемычки получается, что

$$t_3 = \frac{r_k}{U} = \frac{a r_k r_c \eta}{mg} \quad (20)$$

Далее, полагая, что, если это время равно периоду отрыва капель, то они не успевают разделиться, и устанавливается непрерывная стационарная струя. Составив баланс электрической, гравитационной и поверхностной –

$$F_e = \frac{9}{16} E^2 r_k, \quad F_g = \frac{4}{3} \pi r_k^3 \rho g \quad \text{и} \\ F_s = 2\pi a r_c$$

сил на нижнем срезе сопла, при соблюдении которого наступает отрыв капли, авторы получили в качестве искомого условия перехода капельного течения в стационарную струю следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} F_e + F_g = F_s \\ t_1 = t_2 \end{cases} \quad (21)$$

Проведя подстановку и исключив  $r_k$  удалось получить искомые условия, сохраняющиеся и в отсутствие электрического поля, в безразмерной критериальной форме:

наступает баланс электрического  $P_3$ , гравитационного  $P_2$  и поверхностного  $P_n$  давлений -  $P_3 + P_2 = P_n$ ,

$$Q = \frac{\rho g (r^2 - x^2)^2}{b\eta}, \quad (23)$$

то при дальнейшем росте капли точка  $z$  преобразуется в окружность радиусом  $R = (r^2 - x^2)^{1/2}$ ,

и через каплю с таким отверстием, как через канал высотой  $2r$ , под действием гидростатического давления  $2r\rho g$  потечет стационарный поток жидкости с объемным расходом  $Q$ , где константа  $3 \leq b \leq 8$  учитывает отличие профиля скорости течения от подчиняющегося закону Пуазейля. Это соотношение позволяет, замкнув систему уравнений и баланса сил на нижнем срезе сопла, распространить условия возникновения стационарной струи, полученные Т.К. Бураевым и И.П. Верещагиным [42, 22], на случай с конечным объемным расходом жидкости и таким образом сформулировать следующие искомые условия:

$$\begin{cases} \frac{9v^2 Eu}{\xi We_c} + \frac{\xi^2}{Fr We} = 1 \\ \frac{9\xi^2 Eu}{4 We} + \frac{4\xi^3}{9 Fr We} = 1 \\ \frac{4\pi b Fr}{Re} = (\xi^2 - v^2)^2 \end{cases}, \quad (24)$$

и преобразовать систему уравнений (24) к более простому виду:

$$\frac{9\pi b Eu Fr}{We Re} = 1 - \frac{1}{6} \sqrt{\frac{We}{Eu}}. \quad (25)$$

Границы перехода капельного течения в струйное имеют сложный характер и включают в себя: область существования стационарных струй, область нестационарных струй, область капельного течения.

Авторы подтвердили применимость своих теоретических моделей в экспериментах с глицерином и циклогексанолом различной электропроводности, наблюдая и фотографируя характер их истечения. Используя подобную методику, автору монографии [22] удалось подтвердить существование этих областей в экспериментах с растворами перхлорвинила и полистирола в дихлорэтаноле, вязкость и электропроводность которых соответствует технологическим параметрам получения волокнистых материалов ФП, и тем самым подтвердить применимость описанных теоретических моделей к условиям ЭФВ-процесса.

### 2.3. Электрогидродинамика процесса формирования жидких струй

В работах В.А. Губенского и С.И. Попова [22, 46] исследуется влияние течения стационарной струи на оценку получаемого диаметра капель или жидких нитей. Авторы предположили, что ускорение струи осуществляется электрическими пондеромоторными силами и происходит до тех пор, пока скорость деформации жидкости, равная по абсолютной величине ее продольному градиенту, не достигнет половины скорости релаксации в ней свободных электрических

зарядов, то есть когда

$$\left| \frac{dU}{dx} \right| = \frac{2\pi\kappa}{\varepsilon} \quad (26)$$

Далее, считая, что вся подводимая электрическая энергия тратится на преодоление вязких сил, а напряженность внешнего электрического поля вдоль оси струи убывает пропорционально квадрату расстояния от сопла, и, полагая, что  $(\varepsilon - 1)(\varepsilon + 2) \approx \varepsilon^2$  и  $r_c > r^*$  – конечного радиуса струи, они получили следующее выражение:

$$r^* = \frac{6^{\frac{3}{4}}}{\sqrt{\pi}} \left( \frac{\eta}{\kappa\varepsilon} \right)^{\frac{1}{4}} \sqrt{\frac{Q}{V_c - V^*}} \quad (27)$$

и необходимой при этом напряженности поля на срезе сопла:

$$E_c = 4\pi \sqrt{\frac{6\eta\kappa}{\varepsilon}}, \quad (28)$$

как функций вязкости, электропроводности, относительной диэлектрической проницаемости и объемного расхода распыляемой жидкости. Здесь  $V_c$  и  $V^*$  – электрические потенциалы, соответственно, сопла и объемного электрического заряда облака капель, образующихся при распаде струи.

К сожалению, несмотря на простоту, наглядность, возможность учета влияния основных технологических параметров и свойств рабочей жидкости, кроме коэффициента поверхностного натяжения, вопрос об использовании этих формул для расчетов ЭРЖ и ЭФВ-процессов остался открытым, так как их экспериментальная проверка проводилась по сильно флуктуирующему косвенному параметру – радиусам образовавшихся при распаде струй капель, что не могло служить надежным критерием.

В работе В.Н. Кириченко с соавторами [47] использовался метод квазиодномерного приближения для стационарного уравнения электрогидродинамики в пренебрежении гравитационной силой. В асимптотической области, где  $x \gg r_c$  и можно пренебречь силами вязкости и омической составляющей электрического тока в струе, было получено следующее выражение для усредненной по ее поперечному сечению скорости жидкости:

$$U(x) = \sqrt{\frac{2IEx}{\rho Q} + U(0)^2} + \frac{I^2}{2\pi\rho QU^2(x)} - \frac{\alpha}{\rho} \sqrt{\frac{\pi}{QU(x)}}, \quad (29)$$

где  $I$  – переносимый струей электрический ток,  $U(0) = Q/\pi r_c^2$  – ее начальная скорость и  $E$  – напряженность однородного внешнего электрического поля.

Хотя при выводе этого уравнения были

использованы достаточно аргументированные приближения, его применимость была проверена еще и в экспериментах с циклогексанолом, диметилфталатом и глицерином с использованием методики,

описанной в работе [45].

Хотя в этих экспериментах полимерные растворы не использовались, есть все основания для применения этой формулы и в ЭФВ-процессе, поскольку она вообще не включает вязкость, а у циклогексанола, диметилфталата и глицерина вязкость существенно отличается. В целом можно считать, что формирование струи прядильного раствора вдали от дозирующего сопла осуществляется преимущественно силами взаимодействия зарядов струи с внешним электрическим полем и противодействующими им инерционными. Струя при этом имеет характерный слабо сужающийся контур, а продольный градиент скорости жидкости, то есть скорость ее деформации, как показывают оценки по формуле для обычных в ЭФВ-процессе условий, не превысит  $5 \cdot 10^2$  1/с. Для рассматриваемой задачи электрогидродинамики формирования жидкой струи интерес представляет прилегающая к соплу и промежуточная часть струи. Кириченко с соавторами [48, 45] были экспериментально получены и проанализированы контуры струй циклогексанола и глицерина на всем протяжении струи, начиная от сопла с внешним и внутренним диаметрами 1 и 0.5 мм, соответственно, до асимптотической области включительно. По этим контурам и соответствующим объемным расходам циклогексанола были рассчитаны зависимости продольного градиента ее средней по поперечному сечению скорости и ускорения от расстояния до сопла  $x$ .

В работе [25] изучено формирование волокон из растворов сополимера акрилонитрила с 6% метилакрилата в диметилформамиде. Способностью к волокнообразованию обладали растворы концентрацией от 7.5 до 20%, имеющие вязкость от 1.7 до 21.5 Па·с. При более высоких вязкостях образование волокон происходило нестабильно. Объемный расход раствора составлял от 0.028 до 0.116 см<sup>3</sup>/мин. Напряженность поля в пространстве от капилляра до второго электрода составляла 2000 В/см и колебалась в отдельных опытах от 1000 до 4000 В/см. В работе [25], исходя из закономерностей транспортирования электрической энергии с движущейся струей раствора, сделана попытка расчета диаметра нити в условной зоне перехода ее из проводящего в непроводящее состояние. Полученные численные значения порядка 10-16 мкм можно считать лишь условными. В процессе формирования в электростатическом поле скорость нити и ее диаметр становятся

постоянными уже на расстоянии 100-300 мкм от центра заряженной капли, выходящей из капилляра. Рассчитанная скорость движения струи составляет 275-380 м/с при формировании в поле с градиентом 2000-4000 В/см.

#### 1.2.4. Влияние макромолекулярного фактора на процесс электроформования

Анализ теоретических работ и экспериментальных данных в области электроформования показывает, что на начальной стадии процесса законы образования жидкой струи одинаковы как для ЭФВ-процесса, так и для ЭРЖ-процесса и определяются соотношением поверхностной энергии и электрической энергии. Все особенности ЭФВ-процесса проявляются на стадии формирования жидкой струи. В отличие от ЭРЖ-процесса, в ЭФВ-процессе для получения волокон необходимо сохранить на более длительное время стабильность жидкой струи. Этому способствует вязкость жидкости и электростатический заряд, уменьшающий эффективное поверхностное натяжение, которое в идеальном случае может приближаться к нулю. Для того, чтобы жидкая струя образовывала волокна, должны пройти процессы испарения растворителя и внутри волокна сформироваться ориентированные структуры макромолекул, позволяющие противодействовать высоким деформационным нагрузкам и увеличивающие когезионную прочность получаемого волокна. Поэтому существенную роль играет, так называемый, макромолекулярный фактор (ММФ), который связан с такими характеристиками полимера как: молекулярная масса, молекулярно-массовое распределение, гибкость цепи и т.д. [49].

Для интерпретации этого влияния, обусловленного специфическими реологическими свойствами полимерных растворов, требуется знать, с каким видом деформации приходится иметь дело, и сравнить длительность силового воздействия с временами релаксации этих свойств.

При описании ЭФВ-процесса приходится отказаться от общепринятой для традиционных методов сухого формования волокон модели одноосного растяжения [49]. Здесь нет создающего продольное усилие приемного ролика. Кроме того, как следует из электрогидродинамической модели [22], определяющими деформацию заряженной струи являются не продольные силы внешнего электрического поля, а поперечные силы отталкивания ее собственных зарядов. И, наконец, первичная струя прядильного раствора имеет хорошо заметный сжи-

мающийся продольный профиль, а следовательно, в ней существует радиальная составляющая скорости, ее продольный градиент, а, соответственно, и радиальный градиент продольной скорости. Все это свидетельствует в пользу сдвигового механизма деформации первичной струи и возможности трактовки с этих позиций влияния ММФ на ее формирование.

В связи с этим сравним времена деформации полимерных растворов в ЭФВ-процессе с временами релаксации их реологических свойств. Времена деформации могут быть получены путем расчетов на основе электрогидродинамической модели [22], а их обратные значения – как продольные градиенты скорости первичной струи. Характерная длительность силового воздействия на раствор не превышает  $10^{-3}$  с. Подобные результаты, как обратные значения продольных градиентов скорости струй, получены в экспериментах с различными вязкими мономерными жидкостями и полимерными растворами. Времена релаксации определялись по экспериментальным кривым течения различных полимерных растворов, применяемых в технологии электроформования материалов ФП. Как правило, для этих растворов аномалия вязкости начинается при напряжениях сдвига больше  $10^4$  дин/см<sup>2</sup>, что соответствует временам релаксации меньше, чем  $5 \cdot 10^{-4}$  с. Полученные результаты показали, что, хотя в ЭФВ-процессе используются разбавленные полимерные растворы, времена релаксации их реологических свойств сравнимы с длительностью формирующей первичную струю импульса электрической пондеромоторной силы. Это приводит к запаздыванию течения в ней и активизирует две другие компоненты ММФ – упругость и высокоэластичность.

Строгая количественная оценка роли ММФ здесь невозможна из-за отсутствия решений двумерных уравнений электрогидродинамики струйного течения вязкоупругой жидкости. Возможны лишь качественные оценки на основе квазиодномерной модели, в которой влияние ММФ выражается через обычно используемую в теории формования волокон так называемую продольную вязкость, представляющую собой размерный аналог сдвиговой –

$$\eta_l = \frac{\sigma}{dU_x/dx}, \quad (30)$$

где  $\sigma$  – напряжение в поперечном сечении струи, а  $dU_x/dx$  – продольный градиент ее осредненной по этому сечению скорости, то

есть скорость ее деформации. В отличие от сдвиговой вязкости, которая, как правило, убывает с ростом напряжения и скорости деформации, продольная, напротив, растет. Например, для максвелловской вязкоупругой жидкости с временем релаксации  $\theta$  [22]

$$\eta_l = \frac{3\eta_0}{\left(1 + \theta \frac{dU_x}{dx}\right) \left(1 - 2\theta \frac{dU_x}{dx}\right)} \quad (31)$$

и растет со скоростью деформации, становясь бесконечной при  $dU_x/dx = 1/2\theta$ , что должно приводить к обрыву струи. Это и наблюдается для мономолекулярных жидкостей, например, в ЭРЖ-процессе, или для сильно разбавленных растворов жесткоцепных полимеров в ЭФВ-процессе. Для гибкоцепных полимеров даже в сильно разбавленных растворах, полученные экспериментально функции  $\eta_l(dU_x/dx)$  в области  $1/\theta \approx dU_x/dx$ , проходят через максимум и затем спадают к постоянному уровню, характерному для установившегося течения. Это связано с переходом полимерного раствора в высокоэластическое состояние, при котором течение в нем, хотя и заметно подавляется, но одновременно нарастает его способность к большим обратимым деформациям. Эти деформации понижают пик напряжения и предотвращают обрыв струи. Полученные экспериментально значения максимальных продольных градиентов ее средней скорости, оказались для полимерных растворов в 1.5 – 10 раз меньше, чем вычисленные на основе электрогидродинамической модели, без учета ММФ, в то время как для мономерных жидкостей эти градиенты практически не отличаются.

При выборе исходных систем полимер-растворитель для ЭФВ-процесса необходимо иметь в виду, что требования к их высокоэластичности и когезионной прочности остаются здесь всегда достаточно жесткими. При концентрации полимера не более 20% по массе и начальной вязкости меньше 10 Па·с когезионная прочность растворов должна быть не менее  $5 \cdot 10^4$  дин/см<sup>2</sup>, а модуль высокоэластичности при скорости деформации более  $10^3$  с<sup>-1</sup> не должен превышать  $10^3$ – $10^4$  дин/см<sup>2</sup>. Очевидно, что далеко не все системы полимер-растворитель, из которых в принципе могут быть получены подходящие по тем или иным функциональным и эксплуатационным параметрам волокнистые материалы, удовлетворяют этим требованиям ЭФВ-процесса, и при их выборе роль ММФ может оказаться не только существенной, но и решающей.

Из вышеизложенного становится понятным, что в качестве эффективного регулятора, повышающего когезионную стабильность прядильного раствора, выступает высокомолекулярная добавка. При этом переход от текучего к высокоэластичному состоянию происходит у разных по массе и природе макромолекул не одновременно, а растягивается на более широкий интервал скоростей деформации, оставляя низкомолекулярную компоненту в текучем состоянии и замедляя потерю раствором текучести.

Одной из привлекательных особенностей ЭФВ-процесса [49] является очень высокая скорость волокнообразования, определяемая как суммарная длина волокон диаметром  $d$ , образуемых в единицу времени на осадительном электроде при суммарном объемном расходе  $Q$  прядильного раствора с объемной долей полимера  $\omega$  –

$$U_B = \frac{4\omega Q}{\pi d^2} \quad (32)$$

и достигающая зачастую сверх- и даже гиперзвуковых значений. Однако расчетные оценки на основе электрогидродинамической модели [22] показывают, что единичная струя прядильного раствора не может в результате только ускорения электрической пондеромоторной силой достигнуть столь высоких скоростей. Более того, оказывается, что при таких скоростях кинетическая энергия струи превышает реально подводимую к ЭФВ-процессу. Выходом из этой парадоксальной ситуации является концепция формирования жидких нитей в два этапа – сначала путем ускорения первичной материнской струи, а затем ее попарного многократного расщепления вдоль оси на дочерние.

Концепция двухстадийности формирования жидких нитей не только устраняет парадокс избытка их кинетической энергии над подводимой, но и позволяет прогнозировать границы спектров диаметров волокон, как результат конкуренции идущих одновременно процессов расщепления и отверждения жидких струй. Если растворитель низколетучий и лимитирует скорость отверждения, то расщепление идет до конца, пока капиллярные силы на поверхности нити не скомпенсируют электрические, и образуются монодисперсные волокна диаметром:

$$d_p = 2\sqrt{\omega} \sqrt[3]{\frac{2\sigma_0 Q^2}{\pi I^2}} \quad (34)$$

Если растворитель легколетучий и первичная струя не успевает расщепиться, то

также образуются монодисперсные волокна, но диаметром:

$$D_p = 2\sqrt{\frac{\omega}{\pi}} \sqrt[4]{\frac{\rho Q^3}{2KIV}} \quad (35)$$

Здесь  $\sigma_0$  – коэффициент поверхностного натяжения,  $\rho$  – плотность прядильного раствора,  $I$  – электрический ток струи,  $V$  – электрический потенциал сопла и  $K$  – КПД ЭФВ-процесса. Если же скорости расщепления и отверждения струй соизмеримы, то образуются полидисперсные волокна диаметром  $d_p \leq d \leq D_p$ . Этот результат был подтвержден экспериментально [49].

Д. Ренекер и А. Ярин [50, 51] предлагают другую физическую концепцию процесса электроформования жидких полимерных струй, основанную на их растяжении в расширяющихся петлях нестабильного изгиба за счет расталкивания одноименных зарядов на соседних участках струи. Теоретические расчеты коэффициента вытяжки конечного волокна экспериментально проверялись при электроформовании 6% водного раствора высокомолекулярного полиэтиленоксида.

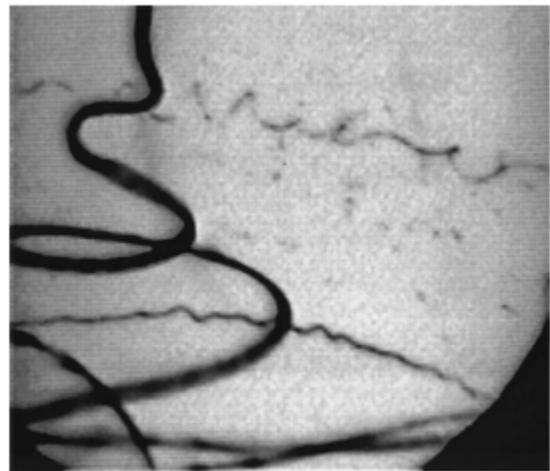


Рис. 7. Изображение конца прямолинейного участка струи. Время экспонирования 0.25 мс.

Для струи с первоначальным диаметром 100 мкм коэффициент вытяжки с учетом испарения для данного эксперимента составил 60 000. Визуально, при сильном увеличении, наблюдалось одновременное вытягивание сегментов струи во многие расширяющиеся петли (рис. 7).

Если бы струю удалось вытянуть в прямую линию, то скорость на конце нановолокна была бы около 60 000 м/с, т.е. в 176 раз выше величины скорости распространения звука в воздушной среде, что является невозможным. Поэтому авторы и объясняют это явление одновременным

вытягиванием струи во многих местах из-за расширения диаметров многих петель в течение одного промежутка времени.

Полученные результаты вычислений, при моделировании неустойчивости изгиба струи позволяют сделать вывод, что в петлях неустойчивого изгиба значение коэффициента

вытягивания очень велико. Первоначальное расстояние между шарами, использовавшееся в вычислениях, было  $h/50000$ , в то время как в конце эксперимента, например на рис. 8, в исследуемой петле это расстояние уже было  $1.97h$ .

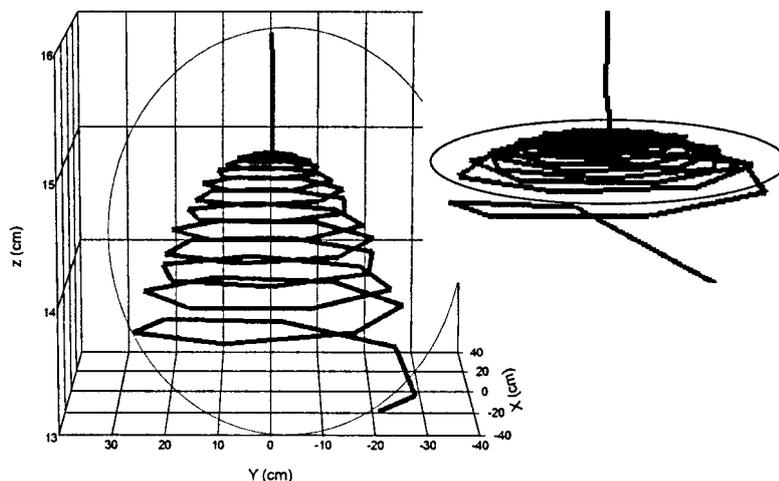


Рис. 8. Развитие возмущений при неустойчивости изгиба.

Принимая концентрацию раствора полимера 6%, конечный поперечный радиус сухого волокна  $a_f$ , когда растворитель уже выпарился, определяется как:

$$\pi a_f^2 \cdot 1.97h = \pi a_0^2 \frac{h}{50000} \cdot 0.06 \quad (36)$$

Получаем  $a_f = 0.78 \cdot 10^{-3} a_0$ . Для  $a_0 = 150$  мкм, получаем  $a_f = 0.117$  мкм. Эта величина, вычисленная по формуле, совпадает с экспериментальным значением.

Экспериментальные данные по электроформованию показывают, что в зависимости от вида системы полимер-растворитель существует разные механизмы образования полимерных волокон. В одних случаях наблюдались процессы расщепления жидких полимерных струй; в других растяжение жидких полимерных струй уже в

нестационарных петлях; выброс струй в областях изгиба струй или с поверхности первоначальной капли. При этом эффективная скорость волокнообразования могла меняться на четыре порядка (от 10 до 60 000 м/с).

Таким образом, в настоящее время существуют несколько теорий влияния макромолекулярного фактора на процесс электроформования (расщепления и растяжения), которые друг друга взаимодополняют. Это объясняется тем, что прядильные системы для процесса электроформования различаются своей природой (гибкостью полимерной цепи, молекулярными характеристиками, кристаллизруемостью полимера, качеством технологического раствора, а следовательно, и реологическими свойствами).

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Перепелкин, К. Е. Физико-химические основы процессов формования химических волокон / К. Е. Перепелкин. – М. : Химия, 1978. – 320 с.
2. Папков, С. П. Полимерные волокнистые материалы / С. П. Папков. – М. : Химия, 1986. – 372 с.
3. Коженков, В. И. Исследования в области электрогидродинамического распыления жидкости : дисс... канд. хим. наук : 02.00.04 / Коженков Вячеслав Иванович. – М., 1975. – 122 с.
4. Zeleny, J. The Electrical Discharge from Liquid Points, and a Hydrostatic Method of Measuring the Electric Intensity at Their Surfaces / John Zeleny // Physical Review. – 1914. – Vol. 3. – P. 69–91.
5. Пат. 705691 США, МКИ<sup>1</sup> D04H 1/56. Method of dispersing fluids / William James Morton. – № 5905 ; заявлено 20.02.1900 ; опубл. 29.06.1902.

6. Пат. 692631 США, МКИ<sup>1</sup> D04H 1/56. Apparatus for electrically dispersing fluids / John F. Cooley. – № 19625 ; заявлено 06.10.1899 ; опубл. 04.02.1902.
7. Пат. 745276 США, МКИ<sup>1</sup> D04H 1/56. Electrical method of dispersing fluids / John F. Cooley. – № 732798 ; заявлено 06.10.1999 ; опубл. 24.11.1903.
8. Пат. 1699615 США, МКИ<sup>1</sup> D04H 1/56. Process for manufacturing artificial silk and other filaments by applying electric current / Kiyohiko Hagiwaba. – № 175438 ; заявлено 14.03.27 ; опубл. 03.08.27.
9. Пат. 2048651 США, МКИ<sup>1</sup> D04H 1/56. Method of and apparatus for producing fibrous or filamentary material / Charles L. Norton. – № 677277 ; заявлено 23.06.33 ; опубл. 21.07.36.
10. Пат. 2185417 США, МКИ<sup>1</sup> D04H 1/56. Method of and apparatus for forming fibrous material / Charles L. Norton. – № 150308 ; заявлено 25.06.37 ; опубл. 02.01.40.
11. Пат. 2293165 США, МКИ<sup>1</sup> D04H 1/56. Method and apparatus for forming fibrous material / Charles L. Norton. – № 304082 ; заявлено 13.11.39 ; опубл. 18.08.42.
12. Пат. 2077373 США, МКИ<sup>1</sup> D04H 1/56. Production of artificial fibers / Anton Formhals. – № 96226 ; заявлено 15.08.36 ; опубл. 13.04.37.
13. Пат. 2109333 США, МКИ<sup>1</sup> D04H 1/56. Artificial fiber construction / Anton Formhals. – № 96225 ; заявлено 15.08.36 ; опубл. 22.02.38.
14. Пат. 2116942 США, МКИ<sup>1</sup> D04H 1/56. Method and apparatus for the production of fibers / Anton Formhals. – № 88429 ; заявлено 01.07.36 ; опубл. 10.05.38.
15. Пат. 2123992 США, МКИ<sup>1</sup> D04H 1/56. Method and apparatus for the production of fibers / Anton Formhals. – № 88431 ; заявлено 01.07.36 ; опубл. 19.07.38.
16. Пат. 2158415 США, МКИ<sup>1</sup> D04H 1/56. Method of producing artificial fibers / Anton Formhals. – № 156168 ; заявлено 28.07.37 ; опубл. 16.05.39.
17. Пат. 2158416 США, МКИ<sup>1</sup> D04H 1/56. Method and apparatus for the production of artificial fibers / Anton Formhals. – № 156169 ; заявлено 28.07.37 ; опубл. 16.05.39.
18. Пат. 2160962 США, МКИ<sup>1</sup> D04H 1/56. Method and apparatus for spinning / Anton Formhals. – № 88430 ; заявлено 01.07.36 ; опубл. 06.06.39.
19. Пат. 2187306 США, МКИ<sup>1</sup> D04H 1/56. Artificial thread and method of producing same / Anton Formhals. – № 156167 ; заявлено 28.07.37 ; опубл. 06.01.40.
20. Пат. 2323025 США, МКИ<sup>1</sup> D04H 1/56. Production of artificial fibers from fiber forming liquids / Anton Formhals. – № 323036 ; заявлено 08.03.40 ; опубл. 29.06.43.
21. Пат. 2349950 США, МКИ<sup>1</sup> D04H 1/56. Method and apparatus for spinning / Anton Formhals. – № 225207 ; заявлено 16.08.38 ; опубл. 30.05.44.
22. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс) / Под ред. В. Н. Кириченко. – М. : Нефть и газ, 1997. – 298 с.
23. Высокоэффективная очистка газов от аэрозолей фильтрами Петрянова / П. И. Басманов [и др.] – М. : Наука, 2003. – 271 с. – ISBN 5-02-002838.
24. Filatov, Yu. Electrospinning of micro- and nanofibers: fundamentals and applications in separation and filtration processes / Yu. Filatov, A. Budyka, V. Kirichenko – NY. : Begell House Inc publ., 2007. – 404 p. – ISBN-13: 978-1-56700-241-6.
25. Baumgarten, P. K. Electrostatic spinning of acrylic microfibers / P. K. Baumgarten // Journal of Colloid and Interface Science. – 1971. – Vol. 36. – № 1. – P. 71–79.
26. Division of bioengineering [Электронный ресурс] / Режим доступа : <http://www.bioeng.nus.edu.sg>, свободный. – Загл. с экрана.
27. Ramakrishna, S. An Introduction to Electrospinning and Nanofibers / Seeram Ramakrishna, Kazutoshi Fujihara, Wee-Eong Teo. – NY. : World Scientific Publishing Company, 2005. – 396 p. – ISBN-13: 978-9812564153.
28. Brown, P. Nanofibers and Nanotechnology in Textiles / P. Brown, K. Stevens. – NY. : Taylor&Francis, 2007. – 352 p. – ISBN-13: 9781420044492.
29. Всемирная организация интеллектуальной собственности [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.wipo.int/portal/index.html.ru>, свободный. – Загл. с экрана.
30. Donaldson [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.donaldson.com>, свободный. – Загл. с экрана.
31. Finetex Technology [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.finetextech.com>, свободный. – Загл. с экрана.
32. eSpin Technologies [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.espintech.com>, свободный. – Загл. с экрана.

33. Elmarco [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.elmarco.cz>, свободный. – Загл. с экрана.
34. KES Kato Co [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.keskato.co.jp>, свободный. – Загл. с экрана.
35. Future Science [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.fuence.co.jp>, свободный. – Загл. с экрана.
36. NanoNC [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.nanonc.co.kr>, свободный. – Загл. с экрана.
37. Mehanics Electronics Computer Corporation [Электронный ресурс] / Режим доступа: <http://www.mecc.co.jp>, свободный. – Загл. с экрана.
38. Дружинин, Э. А. Производство и свойства фильтрующих материалов Петрянова из ультратонких полимерных волокон / Э. А. Дружинин. – М. : ИздАТ, 2007. – 280 с. – ISBN 5-86656-196-4.
39. Стретт, Дж. В. (лорд Рэлей) Теория звука / Джон Уильям Стретт Рэлей. – М. : Гостехиздат, 1955. – 475 с.
40. Wilson, C. T. R. The bursting of soap bubbles in a uniform electric field. / C. T. R. Wilson, G. I. Taylor // Proc. Camb. Phil. Soc. – 1925. – Vol. 22. – P. 728.
41. Kleber, W. Der Mechanismus der elektrostatischen Lackzer stiiubung / W. Kleber // Plaste and Kautschuk. – 1963. – Vol. 7. – P. 441.
42. Бураев, Т. К. Влияние электропроводности жидкости на дисперсность капель при электростатическом распылении / Т. К. Бураев, И. П. Верещагин // Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт. – 1971. – № 5. – С. 70–79.
43. Basset, A. B. Waves and jets in a viscous liquid / A. B. Basset // American Journal of Mathematics. – 1894. – Vol. 16, № 1. – P. 93–110.
44. Левич, В. Л. Физико-химическая гидродинамика / В. Л. Левич. – М. : Физматгиз, 1959. – 700 с.
45. Кириченко, В. Н. Форма свободной стационарной струи в сильном однородном электрическом поле / В. Н. Кириченко, Н. Н. Супрун, И. В. Петрянов-Соколов // Докл. АН СССР. – 1987. – Т. 295, № 2. – С. 308–311.
46. Губенский, В. А. Исследование дисперсности частиц при электростатическом распылении лакокрасочных материалов / В. А. Губенский, С. И. Попов // Лакокрасочные материалы и их применение. – 1967. – № 1. – С. 27–30.
47. Кириченко, В. Н. Асимптотический радиус слабопроводящей жидкой струи в электрическом поле / Н. Н. Супрун, А. А. Шутов, И. В. Петрянов // Докл. АН СССР. – 1986. – Т. 289, № 4. – С. 817–820.
48. Кириченко, В. Н. Форма свободной жидкой стационарной струи в сильном однородном электрическом поле / Н. Н. Супрун, И. В. Петрянов // Докл. АН СССР. – 1987. – Т. 295, № 3. – С. 553–555.
49. Зябицкий, А. Теоретические основы формирования волокон / А. Зябицкий. – М. : Химия, 1979. – 504 с .
50. Reneker, D. H. Bending instability of electrically charged liquid jets of polymer solutions in electrospinning / D. H. Reneker, A. L. Yarin, S. Koombhongse // Journal of applied physics. – 2000. – Vol. 87, № 9. – P. 4531–4547.
51. Yarin, A. L. Bending instability in electrospinning of nanofibers / A. L. Yarin, S. Koombhongse and D. H. Reneker // Journal of applied physics. – 2001. – Vol. 89, № 5. – P. 3018–3026.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛАСТИЧНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ, ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СДВИГОВОГО ИЗМЕЛЬЧЕНИЯ

*И.Б. Кравченко, аспирант, А.Е. Корнев, профессор, Ю.А. Наумова, доцент,  
\*В.Г. Никольский, зав. лабораторией, \*И.А. Красоткина, старший научный сотрудник  
кафедра Химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф.Кошелева  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*\* Институт химической физики им.Н.Н. Семенова РАН  
e-mail: naumova\_yulia@mail.ru*

**В** работе рассмотрены вопросы, связанные с изучением основных физико-химических и технических свойств продукта вторичной переработки резины, получаемого методом высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ), на основе отработанных шин и резинотехнических изделий.

**Ключевые слова:** утилизация, отходы, диспергатор, измельчение, эластомеры, шины, резинотехнические изделия, наполнитель.

В настоящее время существует достаточно много различных способов утилизации вулканизированных резиновых изделий, в том числе шин: измельчение в крошку, сжигание, глубокое окисление (пиролиз) и др [1, 2].

С развитием техники механического измельчения и совершенствованием знаний о структуре и свойствах совмещенных систем эластомеров актуальным направлением переработки отработанных автопокрышек и других резинотехнических отходов является получение из них продуктов вторичной переработки по методу высокотемпературного сдвигового измельчения (ВСИ) [3].

Полученные согласно методу ВСИ измельченные эластомерные материалы уже хорошо зарекомендовали себя при производстве полимерных кровельных материалов и в дорожном строительстве. Однако систематических научно-исследовательских работ в области применения продуктов переработки отходов изделий резиновой промышленности методом высокотемпературного измельчения в эластомерных композициях и изделиях в качестве наполнителей не проводилось.

Целью данной работы являлось изучение основных физико-химических и технических свойств эластичных наполнителей (ЭН), получаемых по методу ВСИ из отработанных шин, для последующего определения возможных областей их применения в резиновой промышленности.

Продукт вторичной переработки резины по методу ВСИ относится к классу дисперсных материалов, в связи с чем, на начальном этапе работы важной задачей являлось изучение его морфологических свойств, таких как размер и форма частиц, установление распределения частиц по размеру.

На рис. 1 приведены фотографии эластичного наполнителя, снятые при просмотре в бинокулярном оптическом микроскопе МБС-10. Проба приготовлена способом посыпания резинового порошка на предметное стекло. Размер шкалы – 1000 мкм.

Обращает внимание разнообразие форм и размеров агрегатов наполнителя, однако в целом можно сказать, что они представлены силуэтами неправильной (зачастую удлинённой) формы.

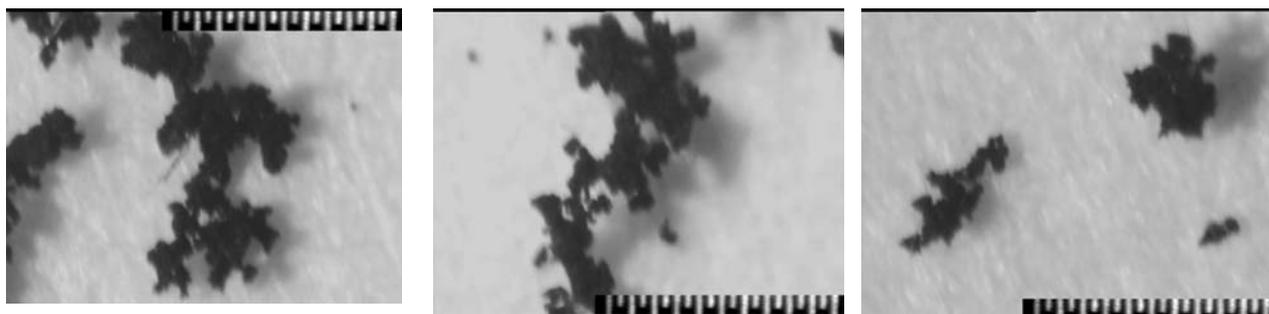


Рис. 1. Определение размера и формы частиц эластичного наполнителя.

Путем фракционирования продукта Вторичной переработки резины по методу ВСИ было установлено, что данный материал сформирован частицами, размер которых варьируется в интервале 0.1 мм до 2.5 мм. Условия проведения процесса высокотемпературного сдвигового измельчения не позволяют получать продукт однородный по размерам частиц, и он представляет собой смесь продуктов различной дисперсности.

Было установлено, что полидисперсность

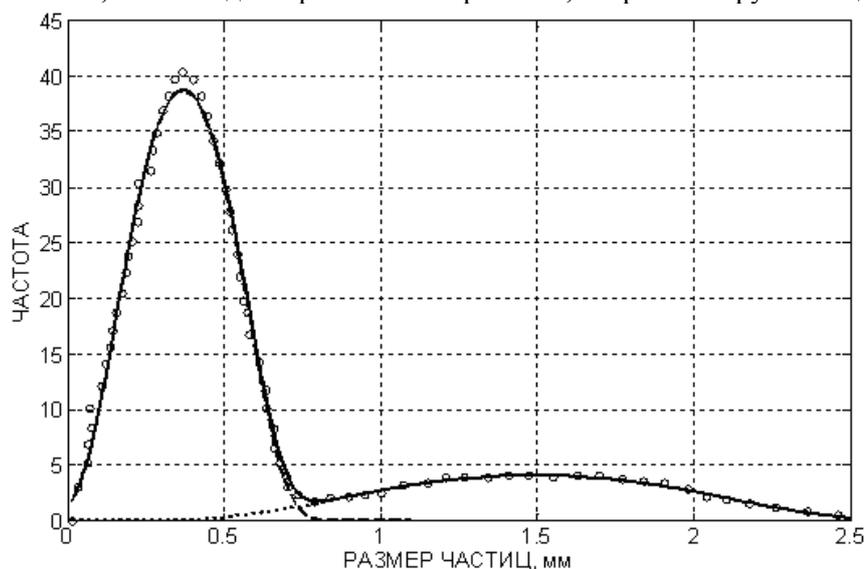


Рис 2. Распределения частиц продукта вторичной переработки резины по размеру.

Учитывая бимодальный характер кривой (рис. 2), среди множества моделей для описания каждой фракции была выбрана такая функция (1), параметры которой могут физико-химически интерпретироваться:

$$y = a \operatorname{erfc} \left[ \left( \frac{x-b}{c} \right)^2 \right] \quad (1)$$

где  $\operatorname{erfc}(x) = \frac{\sqrt{\pi}}{2} (1 - \Phi(x))$ ,  $\Phi(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$  –

интеграл ошибок [4].

Следует отметить, что параметр предложенной модели  $a$  отвечает амплитуде функции,  $b$  – ординате максимума (моде). Значения параметров уравнения и критерия Фишера, характеризующего адекватность модели, для первой и второй фракций представлены в табл. 1.

Далее путем суммирования уравнений, отвечающих функции распределения частиц эластичного наполнителя по размерам для первой и второй фракций, получали суммарную кривую распределения (рис. 2).

В данной работе при изучении морфологических свойств продукта вторичной переработки резины по методу ВСИ было реализовано два подхода к анализу и

эластичного наполнителя характеризуется бимодальным распределением частиц по размерам (рис. 2): первый максимум на кривой распределения отвечает наполнителю с размером частиц около 350-370 мкм, второй максимум – 1400-1500 мкм (рис. 2). Соотношение между фракциями, вид кривой зависят от исходного сырья, параметров проведения процесса высокотемпературного сдвигового измельчения (температурные режимы, скорость загрузки и т.д.).

изучению его свойств.

Табл.1. Значения параметров функции распределения частиц.

параметры	значения	
	первая фракция	вторая фракция
$a$	38.6178	4.0915
$b$	0.3678	1.4900
$c$	0.2993	0.8926
Критерий Фишера	3412	625

Согласно *первому* представлению на кривой распределения частиц наполнителя, получаемого на роторном диспергаторе, следует выделить два типа продуктов, получаемых в процессе ВСИ:

– с размером частиц от 0.1 до 0.8 мм, который составляет восемьдесят-девяносто процентов и формирует объем «активного» наполнителя, в его отношении предложено использовать термин – активный тонкодисперсный эластичный наполнитель (ТДЭН);

– с размером частиц более 0.8 мм, который составляет десять-двадцать процентов и может представлять интерес для производства резиновых изделий неотвественного назначения. По методу ВСИ частицы с данным размером, возможно, повторно возвращать в процесс для

их доизмельчения (рис. 3).

В соответствии со вторым представлением для ТДЭН было принято, что термин

резиновый порошок отвечает наполнителю с размером частиц  $\leq 0.5$  мм, а термин резиновая крошка – с размером частиц  $> 0.5$  мм.

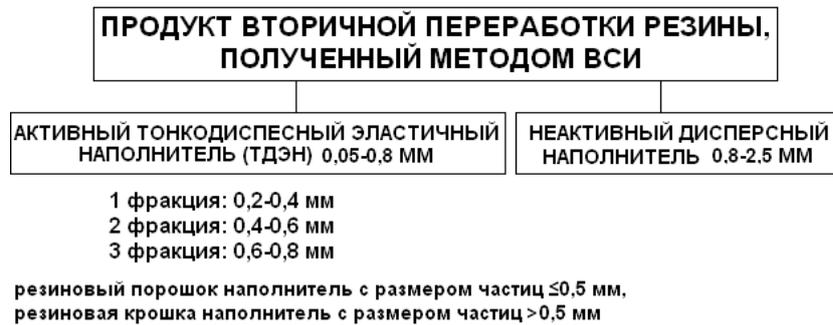


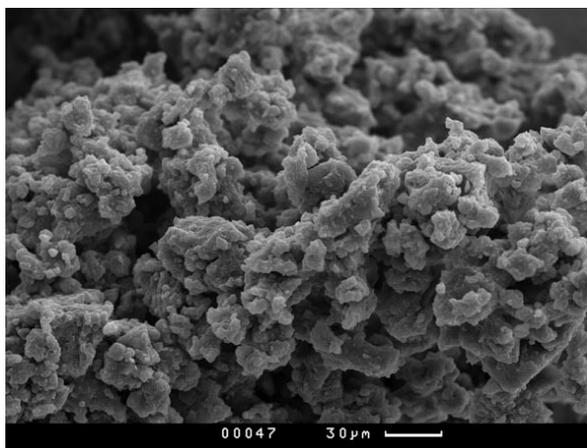
Рис. 3. Схема распределения частиц по размерам.

Возвращаясь к рис. 2 и рис. 3, следует обратить внимание, что введение понятия «активный» тонкодисперсный эластичный наполнитель основано на теоретических представлениях, разделяющих наполнители на активные и неактивные с позиции их влияния на свойства эластомерных материалов [1] и обусловлено различием размеров частиц, морфологией их поверхности (рис. 4) и наличием на поверхности частиц функциональных групп.

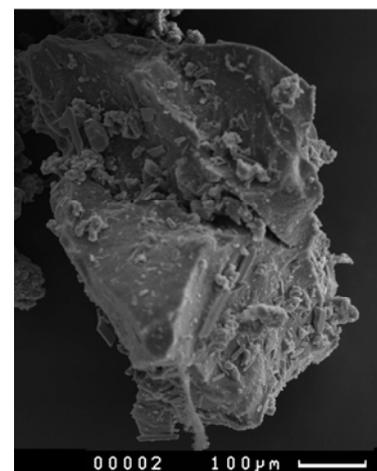
Были получены с привлечением метода сканирующей электронной микроскопии микрофотографии частиц измельченного

эластомерного материала, формирующих тонкодисперсный эластичный наполнитель и фракцию с размером частиц более 0.8 мм, которые представлены на рис. 4.

Сопоставительный анализ фотографий демонстрирует принципиальное различие структуры поверхностных слоев частиц, сформированных первой и второй фракциями эластичного наполнителя. Выявлено, что для частиц ТДЭН характерна сложная организация поверхности, в то время как для частиц, размер которых превышает 0.8 мм, она представлена заостренными и гладкими гранями.



тонкодисперсный эластичный наполнитель – размер частиц  $\leq 0.8$  мм



вторая фракция – размер частиц  $> 0.8$  мм

Рис. 4. Исследование морфологии поверхности частиц эластичного наполнителя, полученного методом ВСИ.

Анализ топологии образцов частиц ТДЭН, полученных на различных стадиях процесса ВСИ, выявил, что образование развитой поверхности частиц наполнителя обусловлено наличием связанных между собой микроблоков размером 5-30 мкм, формирующих ячеистую структуру (рис. 4).

Предполагается, что появление такого

рельефа поверхности частиц при определенных параметрах процесса высокотемпературного измельчения эластомерного материала может быть обусловлено протеканием нескольких конкурирующих процессов – неоднородного разрушения межмолекулярных сульфидных связей различной природы преимущественно на поверхности частиц эластомерного

материала, вследствие которого формируется смесь промежуточных продуктов, представляющая собой исходные частицы резин, но меньшего размера, и образующиеся новые очень мелкие блоки размером 5-20 мкм; эти мелкие блоки за счет насыщенности поверхности компонентов смеси реакционно-способными центрами сразу же связываются друг с другом и с полимерной матрицей в результате протекания химических реакций с образования новых химических связей.

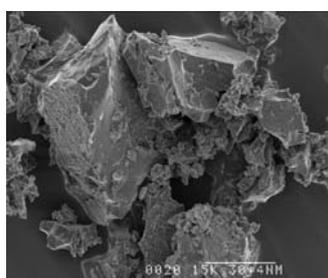
На основании вышеизложенного предложена следующая модель частицы тонкодисперсного эластичного наполнителя, полученного методом ВСИ. Это агрегат, внутренняя область которого – эластомерный

материал, не претерпевший при переработке значительных структурных преобразований, а внешняя поверхность за счет наличия микроблоков различной формы и размеров характеризуется сложной, разветвленной организацией рельефа.

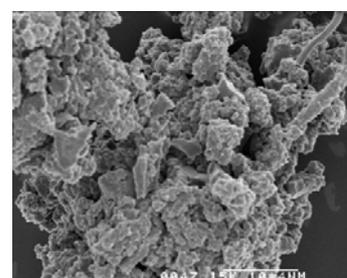
Таким образом, проведенные исследования показали, что ТДЭН, получаемый в роторных диспергаторах в режиме высокотемпературного сдвигового измельчения, представляет собой особый тип объектов, существенно отличающийся от традиционно применяемых в отечественной промышленности резиновых крошки и порошков, полученных криогенным способом или при положительных температурах (рис. 5).



криогенное измельчение



каскадный метод



метод ВСИ

Рис. 5. Микрофотографии частиц продуктов вторичной переработки резины, полученных различными способами измельчения.

Для количественной оценки развитости поверхности частиц ТДЭН в представленной работе определяли показатель удельной площади поверхности частиц двумя способами – по методу Брунауэра, Эммета и Теллера (БЭТ) и посредством адсорбции поверхностно-активного вещества (ПАВ).

Согласно полученным результатам удельная поверхность тонкодисперсного наполнителя полученная методом низкотемпературной адсорбции азота для фракции 0.4-0.6 мм составила  $0.35 \text{ м}^2/\text{г}$ , для фракции 0.2-0.4 мм –  $0.57 \text{ м}^2/\text{г}$ . Таким образом, полученные результаты демонстрируют, что в пределах фракции тонкодисперсного эластичного наполнителя, величина площади поверхности частицы зависит от размера частиц исследованного эластичного наполнителя и варьируется в интервале от 0.30 до  $0.60 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Измерение площади поверхности частиц ТДЭН по адсорбции ПАВ, где в качестве поверхностно-активного вещества использовался *n*-бутанол, дополнительно проводили для определения удельной поверхности наполнителя, за исключением поверхности тех микропор, размеры которых слишком малы для того, чтобы в них проникали молекулы *n*-бутанола. Таким образом, была

сделана попытка определения внешней удельной поверхности, доступной для взаимодействия с ней макромолекул каучука и компонентов резиновых смесей. В качестве объекта исследования рассматривали ТДЭН с размером частиц 0.4-0.6 мм и наполнитель той же фракции, но предварительно выдержанный в дистиллированной воде в течение 72 час. В соответствии с расчетами [5] удельная адсорбционная поверхность тонкодисперсного наполнителя полученная по адсорбции *n*-бутанола для указанной фракции составила  $0.28 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Как было установлено в работе, ТДЭН отличает сложный рельеф поверхности частиц порошка, формирование которого связано с протеканием комплекса физико-химических процессов, таких как деструкция, девулканизация. Это определяет наличие на поверхности наполнителя активных с позиции их реакционной способности центров [3, 6, 7]. Изучение «активности» частиц ТДЭН проводилось в контексте способности его к осуществлению процесса вулканизации и влияния содержания наполнителя на вулканизационные характеристики резиновых смесей на основе различных каучуков. Анализ кинетических кривых для образцов материала только на основе эластичного наполнителя и



резиновых смесей на основе рассмотренных каучуков.

В работе проведен сопоставительный анализ продуктов переработки отработанных легковых шин с размером частиц до 0.5 мм, полученных методом высокотемпературного сдвигового измельчения и одним из самых распространенных способов измельчения – каскадным методом (Чехов «ЧРЗ»). Был определен комплекс свойств данных резиновых порошков.

Согласно полученным результатам при близких значениях ряда технических показателей (табл. 3) имеет место существенное отличие значений удельной поверхности частиц: так для резинового порошка,

полученного методом ВСИ, данный показатель значительно выше, чем для порошка, выпускаемого на заводе «ЧРЗ» каскадным методом измельчения.

Таким образом, согласно полученным результатам выявлены два важных отличия тонкодисперсного эластичного наполнителя получаемого по методу ВСИ от представленных на современном рынке традиционных продуктов вторичной переработки резины, а именно: более развитая поверхность частиц этого наполнителя и способность его вулканизоваться, что позволяет рассматривать ТДЭН как самостоятельный класс эластичных наполнителей, получаемых измельчением отработанных шин и РТИ.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Корнев, А.Е. Технология эластомерных материалов. / А.Е. Корнев, А.М. Буканов, О.Н. Швердяев. – М: Издательство «Эксим», 2000. – 288 с.
2. Корнев, А.Е. Резины, содержащие тонкодисперсные эластичные наполнители / А.Е. Корнев [и др.] // Вестник МИТХТ. – 2006. – № 5. – С. 63-67.
3. Современные технологии переработки изношенных автопокрышек и других резинотехнических отходов. / В.Г. Никольский [и др.] // Вторичные ресурсы. – 2002. – № 1. – С. 48-51.
4. Янке, Е. Специальные функции (Формулы, графики, таблицы). / Е. Янке, Ф.Эмде, Ф.Леш. – М.: Наука, 1968. – 344 с.
5. Е. Ф. Буканова, Г. А. Григорьев, О. А. Дулина. Практикум по коллоидной химии «Поверхностные явления и адсорбция». М.: ИПЦ МГАТХТ, 1999 г. 67 с.
6. Maridass, B. and Gupta, B.R. Recycling of waste tire rubber powder: devulcanization in a counter-rotating twin screw extruder // Kautschuk Gummi Kunstst. – 2003. – V. 56, № 5. – S. 232-241.
7. Двойнос, Я.Г. Новое оборудование для переработки изношенных шин. / Я.Г. Двойнос [и др.] // Экотехнологии и ресурсосбережение. – 1999. – № 2. – С. 73-75.
8. Корнев, А.Е. Влияние фракционного состава эластичного наполнителя, полученного методом ВСИ, на свойства резиновых эластомерных материалов. / А.Е. Корнев [и др.] // Вестник МИТХТ. – 2007. – № 5. – С. 63-67.

## ОПТИМИЗАЦИЯ ФАЗОВОЙ МОРФОЛОГИИ ДЛЯ ПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

*А.Н. Матвиенко, аспирант, Ю.П. Мирошников профессор*

*кафедра Химии и физики полимеров и полимерных материалов им. Б.А. Догадкина  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

e-mail: [a.matvienko@gmail.ru](mailto:a.matvienko@gmail.ru)

**И**сследована морфология тройной полимерной системы ПВБ/ПП/ПС для получения пористых материалов различного назначения. Определены дозировки, обеспечивающие максимальную степень дисперсности и непрерывность фазы ПВБ в матрице ПП.

**Ключевые слова:** фазовая морфология тройных полимерных систем, пористые материалы, селективное растворение, регулирование размера пор

### Введение

В последние десятилетия существенно вырос интерес к мембранным и пористым материалам на основе смесей полимеров. Одним из важных направлений в этой области является изучение процессов формирования морфологии в бинарных и многокомпонентных полимерных системах с целью последующего получения пористых структур. Многообразие сфер применения пористых материалов заставляет искать все новые и новые типы композиций для их создания, что делает этот процесс весьма актуальным.

Основные принципы формирования морфологии, как в бинарных, так и в тройных смесях полимеров были изучены и систематизированы в работах кафедры [1]. Конечная структура смесей после достаточно продолжительного смешения формируется в результате многократных актов дробления и коалесценции капель дисперсной фазы. Введение в бинарную смесь третьего несовместимого полимерного компонента увеличивает число фазовых структур. Так, в трехфазных смесях полимеров в основном выделяют три типа фазовой морфологии: независимые дисперсии компонентов 1 и 3 в матрице 2 и два типа капсулированных структур, когда один из компонентов 1 и 3 капсулирует другой. Для прогнозирования типа морфологии используют уравнение Гаркинса-Хоббса.

$$\Theta_{31} = \sigma_{12} - \sigma_{32} - \sigma_{13} \quad (1)$$

$$\Theta_{13} = \sigma_{32} - \sigma_{12} - \sigma_{31}$$

где  $\Theta_{31}$ ,  $\Theta_{13}$  – коэффициенты растекания, а  $\sigma_{ij}$  – межфазное натяжение на границе раздела фаз

$i$  и  $j$ . Если  $\Theta_{31} < 0$  и  $\Theta_{13} < 0$ , то образуются независимые дисперсии фаз 1 и 3 в матрице 2. Если  $\Theta_{31} < 0$  и  $\Theta_{13} > 0$ , то фаза 1 капсулирует фазу 3; при  $\Theta_{31} > 0$  и  $\Theta_{13} < 0$  фаза 3 капсулирует фазу 1.

В данной работе исследовали метод получения пористого материала на основе трехфазной смеси полимеров с возможностью регулирования размера пор путем варьирования содержания третьего полимерного компонента. Основная идея – это получение непрерывной структуры одного полимера в другом с последующим удалением одной из фаз селективным растворителем, в результате чего образуется структура сообщающихся пор в матрице.

### Экспериментальная часть

В работе [1] в соответствии с концепцией «свободного объема матрицы» было установлено, что наиболее вероятно образование непрерывной структуры в смесях с независимым распределением фаз. В связи с этим выбор компонентов основывался на значениях межфазных натяжений, которые должны обеспечить независимое распределение двух внутренних фаз в матрице. Важно, чтобы одна из внутренних фаз была растворима в воде или спиртах для соответствия экологическим требованиям при производстве. Кроме того, матрицей должен служить легко перерабатываемый доступный полимер с высокими механическими характеристиками.

Руководствуясь перечисленными требованиями, были выбраны следующие полимерные компоненты. Изотактический полипропилен (ПП) служил матрицей, растворимый в

спиртах поливинилбутираль (ПВБ) – основной дисперсной фазой и полистирол (ПС) – третьим компонентом-добавкой.

Значения межфазных натяжений для трех

полимерных пар (табл. 1) получены экспериментальным путем с использованием метода вращающейся капли Воннегута описанного в работе [2].

Таблица 1. Межфазное натяжение для компонентов смесей, исследованных в работе.

Система	Индексы компонентов в уравнении Гаркинса-Хоббса (1)	Экспериментальное значение $\sigma$ , мН/м	Литературные данные $\sigma$ , мН/м
ПП/ПС	2/3	5.0	4.7 [3]
ПП/ПВБ	2/1	4.5	н.д.
ПВБ/ПС	1/3	2.1	н.д.

Коэффициенты растекания, рассчитанные по данным межфазных натяжений, по формуле (1), составили:  $\Theta_{31} = 4.5 - 5.0 - 2.1 = -2.6$  мН/м;  $\Theta_{13} = 5.0 - 4.5 - 2.1 = -1.6$  мН/м.

Поскольку оба коэффициента растекания отрицательные, ПВБ и ПС должны формировать независимые дисперсии в матрице ПП (капсулирование отсутствует). В конечном итоге нам необходимо получить непрерывную структуру ПВБ в матрице ПП, поскольку следующая стадия получения пористого материала предполагает селективное растворение фазы ПВБ. Для селективного растворения фазы ПВБ использовали изопропиловый спирт (ИПС).

Известно, что небольшие добавки третьего компонента снижают концентрацию перехода дисперсной фазы в непрерывную [4]. В то же время, одним из главных требований к разрабатываемому материалу является высокая степень дисперсности непрерывной фазы ПВБ, которая должна обеспечить после ее растворения минимальный размер пор. Для поиска таких композиций было решено исследовать широкий интервал концентраций компонентов. Составы исследованных смесей, приведенные в табл.2, систематизированы по содержанию матрицы ПП. Полимер-добавку ПС вводили за счет уменьшения концентрации основной дисперсной фазы ПВБ.

Таблица 2. Составы смесей на основе ПВБ/ПП/ПС, изученных в работе.

№ смеси	Состав смеси (мас. %)		
	ПВБ	ПП	ПС
1	20	80	0
2	10	80	10
3	30	70	0
4	25	70	5
5	15	70	15
6	5	70	25
7	40	60	0
8	38	60	2
9	35	60	5
10	50	50	0
11	48	50	2
12	45	50	5
13	40	50	10
14	25	50	25
15	60	40	0
16	58	40	2
17	55	40	5
18	50	40	10
19	40	40	20
20	30	40	30
21	70	30	0
22	35	30	35

Смешение компонентов осуществляли на обогреваемых микровальцах в течение 30 мин при 180 °С и скорости сдвига 15 с<sup>-1</sup>. Первым на вальцы подавали ПП, в который затем последовательно добавляли ПВБ и ПС.

Морфологию полученных систем изучали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Подготовка образцов для СЭМ включала следующие этапы. Приготовленный в форме пирамидки высотой 1 мм и основанием 1 мм<sup>2</sup> участок образца полировали стекляннм ножом на микротоме фирмы ЛКВ. Затем образец помещали на 3 мин в изопропиловый спирт, в котором происходило частичное растворение фазы ПВБ. Таким образом, на полированной поверхности формировался микрорельеф, необходимый для получения контрастных изображений. На последнем этапе образцы подвергали напылению Au-Pd сплавом на установке ионного напыления фирмы RMC-Eiko Corp.

Количественную обработку микрофотографий осуществляли с помощью программы компьютерного анализа Image, разработанной на кафедре [5].

Поскольку фотографии, полученные методом СЭМ, являются двумерными, то возникла необходимость проверить и подтвердить образование со-непрерывных фаз в изученных смесях. Для этого был использован метод газопропускания, суть которого заключалась в следующем.

Из смесей полимеров ПВБ/ПП/ПС готовили плёнки толщиной 150 мкм методом прессования под давлением, при следующих параметрах процесса: температура плит 180°С;

давление 15 МПа; время прогрева смеси 3 мин.; время прессования 3 мин.

Полученные плёнки охлаждали на воздухе до комнатной температуры, подвергали действию ИПС, который в течение 48 ч полностью растворял фазу ПВБ. Затем пористые пленки окончательно промывали чистым ИПС и сушили в шкафу при 80 °С до полного испарения растворителя.

Газопротекание измеряли на приборе, схема которого представлена на рис. 1.

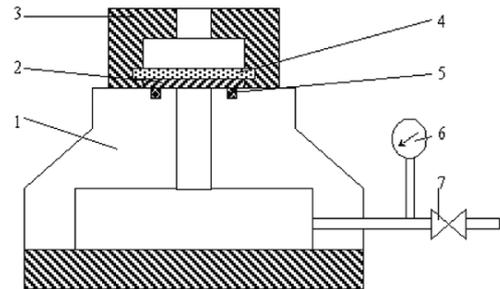


Рис. 1. Ячейка для определения газопропускания в рабочем положении.

1 – ячейка 200 см<sup>3</sup>; 2 – образец плёнки; 3 – крышка; 4 – подложка (пористая керамика); 5 – резиновое кольцо; 6 – манометр; 7 – вентиль.

Величину газопропускания рассчитывали по формуле:

$$G = \frac{V}{S \cdot t \cdot \Delta P}, \quad (2)$$

где  $V$  – объём ячейки (200 см<sup>3</sup>);  $S$  – площадь рабочей поверхности мембраны (3 см<sup>2</sup>);  $t$  – время спада давления на 0.1 МПа, мин;  $P$  – разница давлений, равная 0.1 МПа.

Понятно, что величина  $G > 0$  свидетельствует о формировании сообщающихся пор.

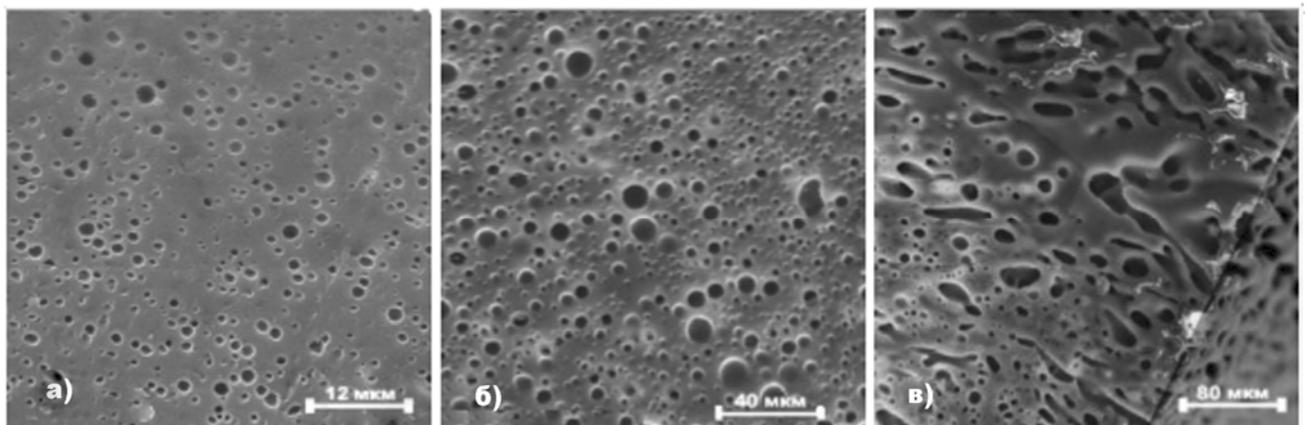


Рис. 2. Микрофотографии распределения частиц ПВБ в матрице ПП в бинарных смесях ПВБ/ПП. а) ПВБ/ПП 30/70; б) ПВБ/ПП 50/50; в) ПВБ/ПП 60/40.

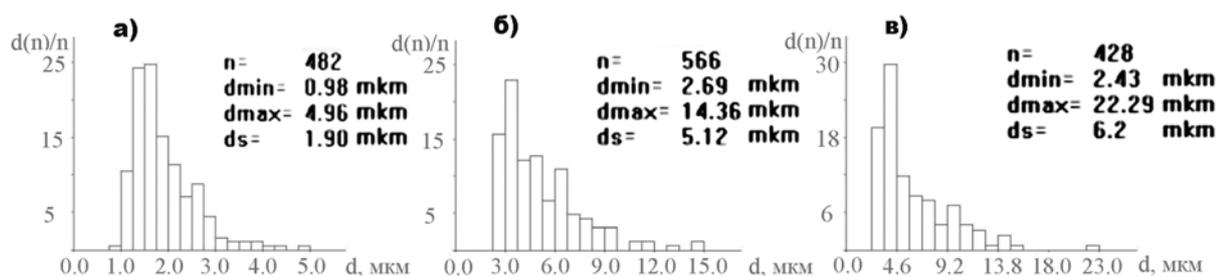


Рис. 3. Гистограммы распределения частиц ПВБ в матрице ПП в бинарных смесях ПВБ/ПП полученные компьютерным анализом с помощью программы Image. а) ПВБ/ПП 30/70; б) ПВБ/ПП 50/50; в) ПВБ/ПП 60/40.

### Результаты и их обсуждение

#### Морфология бинарных смесей

Первым этапом работы стало изучение бинарных смесей ПП и ПВБ. Данные о типе морфологии, полученные с помощью метода СЭМ и метода компьютерного анализа изображений с помощью программы Image, для бинарных смесей приведены на рис. 2 и на рис. 3.

При небольших содержаниях ПВБ от 20 до 50% он образует дисперсную фазу в матрице ПП. Причем, очевидно, что увеличение содержания ПВБ ведет к укрупнению дисперсных частиц ПВБ. При увеличении содержания фазы ПВБ до 60%, он начинает переходить в непрерывную фазу. Видно, что некоторые частицы в микрообъемах уже имеют непрерывную структуру (рис. 4). Образцы смесей ПВБ/ПП 70/30 и 80/20 под действием изопропилового спирта, являющегося хорошим растворителем для фазы ПВБ теряли целостность (дезинтегрировали на мелкие фрагменты). Это указывает на то, что в них матрицей является ПВБ, а ПП образует дисперсную фазу.

Все процессы, связанные с образованием той или иной морфологии в основном зависят от состава, соотношения вязкости и упругости фаз и межфазного натяжения. Так как эти параметры в нашем случае остаются неизменными, то основным фактором,

определяющим морфологию в бинарных смесях, является соотношение компонентов.

На основании представленных данных можно предположить, что для получения непрерывной структуры ПВБ в матрице ПП нужно исследовать области концентраций, где содержание фазы ПВБ по отношению к фазе ПП будет больше 60%.

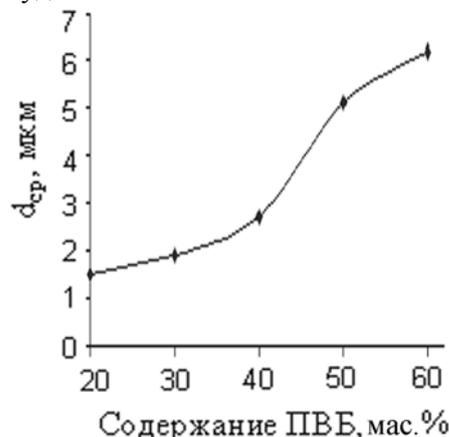


Рис. 4. Зависимость среднего диаметра частиц ПВБ от содержания ПВБ в бинарных смесях ПВБ/ПП.

#### Морфология тройных смесей

Следующий этап в работе состоял в изучении тройных композиций. Как упоминалось выше, третий полимерный компонент вводится в систему с целью повышения степени дисперсности фазы ПВБ.

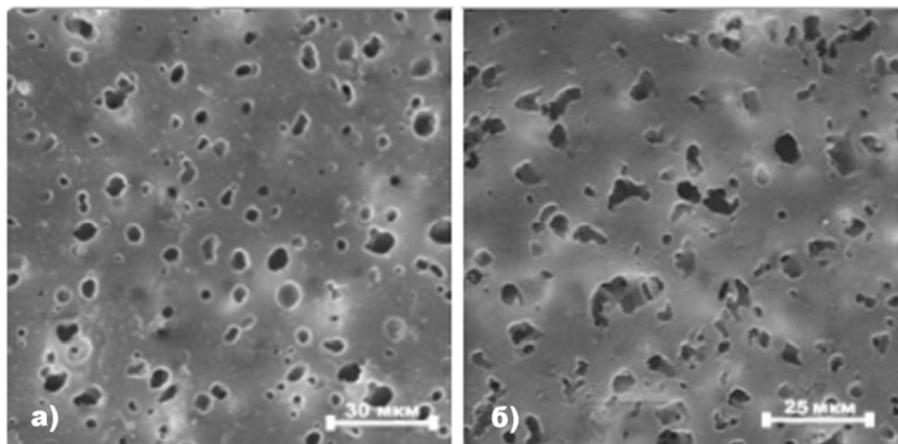


Рис. 5. Микрофотографии СЭМ распределение частиц ПВБ в матрице ПП в тройных смесях ПВБ/ПП/ПС с содержанием матрицы ПП 60%. Растворение изопропиловым спиртом 3мин. а) ПВБ/ПП/ПС 38/60/2; б) ПВБ/ПП/ПС 35/60/5.

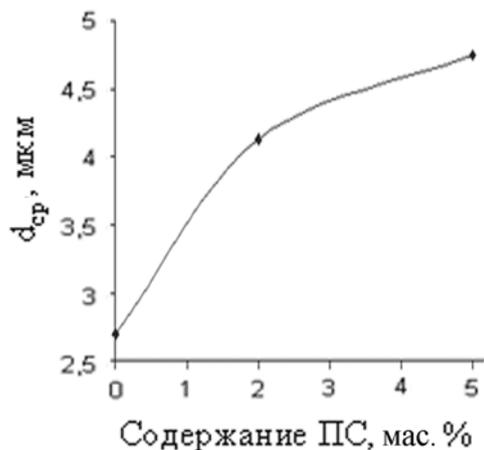


Рис. 6. Зависимость среднего диаметра частиц ПВБ от содержания ПС в тройной смеси с содержанием матрицы 60%.

1 этап. Будем вводить ПС в бинарную смесь ПВБ/ПП 40/60. Как видно из рис. 5 и рис. 6, добавление ПС к бинарной смеси ПВБ/ПП 40/60 приводит к укрупнению частиц

ПВБ, но не сопровождается образованием непрерывной структуры ПВБ в матрице ПП, поскольку «свободного объема матрицы» достаточно для того, чтобы частицы ПС и ПВБ не влияли друг на друга в значительной степени. Даже при концентрации ПВБ 35% он образует дискретные частицы в матрице ПП. Это подтверждает наши предположения, что образование непрерывной структуры ПВБ в матрице ПП в смесях таких составов невозможно. Следовательно, нужно повышать содержание ПВБ.

2 этап. Увеличим содержание основной дисперсной фазы ПВБ, уменьшая количество матрицы ПП до 50%. Будем вводить ПС в бинарную смесь ПВБ/ПП 50/50. Из микрофотографий на рис. 6 видно, что в смесях ПВБ/ПП/ПС с содержанием фазы ПВБ 25-48% он также не образует непрерывной морфологии. В то же время заметно укрупнение частиц ПВБ и обретение ими анизометричной формы (рис. 7).

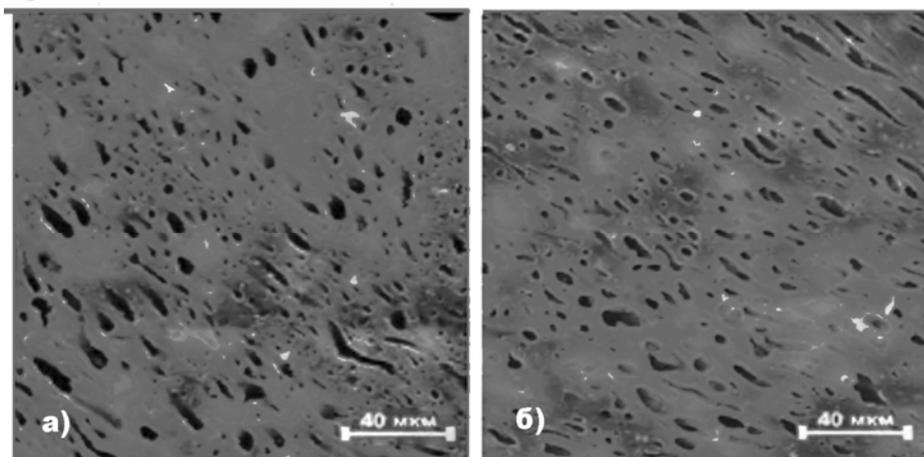


Рис. 7. Микрофотографии СЭМ распределения частиц ПВБ в матрице ПП в тройных смесях ПВБ/ПП/ПС с содержанием матрицы ПП 50%. Растворение изопропиловым спиртом 3мин. а) ПВБ/ПП/ПС 48/50/2; б) ПВБ/ПП/ПС 45/50/5.

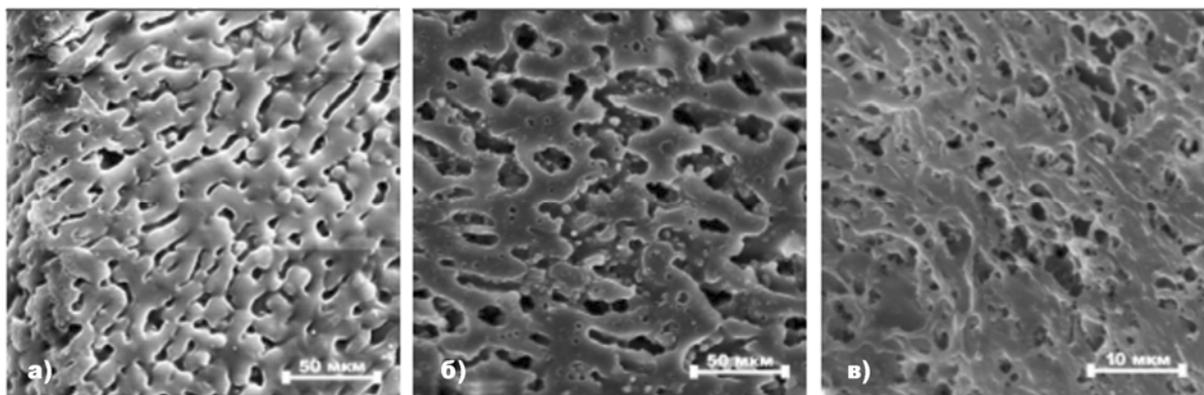


Рис. 8. Микрофотографии СЭМ распределения фазы ПВБ в матрице ПП в тройных смесях ПВБ/ПП/ПС с содержанием матрицы ПП 40%. Растворение изопропиловым спиртом 3мин. а) ПВБ/ПП/ПС 55/40/5; б) ПВБ/ПП/ПС 50/40/10; в) ПВБ/ПП/ПС 30/40/30.

3 этап. Еще увеличим содержание основной дисперсной фазы ПВБ, уменьшая

количество матрицы ПП до 40%. Будем вводить ПС в бинарную смесь ПВБ/ПП 60/40.

Как мы и предполагали, ПВБ образует непрерывную фазу в матрице ПП при его содержании, превышающем 60% (рис. 8), Причем переход дисперсной фазы ПВБ в непрерывную происходит уже при добавлении 2% ПС к бинарной смеси ПВБ/ПП 60/40. Однако степень дисперсности непрерывной фазы ПВБ в таких смесях невелика.

Дальнейшее увеличение содержания ПС приводит к увеличению степени дисперсности непрерывной фазы ПВБ. Так, наиболее тонкая дисперсия фазы ПВБ реализуется при соотношении ПВБ/ПП/ПС 30/40/30. Смеси с меньшим содержанием ПВБ при неизменном содержании матрицы 40% на данном этапе работы не рассматривались. Хотя следует полагать, что в этом случае можно получить еще более тонкую непрерывную структуру ПВБ.

Табл. 3 Данные анализа морфологии пористых пленок методом газопропускания.

№ смеси	Состав смеси			G, см <sup>3</sup> /(см <sup>2</sup> ·мин·атм.)
	ПВБ	ПП	ПС	
1	40	60	0	0
2	38	60	2	0
3	35	60	5	0
4	50	50	0	0
5	48	50	2	0
6	45	50	5	0
7	40	50	10	0
8	25	50	25	0
9	60	40	0	0
10	58	40	2	116
11	45	40	5	174
12	50	40	10	26
13	40	40	20	10
14	30	40	30	10

Для качественного подтверждения присутствия или отсутствия непрерывности фазы ПВБ в матрице ПП был использован метод газопропускания. Полученные данные представлены в табл. 3 и на рис. 9.

Данные по газопропусканию, изучению морфологии и наши предположения хорошо коррелируют друг с другом. В смесях ПВБ/ПП/ПС с содержанием матрицы ПП 50 и 60% газопропускание отсутствует (G=0), что говорит об отсутствии сквозных пор. Для системы с 40% содержанием матрицы ПП величина газопропускания отлична от нуля, что свидетельствует о наличии сквозных пор.

Из рис. 9 видно, что максимальная величина газопропускания приходится на область составов, близких к ПВБ/ПП/ПС 55/40/5. При добавлении уже 2% ПС к бинарной смеси ПВБ/ПП фаза ПВБ начинает переходить в непрерывную. При увеличении концентрации ПС до 5% ПВБ окончательно

переходит в непрерывную фазу, где размер каналов максимален, поэтому величина газопропускания в этой области максимальная.

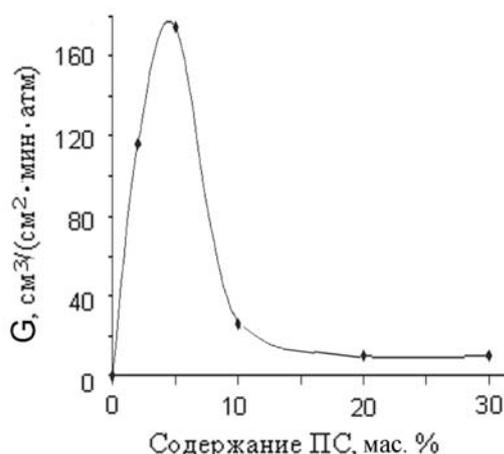


Рис. 9. Зависимость коэффициента газопропускания G для пористых пленок на основе смеси ПВБ/ПП/ПС от содержания компонента-добавки ПС в системах с концентрацией матрицы ПП 40%.

Дальнейшее увеличение концентрации ПС приводит к уменьшению степени дисперсности ПВБ в матрице ПП, что ведет к уменьшению коэффициента газопроницаемости. При достижении количества ПС в смеси 15% величина газопроницаемости выходит на постоянный уровень.

#### **Выводы**

1. Исследованы бинарные и тройные смеси полимеров для получения пористых материалов на основе следующих компонентов: ПП – матрица,

ПВБ – дисперсная фаза, ПС – полимер добавка.

2. Было установлено, что непрерывная структура ПВБ в матрице ПП реализуется при концентрациях ПВБ выше 60%. В остальных случаях смеси представляю собой независимые дисперсии компонентов.

3. По данным СЭМ и газопроницаемости видно, что размер пор можно регулировать, изменяя содержание компонента добавки ПС, обеспечивая максимальную дисперсность фазы ПВБ в матрице ПП.

#### **ЛИТЕРАТУРА:**

1. Морфология многофазных смесей полимеров. Формирование непрерывных фаз в тройных системах / Ю. П. Мирошников [и др.] // Высокомолекулярные соединения, сер. А. – 2000. – Т. 42, № 7. – С. 1200–1212.
2. Матвиенко, А. Н. Измерение межфазного натяжения в расплавах смесей полимеров / А. Н. Матвиенко, Ю. П. Мирошников // Вестник МИТХТ. – 2006. – № 5. – С. 68–73.
3. Нестеров, А. Е. Справочник о физической химии полимеров. Свойства растворов и смесей полимеров. Т. 1 / А. Е. Нестеров. – Киев : Наукова думка, 1984. – 374 с.
4. Летучий, М. А. Роль концентрационных и межфазных эффектов в формировании фазовых структур тройных гетерогенных смесей полимеров : дис...канд. хим. наук. : 02.00.06 : защищена 27.12.01 / Летучий Михаил Анатольевич. – М., 2001. – 135 с.
5. Letuchii, M. A. Computer-Aided Image Analysis of Multiphase Polymer Blend Morphology / M. A. Letuchii, L. Ya. Klepper, Yu. P. Miroshnikov // Polymer Science. A. – 1999. – Vol. 41, № 2. – P. 195–201

## ИЗОТЕРМА АДсорбЦИИ ДЛЯ СМАЧИВАНИЯ ТВЕРДОГО ТЕЛА ЖИДКОСТЬЮ ПРИ ИММЕРСИОННОМ СМАЧИВАНИИ

Г.А. Григорьев

кафедра Коллоидной химии им. С.С.Воюцкого МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: colloid@mitht.ru

а и **Н** основании модели Гиббса получено фундаментальное адсорбционное уравнение изотерма адсорбции для процесса иммерсионного смачивания. Показано, что в случае малолетучего поверхностно-активного компонента можно рассчитать его константы адсорбции  $A^{\max}$  и  $K$  на границе твердое тело – жидкость по экспериментально измеримой величине поверхностной активности предельного напряжения смачивания, полученной методом пластинки Вильгельми по интегральному уравнению, аналогичному уравнению Шишковского, с последующим уточнением величин адсорбционных констант методом последовательных приближений. Показано, что такой расчет позволяет рассчитать адсорбционные константы для твердых тел с малой удельной поверхностью, когда аналитический метод (по убыли концентрации) осуществить невозможно.

**Ключевые слова:** адсорбция, смачивание, напряжение смачивания.

Смачивание многокомпонентным раствором твердого тела связано с адсорбцией компонентов на различных поверхностях раздела: твердое – газ (тг), твердое – жидкость (тж) и жидкость – газ (жг) для контактного смачивания и на двух первых поверхностях (тг, тж) при иммерсионном смачивании. Протекание адсорбционных процессов на различных границах (поверхностях раздела) связано со стремлением всей поверхностной свободной энергии системы к минимуму в результате адсорбции на каждой из трех поверхностей при контактном смачивании и на двух при иммерсионном смачивании. При этом компоненты раствора имеют преимущественное сродство к каждой из этих границ как положительное (поверхностная активность), так и отрицательное (поверхностная инактивность), поэтому адсорбция сложным образом влияет на конечное состояние, достигаемое при установлении равновесия. Влияние адсорбции на смачивание (равновесный краевой угол или изменение термодинамических функций) [1–2] мало изучено. Известное фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса [3–4] описывает адсорбцию на одной межфазной границе: чаще всего на границе жидкость – газ или жидкость (1) – жидкость (2).

Впервые попытка описать влияние адсорбции при смачивании была предпринята в работе [5], а также в [1] – пособие. Рассмотрим для простоты, следуя модели Гиббса, адсорбцию на двух границах при иммерсионном смачивании. Для каждой из границ раздела (тг, тж) можно написать фундаментальное уравнение Гиббса:

$$dU^{m_2} = TdS^{m_2} + \sigma^{m_2} dS_{nl}^{m_2} + \sum \mu_i dn_i^{m_2} \quad (1)$$

$$dU^{m_{жс}} = TdS^{m_{жс}} + \sigma^{m_{жс}} dS_{nl}^{m_{жс}} + \sum \mu_i dn_i^{m_{жс}} \quad (2)$$

где  $dU^{m_2}$  и  $dU^{m_{жс}}$  – дифференциалы полной поверхностной энергии на соответствующих границах;  $\sigma^{m_2}$  и  $\sigma^{m_{жс}}$  – межфазные натяжения на этих границах;  $S_{nl}^{m_2}$  и  $S_{nl}^{m_{жс}}$  – их площади;  $n_i$  – число молей;  $S^{m_2}$  и  $S^{m_{жс}}$  – энтропии смачивания.

Вычитая из (2) (1), получим исходное фундаментальное уравнение для иммерсионного смачивания:

$$dU^{m_{жс}} - dU^{m_2} = dU^{um} = Td(S^{m_{жс}} - S^{m_2}) + (\sigma^{m_{жс}} - \sigma^{m_2})dS_{nl}^{m_2} + \sum_i \mu_i d(n_i^{m_{жс}} - n_i^{m_2}) \quad (3)$$

Из (3), следуя Гиббсу, получим адсорбционное уравнение для иммерсионного смачивания.

Проинтегрируем уравнение (3) по экстенсивным величинам:

$$T(S^{m_{жс}} - S^{m_2}) = (\sigma^{m_{жс}} - \sigma^{m_2})S_{nl}^{m_2} + \sum_i \mu_i (n_i^{m_{жс}} - n_i^{m_2}) + C \quad (4)$$

При этом постоянная интегрирования  $C=0$  по теореме Эйлера.

Проведем варьирование уравнения (4) по экстенсивным и интенсивным параметрам одновременно и получим:

$$dU_{um} = S_{um} dT + TdS_{um} + (\sigma^{m_{жс}} - \sigma^{m_2})dS_{nl} + S_{nl} d(\sigma^{m_{жс}} - \sigma^{m_2}) + \sum_i \mu_i d(n_i^{m_{жс}} - n_i^{m_2}) + \sum_i (n_i^{m_{жс}} - n_i^{m_2}) d\mu_i \quad (5)$$

В силу свойства полного дифференциала

левые части уравнений (3) и (5) можно приравнять ( $U$  не зависит от «пути» термодинамического процесса), тогда в правой части уравнения (5) сумма подчеркнутых членов должна равняться нулю, т.е.

$$S_{\text{см}} dT + S_{\text{ад}} d(\sigma^{\text{мжс}} - \sigma^{\text{мз}}) + \sum_i (n_i^{\text{мжс}} - n_i^{\text{мз}}) d\mu_i = 0 \quad (6)$$

Или, при пересчёте на единицу поверхности раздела, получим фундаментальное адсорбционное уравнение Гиббса для иммерсионного смачивания:

$$S'_{\text{см}} dT + d(\sigma^{\text{мжс}} - \sigma^{\text{мз}}) + \sum_i \frac{(n_i^{\text{мжс}} - n_i^{\text{мз}})}{S_{\text{ад}}} d\mu_i = 0 \quad (7)$$

из которого можно получить изотерму адсорбции  $T=\text{const}$ :

$$-d(\sigma^{\text{мжс}} - \sigma^{\text{мз}}) = \sum_i (\Gamma_i^{\text{мжс}} - \Gamma_i^{\text{мз}}) d\mu_i \quad (8)$$

где  $\Gamma_i^{\text{мжс}}$  и  $\Gamma_i^{\text{мз}}$  – гиббсовская адсорбция.

Рассмотрим случай для двух компонентов раствора, получим:

$$-d(\sigma^{\text{мжс}} - \sigma^{\text{мз}}) = (\Gamma_1^{\text{мжс}} - \Gamma_1^{\text{мз}}) d\mu_1 + (\Gamma_2^{\text{мжс}} - \Gamma_2^{\text{мз}}) d\mu_2 \quad (9)$$

Или выбирая поверхности раздела для растворителя разбавленного раствора из условия  $\Gamma_1^{\text{мжс}} \approx 0$ ;  $\Gamma_1^{\text{мз}} \approx 0$ , получим:

$$-d(\sigma^{\text{мжс}} - \sigma^{\text{мз}}) = (\Gamma_2^{\text{мжс}} - \Gamma_2^{\text{мз}}) d\mu_2 \quad (10)$$

Выражая дифференциал химического потенциала  $\mu_2$  через концентрацию для  $T=\text{const}$ , получим:

$$d\mu_2 = RT d \ln C_2 \quad (11)$$

Подставляя (11) в (10), окончательно имеем:

$$\Gamma_2^{\text{мжс}} - \Gamma_2^{\text{мз}} = -\frac{C_2}{RT} \left( \frac{\partial \sigma^{\text{мжс}}}{\partial C_2} - \frac{\partial \sigma^{\text{мз}}}{\partial C_2} \right)_T \quad (12)$$

Таким образом, для расчета адсорбции на границах  $m$ -жс и  $m$ -г необходимо располагать экспериментальными данными по поверхностной активности второго компонента  $\frac{\partial \sigma^{\text{мжс}}}{\partial C_2}$  и  $\frac{\partial \sigma^{\text{мз}}}{\partial C_2}$ .

К сожалению, практически нет надежных методов экспериментального определения  $\sigma^{\text{мжс}}$ ,  $\sigma^{\text{мз}}$ ,  $\frac{\partial \sigma^{\text{мжс}}}{\partial C_2}$  и  $\frac{\partial \sigma^{\text{мз}}}{\partial C_2}$ .

Однако, если второй компонент раствора ПАВ или раствора полимера малолетуч, что часто встречается в практически важных

случаях в водных растворах, задачу можно существенно упростить. При этом можно принять  $\frac{\partial \sigma^{\text{мз}}}{\partial C_2} \approx 0$  и  $\Gamma_2^{\text{мз}} \approx 0$ , тогда

уравнение (12) можно представить:

$$\Gamma_2^{\text{мжс}} = -\frac{C_2}{RT} \left( \frac{\partial \sigma^{\text{мжс}}}{\partial C_2} \right)_T \quad (13)$$

где  $\frac{\partial \sigma^{\text{мжс}}}{\partial C_2}$  можно выразить через напряжение смачивания и его поверхностную активность, т.к.  $f_0 = \sigma^{\text{мз}} - \sigma^{\text{мжс}} = \sigma^{\text{жсг}} \cdot \cos \theta_0$ , где

величина  $f_0$  определяется непосредственно с помощью пластинки Вильгельми (по методу [6]).

В результате (13) можно выразить через экспериментально определяемые параметры:

$$\Gamma_2^{\text{мжс}} = \frac{C_2}{RT} \left( \frac{\partial f_0}{\partial C_2} \right)_T \quad (14)$$

При этом следует рассмотреть два варианта: случай самопроизвольного смачивания  $-f_0 = \sigma^{\text{мз}} - \sigma^{\text{мжс}}$ , т.е. диапазон

краевых углов  $0 \div \frac{\pi}{2}$  и случай несмачивания

(оттекания)  $f_0 = \sigma^{\text{мз}} - \sigma^{\text{мжс}}$  в интервале

$\frac{\pi}{2} \div \pi$ .

Таким образом, уравнение (14) по экспериментально определяемой величине поверхностной активности напряжения смачивания  $\frac{\partial f_0}{\partial C_2}$  позволяет рассчитать

величину адсорбции на границе твердое тело – жидкость, что особенно важно для изучения адсорбции на компактных телах (пластинки, кристаллы, стержни и т.д.) с малой удельной поверхностью.

Следует отметить, что влияние адсорбции на смачивание практически мало изучено кроме некоторых частных случаев.

Рассмотрим влияние ПАВ для первого интервала (самопроизвольное смачивание вертикальной пластинки) (рис. 1).

Для этого случая адсорбция второго компонента на границе твердое тело – жидкость уменьшает по абсолютной величине напряжение смачивания (рис. 1, кривая «а»), т.е.  $\frac{\partial f_0}{\partial C_2} > 0$ , а адсорбция на этой границе

согласно формуле (14)  $\Gamma_2^{\text{мжс}} > 0$ . При

увеличении концентрации  $C_2$  (ПАВ) смачивание может перейти в область оттекания  $\theta > \frac{\pi}{2}$  ( $\sigma_{мжс} > \sigma_{мз}$ ). Для случая оттекания увеличение концентрации  $C_2$  (ПАВ) улучшает смачивание  $\frac{\partial f_0}{\partial C_2} < 0$  (рис. 1,

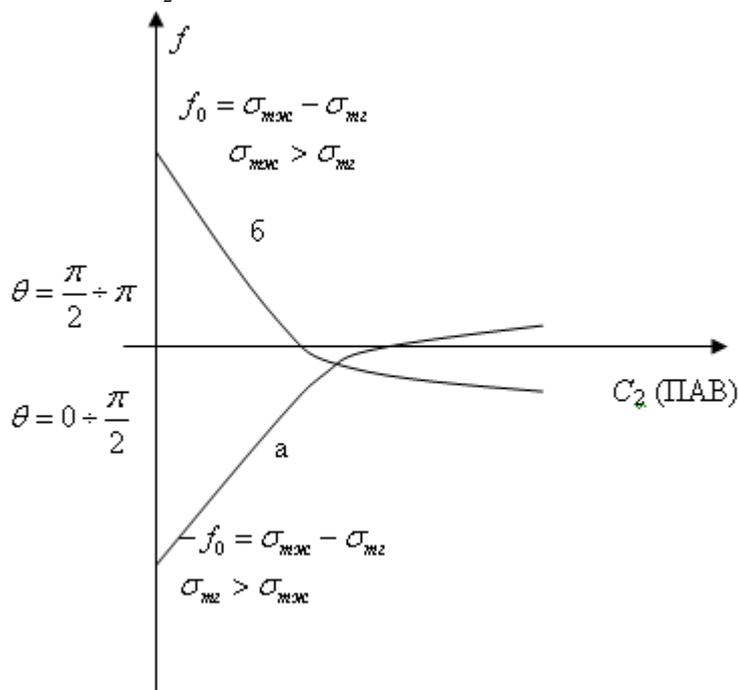


Рис. 1. Зависимость напряжения смачивания от концентрации  $C_2$  (ПАВ).

Расчет адсорбции по формуле (14)  $\Gamma_2^{мжс}$  можно осуществлять по поверхностной активности напряжения смачивания графическим дифференцированием  $f_0 = \varphi(C_2)$ , что обычно не обеспечивает достаточной точности в определении  $\Gamma_2^{мжс}$ , поэтому целесообразно перейти к интегральной форме уравнения изотермы поверхностного напряжения смачивания.

Для достаточно высокой поверхностной активности можно приравнять адсорбцию Гиббса  $\Gamma_2^{мжс}$  и Лангмюра  $A_2^{мжс}$ , т. е.

$$\Gamma_2^{мжс} \approx A_2^{мжс} \quad (15)$$

Или, подставляя выражения для этих изотерм, получим

$$\frac{C_2}{RT} \frac{\partial f_0}{\partial C_2} = \frac{A_2^{мжс} K C_2}{1 + K C_2} \quad (16)$$

Разделяя переменные и интегрируя  $f_0$  от 0 до  $C_2$ , получим уравнение изотермы смачивания, аналогичное уравнению Шишковского:

кривая «б»), а адсорбция на этой границе отрицательная  $\Gamma_2^{мжс} < 0$ , т.е. концентрация на поверхности раздела  $C_2^{мжс} < C_2^{объем}$ , и при увеличении  $C_2$  (ПАВ) система может переходить в область самопроизвольного смачивания, где  $\sigma_{мз} > \sigma_{мжс}$ .

$$f_0(C_2) = f_0(0) + A^{\max} RT \ln(1 + K C_2) \quad (17)$$

где  $f_0(C_2)$  – зависимость предельного напряжения смачивания от концентрации  $C_2$  (ПАВ).

Уравнение (17) можно представить в координатах линейной формы  $f_0(C_2) \div \ln C_2$ , пренебрегая единицей по сравнению с  $K C_2$ , т.к.  $K C_2$  намного больше единицы. Рис. 2 (а) для случая смачивания  $f_0(C_2)$  и  $f_0$  со знаком минус (самопроизвольное смачивание), тогда

$$-f_0(C_2) = -f_0 + A^{\max} RT \ln(1 + K C_2),$$

$$\operatorname{tg}(180 + \alpha) = \operatorname{tg} \alpha' = A^{\max} RT,$$

$$\text{откуда } A^{\max} = \frac{\operatorname{tg} \alpha'}{RT}.$$

Экстраполируя  $f_0(C_2)$  на  $f_0$  (точка «х»), получим  $k = e^{-\ln C_2}$ .

И для случая несмачивания, рис. 2 «б»:

$$f_0(C_2) = f_0 + A^{\max} RT \ln(1 + K C_2),$$

$$-tg\alpha' = tg(180 - \alpha) = A^{\max} RT,$$

$$\text{откуда } A^{\max} = -\frac{tg\alpha'}{RT}.$$

Экстраполируя  $f_0(C_2)$  на  $f_0$  (точка «х»), получим  $k = e^{-\ln C_2}$ .

Полученные графическим методом приближенные значения констант адсорбции можно уточнить с помощью компьютера методом последовательных приближений.

Следует отметить, что на гидрофильной поверхности твердое тело – жидкость, например, стекло в воде, ПАВ ( $C_2$ ) ориентируется гидрофильной частью к поверхности твердого тела (стекла), снижая его полярность согласно правилу уравнивания полярностей П.А. Ребиндера. На гидрофобной поверхности (тефлон в воде)

ПАВ ориентируется гидрофобной частью к поверхности твердого тела (тефлона), а гидрофильной – к воде, гидрофилизуя поверхность твердого тела, что также не противоречит правилу уравнивания полярностей.

Таким образом, изложенный в статье материал открывает возможность определения адсорбции на границе твердое – жидкость для компактных тел с малой удельной поверхностью (пластинки, стержни и др.) непосредственно по измеренным параметрам смачивания, таким, как максимальное напряжение смачивания « $f_0$ » и его концентрационная зависимость  $f_0 = \varphi(C_2)$ , полученным методом пластинки Вильгельми.

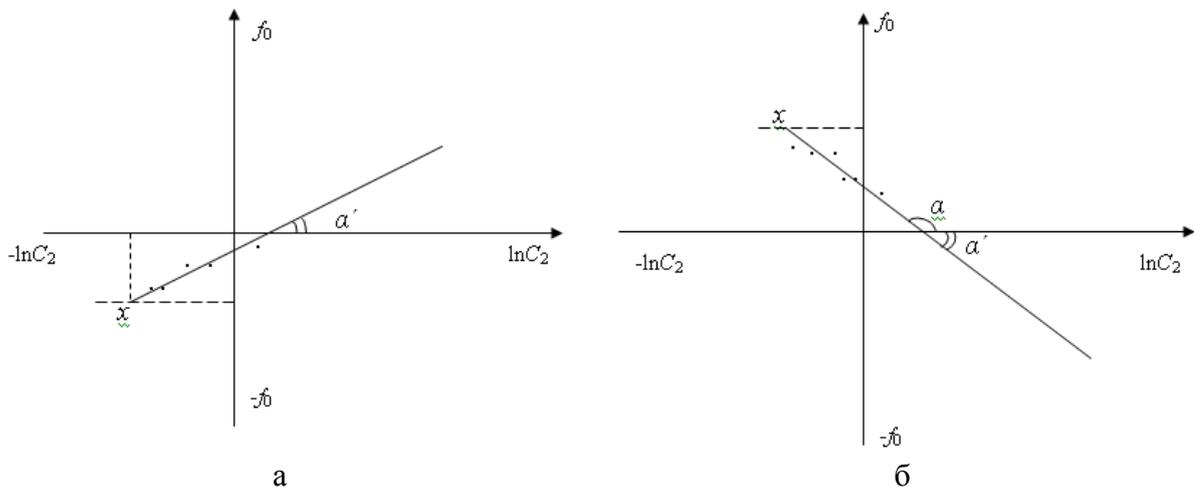


Рис.2. Графический метод определения констант адсорбции.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Григорьев, Г. А. Термодинамика и кинетика смачивания и растекания / Г. А. Григорьев. – М. : изд-во МИТХТ им. Ломоносова, 2008. – 76 с.
2. Сумм, Б. Д. Физико-химические основы смачивания и растекания / Б. Д. Сумм, Ю. В. Горюнов. – М. : Химия, 1976. – 232 с.
3. Гиббс, Дж. В. Термодинамика. Статистическая механика / Дж. В. Гиббс. – М. : Наука, 1982. – 584 с.
4. Пригожин, И. Современная термодинамика / И. Пригожин, Д. М. Кондепуди. – М. : Мир, 2002. – 461 с.
5. Григорьев, Г. А. Адсорбционное уравнение для процесса смачивания твердого тела жидкостью / Г. А. Григорьев // Докл. АН СССР. – 1989. – Т. 309, № 6. – С. 1391–1394.
6. Метод определения межфазного натяжения и краевого угла смачивания по кривым деформации межфазной границы / Г. А. Григорьев [и др.] // Журн. физ. химии. – 2001. – Т. 75, № 10. – С. 1843–1845.

## О ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОМ МЕТОДЕ ОПИСАНИЯ ПРОЦЕССА СМАЧИВАНИЯ

Г.А. Григорьев

кафедра Коллоидной химии им. С.С.Воюцкого МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: colloid@mitht.ru

**П**редложен термодинамический метод описания процесса смачивания. На примере смачивания вертикальной пластинки получены расчетные формулы определения  $\Delta F$  (изменения свободной энергии),  $\Delta S$  (изменения энтропии),  $\Delta U$  (изменения внутренней энергии). Выбрано удобное стандартное состояние, показана возможность использования рассчитанных величин для предсказания взаимного вытеснения двух несмешивающихся жидкостей на поверхности твердого тела. Обсуждена возможность применения известных термодинамических соотношений при таком описании процесса смачивания.

**Ключевые слова:** смачивание, поверхностное натяжение, термодинамические функции, капля, межфазное натяжение

Смачивание твердого тела жидкостью – процесс, протекающий в результате приведения в контакт жидкости и твердого тела. Процесс контактного смачивания осуществляется за счет межмолекулярных взаимодействий в трех граничащих фазах и протекает до установления равновесия, соответствующего минимуму свободной поверхностной энергии системы в целом. От момента контакта жидкости и твердого тела до установления равновесия происходит изменение площадей поверхностей раздела фаз (экстенсивные величины) при сохранении значений межфазных натяжений (интенсивные величины). Очевидно, что, как и любой другой термодинамический процесс, смачивание можно охарактеризовать изменением основных термодинамических функций  $\Delta F^c$ ,  $\Delta U^c$ ,  $\Delta S^c$ . При этом необходимо решить две задачи: 1) выбрать стандартное состояние, 2) на основе решения капиллярного уравнения Лапласа рассчитать изменение площадей поверхностей раздела фаз в этом процессе.

Обычно контактное смачивание определяют при нанесении капли жидкости на горизонтальную поверхность твердого тела. Возможность растекания капли по поверхности твердого тела характеризуют коэффициентом растекания Харкинса  $f$ :

$$f = W_a - W_k = \sigma_{mг} - \sigma_{mж} - \sigma_{жг} \quad (1)$$

где  $W_a$  – работа адгезии,  $W_k$  – работа когезии,  $\sigma_{mг}$ ,  $\sigma_{mж}$ ,  $\sigma_{жг}$  – межфазные поверхностные натяжения на границах твердое тело-газ, твердое тело-жидкость и жидкость-газ, соответственно.

В этой формуле принимается, что процесс растекания происходит на одинаковой

единичной площади раздела для всех границ раздела фаз, т.е. имеется в виду растекание плоской пленки жидкости по поверхности твердого тела.

В действительности при нанесении капли жидкости на поверхность твердого тела или при капиллярном поднятии, например, по плоской вертикальной стенке, процесс смачивания происходит с изменением межфазных поверхностей раздела, которые являются экстенсивными величинами этого процесса. Следует отметить, что при смачивании практически всегда изменяется центр тяжести капли или мениска на вертикальной стенке, что приводит к изменению потенциальной энергии системы. Оба эти момента не отражены в уравнении (1) для коэффициента Харкинса. Поэтому это уравнение можно рассматривать, как некоторое полуэмпирическое соотношение, позволяющее довольно просто предсказать направление процесса смачивания, но которое нельзя использовать как термодинамическую характеристику процесса.

Отсутствие термодинамического описания процесса смачивания, по-видимому, связано с большими математическими трудностями расчета площадей поверхностей раздела фаз, поскольку уравнение капиллярности Лапласа, особенно с учетом двух главных радиусов кривизны, является нелинейным, и его решение можно осуществить только численным методом. Кроме того, для капли жидкости на поверхности твердого тела трудно выбрать исходное (стандартное) состояние и рассчитать изменение потенциальной энергии за счет изменения центра тяжести капли при ее растекании.

Подавляющее большинство эксперимен-

тов по смачиванию и растеканию проведено на каплях, наносимых на горизонтальную поверхность. Процесс смачивания, как правило, характеризовался изменением краевого угла или косинусом краевого угла смачивания. Последнее более правильно, т.к. косинус краевого угла – безразмерная величина, являющаяся безразмерным критерием взаимодействия жидкости и твердого тела.

Известно, что термодинамические условия процесса характеризуются изменением свободной энергии, равной в обратимых условиях максимальной работе процесса. В свою очередь, работа процесса включает как экстенсивные, так и интенсивные величины. Однако коэффициент растекания (формула (1)) представлен только через интенсивные величины и поэтому не может служить истинной термодинамической характеристикой процесса. В связи с этим в настоящей работе предложен общетермодинамический подход к описанию процесса смачивания и растекания жидкости по поверхности твердого тела. Проблема рассмотрена на примере плоской вертикальной стенки в связи с тем, что для нее имеется аналитическое решение капиллярного уравнения Лапласа. Это, прежде всего, облегчает нахождение площадей поверхностей раздела фаз на межфазных границах.

Изменение свободной энергии при смачивании, как и в любом другом термодинамическом процессе, определяется разностью свободных энергий в исходном  $F_{исх}$  и конечном  $F_{кон}$  состоянии. При постоянной температуре это дает выражение изотермы процесса (аналогично изотерме Вант-Гоффа для химической реакции [1]), т.е.

$$\Delta F = F_{кон} - F_{исх} \quad (2)$$

Самопроизвольное протекание процесса возможно в прямом направлении, если  $\Delta F < 0$ , и в обратном, когда  $\Delta F > 0$ .

Как известно, абсолютные значения  $F_{исх}$  и  $F_{кон}$  неопределимы, однако  $\Delta F$  можно определить относительно некоторого стандартного состояния.

При выборе стандартного (начального) состояния изменение свободной энергии процесса смачивания можно рассматривать как нормальное (стандартное) сродство данной жидкости к данному твердому телу  $\Delta F^0$  и, следовательно, как термодинамическую характеристику процесса смачивания.

При смачивании твердого тела жидкостью при нанесении капли жидкости или капиллярном поднятии мениска происходит

изменение величины всех трех поверхностей раздела: твердое тело-газ (или вторая жидкость), твердое тело-жидкость и жидкость-газ (или вторая жидкость). При этом поверхностные натяжения  $\sigma_{mг}, \sigma_{mж}, \sigma_{жг}$  на этих границах остаются неизменными.

Изменение общей свободной энергии системы при смачивании, следовательно, можно представить:

$$\begin{aligned} \Delta F = & \sigma_{m,г} S_{m,г}^{кон} + \sigma_{m,жс} S_{m,жс}^{кон} + \\ & + \sigma_{жс,г} S_{жс,г}^{кон} - \sigma_{m,г} S_{m,г}^{нач} - \sigma_{m,жс} S_{m,жс}^{нач} - \\ & - \sigma_{жс,г} S_{жс,г}^{нач} \pm \Delta E \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\pm \Delta E$  – работа по изменению центра тяжести при смачивании. Поскольку при смачивании  $S_{m,г}$  замещается на  $S_{m,жс}$ , то  $-\Delta S_{m,г} = \Delta S_{m,жс}$ .

Выбор стандартного (начального) состояния при нанесении капли на горизонтальную подложку вызывает большие трудности, поскольку начальный угол контакта капли является неопределенным (зависит от способа нанесения). Кроме того, расчет поверхностей раздела фаз, в силу того, что для капли уравнение капиллярности Лапласа (с двумя главными радиусами кривизны) является нелинейным, представляет большие математические трудности. Сложным является также расчет работы по изменению центра тяжести капли. Поэтому в настоящей работе термодинамику процесса смачивания рассмотрим на примере вертикальной пластинки, для которой аналитическое решение уравнения капиллярности (с одним радиусом кривизны) существует. Для пластинки достаточно удобно также выбрать стандартное состояние. В нашей работе в качестве стандартного (начального) состояния выбрано смачивание вертикальной пластинки с горизонтальной поверхностью жидкости, т.е.  $F_{нач} = 0$ , краевой угол  $\theta = 90^\circ$ . Впервые такое стандартное состояние выбрано в наших работах [2, 3]. Тогда изменение свободной энергии при смачивании вертикальной пластинки (нормальное сродство смачивания) можно представить:

$$\begin{aligned} \Delta F^0 = & (\sigma_{m,г} - \sigma_{m,жс}) \Delta S_{m,г} - \\ & - \sigma_{жс,г} \Delta S_{жс,г} \pm \Delta E \end{aligned} \quad (4)$$

Таким образом, расчет изменения свободной энергии при смачивании сводится к расчету изменения величин поверхностей раздела твердое тело-жидкость  $S_{m,г}$  и

жидкость-газ  $S_{ж,г}$ , а также определению изменения потенциальной энергии при формировании мениска. Для нахождения этих величин используем полученное нами решение уравнения капиллярности с одним радиусом кривизны (см. приложение 1).

Рассчитаем величины  $S_{т,ж}$ ,  $S_{ж,г}$ ,  $\Delta E$ .

Как следует из уравнения (20 П.1), максимальная высота подъема жидкости у стенки при  $x = 0$  равна:

$$y_0 = 2a \sin t_0 \quad (5)$$

где

$$a = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho \cdot g}} \quad (6)$$

$\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости,  $\rho$  – плотность жидкости,  $g$  – ускорение силы тяжести, а  $t_0$  – параметр, связанный с краевым углом смачивания  $\theta_0$  соотношением

$$t_0 = \frac{\theta_0}{2} + \frac{3\pi}{4} \quad (7)$$

Тогда площадь поверхности твердого тела, смоченная жидкостью, будет равна

$$\Delta S_{т,ж} = \Pi \cdot y_0 = \Pi \cdot 2a \sin t_0 \quad (8)$$

где  $\Pi$  – периметр смачивания, равный для вертикальной пластинки  $\Pi = 2b + 2\delta$ , где  $b$  – ширина пластинки,  $\delta$  – ее толщина.

Изменение поверхности раздела  $\Delta S_{ж,г}$  находим предельным переходом

$$\Delta S_{ж,г} = \lim_{\substack{x \rightarrow \infty \\ t \rightarrow \pi}} \int_{t_0}^t \left[ \sqrt{(x'_t)^2 - (y'_t)^2} - x'_t \right] \cdot dt \quad (9)$$

Подставляя производные от  $x$  и  $y$  по параметру  $t$  (формулы (26 П.1) и (27 П.1)) и проводя интегрирование (9), получим

$$\Delta S_{ж,г} = \Pi \cdot 2a(1 + \cos t_0) \quad (10)$$

Изменение потенциальной энергии при переходе из исходного состояния (горизонтальная поверхность) в конечное положение (при завершении смачивания) будет равно (рассматриваем случай

смачивания  $\theta_0 < \frac{\pi}{2}$ )

$$\Delta E = \Pi mg(y_u - y_h) \quad (11)$$

где  $\Pi$  – периметр смачивания,  $m$  – масса поднятой в мениске жидкости,  $y_u$  – высота центра тяжести,  $y_h$  – снижение уровня жидкости в сосуде.

Поскольку

$$y_h = \frac{m}{2\pi R^2 \rho} \quad (12)$$

где  $y_h$  – высота, на которую опускается уровень жидкости в сосуде при образовании мениска,  $R$  – радиус сосуда,  $\rho$  – плотность жидкости, то для достаточно широкого

сосуда  $R \approx 5 - 10$  см, для которого объем жидкости в сосуде много больше объема мениска, можно положить, что

$$\lim_{R \rightarrow \infty} y_h = \lim_{R \rightarrow \infty} \frac{m}{2\pi R^2 \rho} \rightarrow 0 \quad (13)$$

Следовательно,

$$\Delta E = \Pi \cdot mg \cdot y_u \quad (14)$$

Используя известное выражение для координаты центра тяжести плоской фигуры, получим:

$$y_u = \frac{\frac{1}{2} \int_0^\infty y^2 dx}{S} \quad (15)$$

Масса жидкости, поднятой мениском, определится как

$$m = \rho \int_0^\infty y dx = \rho \cdot S. \quad (16)$$

Подставляя (16) в (15) и (14), получим

$$\Delta E = \Pi \rho g \int_0^\infty y^2 dx \quad (17)$$

Подставляя  $y$  из (20 П.1) и производную  $dx$  по параметру и заменяя пределы интегралами, получим

$$\Delta E = \Pi \cdot 2a^3 \left[ \frac{2}{3} (\cos^3 t_0 + 1) - (\cos t_0 + 1) \right] \quad (18)$$

Подставляя (8), (9) и (18) в исходное уравнение (4), а также принимая во внимание, что согласно уравнению Юнга

$$\sigma_{т,ж} - \sigma_{т,г} = \sigma_{ж,г} \cdot \cos \theta_0 = f_0 \quad (19)$$

получим

$$\begin{aligned} \Delta F^0 = & -\Pi \cdot f_0 2a \cdot \sin t_0 + \\ & + \Pi \sigma \cdot 2a(1 + \cos t_0) + \Pi \cdot 2a^3 \rho \cdot g \times \\ & \times \left[ \frac{2}{3} (\cos^3 t_0 + 1) - (\cos t_0 + 1) \right] \end{aligned} \quad (20)$$

Переходя в (7) от  $t_0 = \frac{\theta_0}{2} + \frac{3\pi}{4}$  к

$2t_0 = \theta_0 + \frac{3\pi}{2}$  от половинного краевого угла

$\frac{\theta_0}{2}$  к полному с использованием тригонометрических функций с учетом знаков функций, получим

$$\begin{aligned} \sin t_0 &= +\sqrt{\frac{1 - \cos(\theta_0 + 3\pi/2)}{2}} = \\ &= +\sqrt{\frac{1 - \sin \theta_0}{2}} \end{aligned} \quad (21)$$

$$\begin{aligned} \cos t_0 &= -\sqrt{\frac{1 + \cos(\theta_0 + 3\pi/2)}{2}} = \\ &= -\sqrt{\frac{1 + \sin \theta_0}{2}} \end{aligned} \quad (22)$$

Подставляя (21), (22) и (6) в (20) и проводя подобные преобразования, получим

$$\begin{aligned} \Delta F^0 &= -\pi \left\{ 2f_0 \sqrt{\frac{\sigma(1 - \sin \theta)}{\rho g}} - \right. \\ &\left. - \frac{4}{3} \sigma \sqrt{\frac{\sigma}{\rho g}} \left[ 1 - \left( \frac{1 + \sin \theta}{2} \right)^{3/2} \right] \right\}. \end{aligned} \quad (23)$$

В выражении (23) вынесем за скобки

$$y_0 = \sqrt{\frac{2\sigma(1 - \sin \theta)}{\rho g}} \quad \text{и} \quad f_0 \quad \text{с учетом, что}$$

$$\sigma = \frac{f_0}{\cos \theta_0}$$

$$\Delta F^0 = -f_0 \Pi \cdot y_0 \cdot \left( 1 - \frac{2\sqrt{2} \left[ 1 - \left( \frac{1 + \sin \theta_0}{2} \right)^{3/2} \right]}{3 \cos \theta_0 \sqrt{1 - \sin \theta_0}} \right) \quad (24)$$

где  $\Pi y_0 = S_{m,z} = -S_{m,ж}$ . Или окончательно имеем:

$$\Delta F^0 = -S_{m,z} f_0 (1 - \varphi(\theta_0)) \quad (25)$$

где

$$\varphi(\theta_0) = \frac{2\sqrt{2} - (1 + \sin \theta_0)^{3/2}}{3 \cos \theta_0 \sqrt{1 - \sin \theta_0}} \quad (26)$$

Уравнение (26) можно преобразовать:

$$\varphi(\theta_0) = \frac{2\sqrt{2(1 + \sin \theta_0)} - (1 + \sin \theta_0)^2}{3 \cos^2 \theta_0} \quad (27)$$

Приведем нормальное сродство смачивания  $\Delta F^0$  к единице смоченной поверхности, тогда

$$\Delta F^{0A} = \frac{\Delta F^0}{S_{m,z}} = -f_0 [1 - \varphi(\theta_0)] \quad (28)$$

где  $f_0$  – предельное напряжение смачивания, а

$$\varphi(\theta_0) = \frac{2\sqrt{2(1 + \sin \theta_0)} - (1 + \sin \theta_0)^2}{3 \cos^2 \theta_0} \quad (29)$$

Для примера рассмотрим случай полного смачивания, т.е.  $\cos \theta_0 = 1$ .

$$f_0 = \sigma \cos \theta = \sigma_{m,z} - \sigma_{m,ж} = \sigma \quad (30)$$

В этом случае нормальное удельное сродство смачивания будет равно

$$\Delta F^{0A} = -\sigma \left[ 1 - \frac{2\sqrt{2} - 1}{3} \right] \approx -0.4\sigma \quad (31)$$

Перенос пластинки площадью  $1 \text{ см}^2$  из воздуха в жидкость (иммерсионное смачивание) дает изменение свободной энергии  $\Delta F_{им}^{0A}$

$$\Delta F_{им}^{0A} = -(\sigma_{m,z} - \sigma_{m,ж}) \cdot 1 = -\sigma \quad (32)$$

Таким образом, самопроизвольное контактное смачивание составляет только 40 % от иммерсионного, 60 % выигрыша свободной энергии при переносе пластинки площадью  $1 \text{ см}^2$  из воздуха в жидкость при образовании мениска затрачивается на увеличение поверхности жидкость–газ и увеличение потенциальной энергии при подъеме мениска над горизонтальной поверхностью.

Функция (29) может быть заранее протабулирована (см табл. 1). Это позволяет по формулам (28) и (29) рассчитать  $\Delta F^{0A}$  для любого краевого угла смачивания.

Таким образом,  $\Delta F^{0A}$  является свободной энергией контактного смачивания единицы поверхности вертикальной пластинки в стандартных условиях (нормальное сродство контактного смачивания).

Располагая уравнениями (28) и (29), можно сравнивать смачивание твердого тела различными жидкостями и, следовательно, использовать аппарат термодинамики для описания процесса смачивания. Прежде всего, как и в химической термодинамике, открывается возможность однозначного определения направления вытеснения одной жидкости другой жидкостью. В зависимости от знака изменения свободной энергии можно предсказать, какая из двух граничащих жидкостей будет вытесняться на поверхность данного твердого тела. В случае, если нормальное сродство  $\Delta F^{0A} < 0$ , самопроизвольно вытесняется верхняя из двух жидкостей, если  $\Delta F^{0A} > 0$  – нижняя жидкость.

Таблица 1.

$\theta_0$	$\varphi(\theta_0)$	$\theta_0$	$\varphi(\theta_0)$	$\theta_0$	$\varphi(\theta_0)$	$\theta_0$	$\varphi(\theta_0)$
0	0.609476	48	0.51799	91	0.50001	138	0.524015
3	0.599671	51	0.515362	93	0.500086	141	0.527443
6	0.590652	54	0.512973	96	0.500343	144	0.531169
9	0.582345	57	0.510812	99	0.500773	147	0.535215
12	0.574687	60	0.50887	102	0.501378	150	0.539601
15	0.567619	63	0.507137	105	0.50216	153	0.544353
18	0.561094	66	0.505606	108	0.503123	156	0.549497
21	0.555066	69	0.50427	111	0.50427	159	0.555066
24	0.549497	72	0.503123	114	0.505606	162	0.561094
27	0.544352	75	0.50216	117	0.507137	165	0.567619
30	0.539601	78	0.501378	120	0.50887	168	0.574687
33	0.535214	81	0.500773	123	0.510813	171	0.582346
36	0.531169	84	0.500343	126	0.512973	174	0.590653
39	0.527443	87	0.500086	129	0.515362	177	0.599672
42	0.524015	89	0.50001	132	0.51799	180	0.609476
45	0.52087			135	0.52087		

Кроме того, по данным для нормального сродства для двух жидкостей можно рассчитать изменение свободной энергии при избирательном смачивании, используя аддитивные свойства термодинамических функций.

Таким образом, для серии жидких фаз и твердых тел на основе экспериментальных данных могут быть составлены таблицы стандартных условий ( $\Delta F_{298}^{0.A}$ ,  $\Delta S_{298}^{0.A}$ ,  $\Delta U_{298}^{0.A}$  и др).

Для определения этих параметров при других температурах можно вывести изохору смачивания, используя известное из термодинамики соотношение

$$\Delta F_{298}^{0.A} = \Delta U_{298}^{0.A} - T\Delta S_{298}^{0.A} \quad (33)$$

Выражая изменение энтропии через производную от свободной энергии по температуре и подставляя в (32), получим:

$$\Delta F_{298}^{0.A} = \Delta U_{298}^{0.A} + T \frac{\partial \Delta F_{298}^{0.A}}{\partial T} \quad (34)$$

Используя в качестве интегрирующего делителя  $T^2$  и сворачивая производную, получим:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta F_{298}^{0.A}}{T} \right) = - \frac{\Delta U_{298}^{0.A}}{T^2} \quad (35)$$

Интегрируя уравнение (34) от стандартной величины  $\Delta F_{298}^{0.A}$  до любой температуры, можно определить  $\Delta F^{0.A}$  при этой температуре.

Очевидно, что даже в дифференциальной форме изохора позволяет предсказать зависимость нормального сродства  $\Delta F^{0.A}$  от температуры. Если процесс смачивания протекает с выделением энергии  $Q^{0.A} > 0$  ( $\Delta H^{0.A} < 0$ ), величина  $k = \frac{\Delta F^{0.A}}{T}$

возрастает с увеличением температуры, если  $Q^{0.A} < 0$  ( $\Delta H^{0.A} > 0$ ), то убывает. Такого определенного заключения невозможно сделать, анализируя краевые углы смачивания и их температурную зависимость.

Измеряя напряжение смачивания и поверхностное натяжение на границе жидкость – жидкость и их температурную зависимость (т.е.  $\sigma$ ,  $f_0$ ,  $\frac{\partial \sigma}{\partial T}$  и  $\frac{\partial f_0}{\partial T}$ ), можно, используя термодинамические соотношения, рассчитать энтропию  $\Delta S^{0.A}$  и полную энергию смачивания  $\Delta U^{0.A}$  (тепловой эффект смачивания).

$$\Delta S^{0.A} = - \left( \frac{\partial \Delta F^{0.A}}{\partial T} \right)_r = \frac{\partial}{\partial T} \{ f_0 [1 - \varphi(\theta)] \} \quad (36)$$

или

$$\frac{\partial}{\partial T} [f_0(1 - \varphi(\theta))] = f_0 \frac{\partial [1 - \varphi(\theta)]}{\partial T} + (1 - \varphi(\theta)) \frac{\partial f_0}{\partial T} = \left[ (1 - \varphi(\theta)) \frac{\partial f_0}{\partial T} - f_0 \frac{\partial \varphi(\theta)}{\partial T} \right] \quad (37)$$

После дифференцирования  $\varphi(\theta_0)$  и подобных преобразований имеем:

$$\frac{\partial \varphi(\theta_0)}{\partial T} = \frac{\sqrt{2 + 3\sqrt{2} \sin \theta_0} - 2(1 + \sin \theta_0)^{3/2}}{\cos^2 \theta_0 \sqrt{1 - \sin \theta_0}} \frac{d\theta_0}{dT} \quad (38)$$

или

$$\frac{\partial \varphi(\theta_0)}{\partial T} = \frac{\sqrt{2(1 + \sin \theta_0)} + 3 \sin \theta_0 \sqrt{2(1 + \sin \theta_0)} - 2(1 + \sin \theta_0)^2}{\cos^3 \theta_0} \frac{d\theta_0}{dT} \quad (39)$$

Обозначим

$$M(\theta_0) = \frac{\sqrt{2(1 + \sin \theta_0)} + 3 \sin \theta_0 \sqrt{2(1 + \sin \theta_0)} - 2(1 + \sin \theta_0)^2}{\cos^3 \theta_0}. \quad (40)$$

Значение  $M(\theta_0)$  можно заранее протабулировать.

Таблица 2.

$\theta_0$	$M(\theta_0)$	$\theta_0$	$M(\theta_0)$	$\theta_0$	$M(\theta_0)$	$\theta_0$	$M(\theta_0)$
0	1.414214	48	20.12687	91	-1504552	138	-13.3884
3	1.685448	51	25.1996	93	-55728.4	141	-11.1071
6	1.984809	54	32.09975	96	-6966.16	144	-9.29979
9	2.319142	57	41.73419	99	-2064.03	147	-7.84793
12	2.696713	60	55.60774	102	-870.735	150	-6.66664
15	3.127665	63	76.33888	105	-445.782	153	-5.69412
18	3.624616	66	108.7531	108	-257.939	156	-4.88454
21	4.203476	69	162.3973	111	-162.395	159	-4.20346
24	4.884557	72	257.9427	114	-108.752	162	-3.6246
27	5.694139	75	445.7894	117	-76.3382	165	-3.12765
30	6.666671	78	870.752	120	-55.6073	168	-2.6967
33	7.847959	81	2064.087	123	-41.7339	171	-2.31913
36	9.299833	84	6966.434	126	-32.0995	174	-1.9848
39	11.10714	87	55732.72	129	-25.1994	177	-1.68544
42	13.38845	89	1504900	132	-20.1268	180	-1.41421
45	16.31283			135	-16.3127		

Таким образом, для расчета изменения энтропии можно использовать (37) и, следовательно,

$$\Delta S^{0A} = [1 - \varphi(\theta_0)] \frac{df_0}{dT} - f_0 \frac{d\varphi(\theta_0)}{dT} = [1 - \varphi(\theta_0)] \frac{df_0}{dT} - f_0 M(\theta_0) \frac{d\theta_0}{dT} \quad (41)$$

Для нахождения  $\Delta S^{0A}$  необходимо иметь значения  $\sigma$ ,  $f_0$ ,  $\theta_0$  и их температурные коэффициенты.

Располагая значением  $\Delta F^{0A}$  и  $\Delta S^{0A}$  по известной формуле термодинамики можно определить изменение полной энергии процесса  $\Delta U^{0A}$  (теплоту процесса смачивания).

$$\Delta U^{0A} = \Delta F^{0A} + T\Delta S^{0A} \quad (42)$$

Следует отметить, что экспериментальных данных по теплотам смачивания

в литературе очень мало. Эти данные получены, как правило, для твердых тел в порошкообразном состоянии. Компактные образцы (кристаллы или пластинки) обладают малой удельной поверхностью, при их смачивании имеет место такой малый тепловой эффект, что его практически невозможно зафиксировать в самых чувствительных современных калориметрах. Кроме того, поверхность частиц порошка имеет большое количество дефектов и трудно воспроизводима. Поэтому экспериментальные данные, полученные на порошках разными исследо-

вателями, являются весьма противоречивыми. Термодинамический расчет теплот смачивания по напряжению смачивания позволяет получить более надежные данные по теплотам смачивания молекулярно гладких поверхностей отдельных кристаллов или поверхностей твердого тела с

контролируемой шероховатостью.

В заключении отметим, что общетермодинамический способ описания смачивания открывает возможности использовать и другие многочисленные термодинамические соотношения для анализа этого сложного процесса.

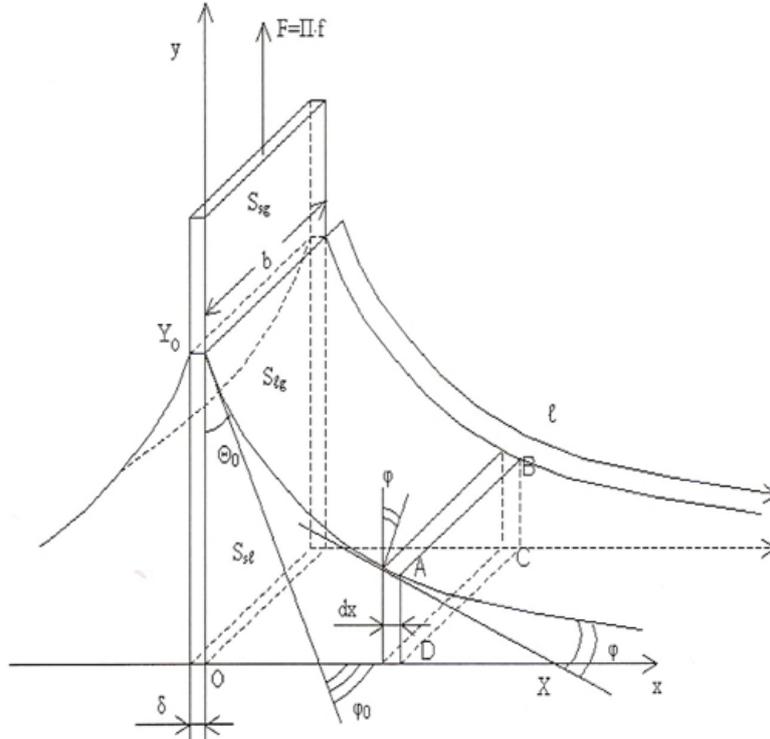


Рис. 1. Схема для расчета изменения поверхностей раздела при смачивании вертикальной пластинки.

### Приложение 1

Расчет изменения свободной энергии при смачивании вертикальной пластинки жидкостью. На рис 1 приведена схема для решения уравнения капиллярности Лапласа с одним радиусом кривизны (плоская стенка).

Запишем уравнение капиллярности Лапласа:

$$\Delta P = \sigma \left( \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1)$$

где  $\Delta P$  – разность давлений в граничащих фазах с границей раздела, характеризующейся двумя главными радиусами кривизны  $R_1$  и  $R_2$ .

Для плоской вертикальной стенки  $R_2 = \infty$ , тогда уравнение (1) принимает вид

$$\Delta P = \frac{\sigma}{R_1} \quad (2)$$

Рассматривая силу, действующую в данной точке «0» на единицу длины периметра смачивания

$$G = \frac{\sigma}{R} dS \cdot d\vec{n} = \frac{\sigma}{R} \cos \varphi \cdot dS = \frac{\sigma}{R} \cdot dx \quad (3)$$

где  $dS$  – единичная площадка на границе раздела  $A_{ж,г}$ ;  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости  $\sigma_{ж,г}$ ;  $R$  – радиус кривизны поверхности мениска на границе жидкость – газ;  $G$  – сила тяжести столба жидкости мениска, равная

$$G = \rho \cdot g \cdot dx \quad (4)$$

и уравновешивающая силу, вызванную кривизной мениска, т.е.

$$\rho \cdot g \cdot dx = \frac{\sigma}{R} dx \quad (5)$$

Выражая радиус кривизны по формулам дифференциальной геометрии, имеем

$$\frac{1}{R} = \frac{y''}{\sqrt{[1 + (y')^2]^3}} \quad (6)$$

Подставляем (6) в (5), окончательно имеем:

$$y'' = \frac{1}{a^2} y \sqrt{[1 + (y')^2]^3} \quad (7)$$

где  $y''$  – вторая производная,  $y'$  – первая производная по  $x$ ;  $a$  – капиллярная постоянная, равная

$$a = \sqrt{\frac{\sigma}{\rho \cdot g}} \quad (8)$$

где  $\rho$  – плотность жидкости;  $g$  – ускорение силы тяжести.

Поскольку  $\varphi_0 = \theta_0 - \pi/2$ , граничные условия для этого случая выразятся следующим образом:

$$y'|_{x=0} = tg\varphi_0 = -ctg\theta_0 \quad (9)$$

$$\lim_{x \rightarrow \infty} y = 0 \quad (10)$$

Уравнение (7) при граничных условиях (9) и (10) было решено ранее [1]. Однако с целью облегчения дальнейшего интегрирования результатов решения в настоящей работе получено решение в параметрической форме. Для решения уравнения (7) обозначим

$$y' = p, \text{ а } y'' = p \frac{dp}{dy}.$$

Подставляя эти значения в (7) и разделяя переменные, получим

$$\frac{p dp}{(1+p^2)^{3/2}} = \frac{y dy}{a^2} \quad (11)$$

Решение уравнения (11) имеет вид

$$-\frac{1}{\sqrt{1+p^2}} = \frac{y^2}{2a} + C \quad (12)$$

где  $C$  – постоянная интегрирования.

Используя граничные условия (10), находим при  $y = 0$  и  $p = 0$ , откуда  $C = -1$  и, следовательно,

$$y = a \sqrt{2 \left( 1 - \frac{1}{\sqrt{1+p^2}} \right)} \quad (13)$$

Формула (13) позволяет определить  $y_0$  – максимальную высоту подъема мениска у стенки. При  $x = 0$   $p = y' = -ctg\theta_0$  и, следовательно,

$$y_0 = a \sqrt{2(1 - \sin\theta_0)} \quad (14)$$

Для окончательного решения уравнения (13) применим метод введения параметра  $t$ . Обозначим

$$p = tg2t \quad (15)$$

Тогда

$$\sqrt{1+p^2} = \sec 2t, \quad (16)$$

а (13) принимает вид

$$y = 2a \sin t \quad (17)$$

$$dy = 2a \cos t dt;$$

$$dx = \frac{dy}{p} = 2a \frac{\cos t}{tg 2t} dt \quad (18)$$

Интегрируя последнее выражение (18), получим

$$x = 2a \left( \cos t + \frac{1}{2} \ln \left| tg \frac{t}{2} \right| \right) + C_1 \quad (19)$$

Таким образом, решение уравнения (7) окончательно имеет вид

$$y = 2a \sin t \quad (20)$$

$$x = 2a \left( \cos t + \frac{1}{2} \ln \left| tg \frac{t}{2} \right| \right) + C_1 \quad (21)$$

где  $C_1$  – постоянная интегрирования, зависящая от равновесного краевого угла смачивания  $\theta_0$ . Постоянная  $C_1$  определяется из граничного условия (9), так как  $\varphi_0 = \theta_0 - \pi/2$ ,  $P_0 = tg\varphi_0$  и, с другой стороны,

$$P_0 = tg 2t_0. \quad tg 2t_0 = tg\varphi_0. \quad (22)$$

Откуда

$$t_0 = \frac{\varphi_0}{2} + \pi = \frac{\theta_0}{2} + \frac{3}{4}\pi \quad (23)$$

Подставляя это значение (23) в (21), получим

$$0 = 2a \left( \cos t_0 + \frac{1}{2} \ln \left| \frac{t_0}{2} \right| \right) + C_1 \quad (24)$$

$$C_1 = -2a \left( \cos t_0 + \frac{1}{2} \ln \left| \frac{t_0}{2} \right| \right) \quad (25)$$

и, подставляя найденное значение  $C_1$  в (21),

окончательно получим

$$y = 2a \sin t \quad (26)$$

$$x = 2a \left( \cos t - \cos t_0 + \frac{1}{2} \ln \left| \frac{tg \frac{t}{2}}{tg \frac{t_0}{2}} \right| \right) \quad (27)$$

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Пригожин, И. Современная термодинамика / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – М. : Мир, 2002. – 461 с.
2. Григорьев, Г.А. Расчет изменения термодинамических функций при смачивании поверхности твердых тел жидкостью / Г.А. Григорьев // Изв. ВУЗов. Черная металлургия. – 1973. – № 5. – С. 119–122.
3. Григорьев, Г. А. Адсорбционное уравнение для процесса смачивания твердого тела жидкостью / Г. А. Григорьев // ДАН СССР. – 1989. – Т. 309, № 6. – С. 1391–1394.

## ПОЛИСТАЦИОНАРНОСТЬ В НЕПРЕРЫВНОМ ПРОЦЕССЕ РАВНОВЕСНОГО ОТКРЫТОГО ИСПАРЕНИЯ С ХИМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИЕЙ

Ю.А. Писаренко, профессор, Д.М. Бирюков, аспирант  
кафедра Химии и технологии основного органического синтеза  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: bmi@sumail.ru

**П**олучена математическая модель процесса непрерывного испарения с химической реакцией, установлен критерий реализации нескольких стационарных состояний, оценена их устойчивость, произведено построение бифуркационных диаграмм.

**Ключевые слова:** полистационарность, реакционная дистилляция, бифуркационная диаграмма.

Возрастающий интерес современных исследователей к реакционно-ректификационным (совмещенным) процессам обусловлен свойственными им экономическими и технологическими преимуществами по сравнению с их традиционными аналогами, предполагающими проведение химической реакции и разделения реакционной смеси в отдельных аппаратах [1–3]. Однако вследствие взаимного влияния химической и разделительной составляющих данный класс процессов характеризуется сложной динамикой поведения. Последнее в свою очередь может приводить к появлению различных нелинейных эффектов, в частности, к явлению полистационарности [4–8]. Следует отметить, что ввиду сложности совмещенных процессов и, как следствие, отсутствию возможности качественного анализа их моделей, исследование таких процессов зачастую представляет собой чрезвычайно сложную задачу. В связи с этим при изучении совмещенных процессов рассматривают предельно упрощенные модели. Полученные при этом результаты [7–9] позволяют выявить общие качественные закономерности поведения таких систем, которые, без сомнения, будут присущи и более сложным реакционно-массообменным процессам.

В качестве объекта исследования нами был выбран простейший реакционно-ректификационный процесс – непрерывное равновесное открытое испарение с химической реакцией. При построении математической модели равновесного открытого испарения с химической реакцией:



или



где  $R_1, R_2$  – реагенты;  $R_3$  – продукт;  $k_1$  и  $k_2$  –

константы скорости реакции; нами были приняты следующие допущения:

- коэффициенты относительной летучести компонентов постоянны;
- смесь трехкомпонентная и зеотропная;
- объем жидкости в системе постоянен;
- мольная плотность смеси постоянна и равна единице;
- жидкость в кубе однородна по своим физико-химическим свойствам;
- жидкость и уходящий из системы пар находятся в равновесии;
- порядок реакции по всем компонентам равен единице;
- константа скорости реакции равна единице;
- испарение происходит в условиях постоянного давления.

В качестве фазового пространства динамической системы выступает концентрационный симплекс, в данном случае, треугольник Гиббса.

Для системы равновесного открытого испарения с химической реакцией (1) запишем материальный баланс по  $i$ -ому компоненту для контура  $I$  (рис. 1):

$$d(Vx_i) = [F(x_i^F - y_i^D) + v_i Vr(\bar{x})]dt, \quad (3)$$

где  $x_i$  – концентрация  $i$ -ого компонента ( $i = \overline{1,3}$ ) в жидкости объемом  $V$ , находящейся внутри системы;  $F$  – скорость подвода и отвода вещества;  $x_i^F$  – концентрация  $i$ -ого компонента в жидком потоке  $F$ , поступающем в систему;  $y_i^D$  – концентрация  $i$ -ого компонента в паровом потоке  $F$ , покидающем систему;  $v_i$  – стехиометрический коэффициент, положительный для продуктов и отрицательный для реагентов;  $r(\bar{x})$  – удельная скорость химической реакции (1) или (2) как функция состава жидкости  $\bar{x}$  объемом  $V$ , находящейся внутри системы;  $t$  – время.

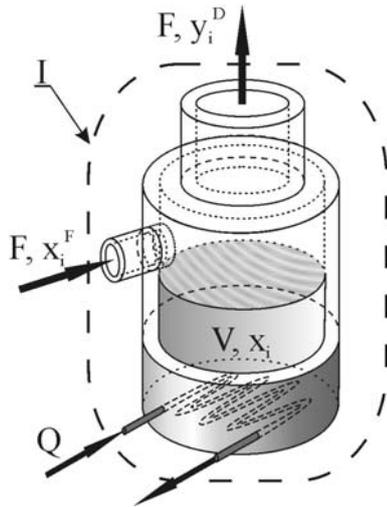


Рис. 1. Схема материальных потоков процесса непрерывного равновесного открытого испарения с химической реакцией.

Принимая во внимание условие постоянства объема жидкости в системе, из уравнения (3) получим дифференциальное уравнение для  $i$ -ого компонента:

$$\frac{dx_i}{dt} = \beta(x_i^F - y_i^D) + v_i r(\bar{x}). \quad (4)$$

Поскольку система содержит три компонента и в любой момент времени справедливо условие:

Тогда, с учетом выражений (4) – (7) для реакции вида (1) можно записать следующую систему дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = \beta \left( x_1^F - \frac{\alpha_{13} x_1}{(\alpha_{13} - 1)x_1 + (\alpha_{23} - 1)x_2 + 1} \right) - x_1 x_2 \\ \frac{dx_2}{dt} = \beta \left( x_2^F - \frac{\alpha_{23} x_2}{(\alpha_{13} - 1)x_1 + (\alpha_{23} - 1)x_2 + 1} \right) - x_1 x_2 \end{cases} \quad (9)$$

где  $\beta = F/V$ , а для двухсторонней реакции (2) с учетом выражений (4)–(6) и (8) – систему:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{d\tau} = \beta' \left( x_1^F - \frac{\alpha_{13} x_1}{(\alpha_{13} - 1)x_1 + (\alpha_{23} - 1)x_2 + 1} \right) - [K_p x_1 x_2 - (1 - x_1 - x_2)^2] \\ \frac{dx_2}{d\tau} = \beta' \left( x_2^F - \frac{\alpha_{23} x_2}{(\alpha_{13} - 1)x_1 + (\alpha_{23} - 1)x_2 + 1} \right) - [K_p x_1 x_2 - (1 - x_1 - x_2)^2] \end{cases} \quad (10)$$

где  $\tau = k_2 t$  и  $\beta' = F/k_2 V$ .

Таким образом, системы уравнений (9) и (10) полностью описывают изменение состояния рассматриваемого совмещенного процесса во времени. Известно, что стационарные состояния характеризуются постоянством переменных, определяющих свойства процесса. Следовательно, приравняв нулю правую часть выражения (4), получим:

$$\begin{aligned} F(x_i^F - y_i^D) &= v_i V r(\bar{x}) = v_i \xi' = \\ &= v_i \frac{\xi'}{F} F = v_i \xi F, \end{aligned} \quad (11)$$

$$d(x_1 + x_2 + x_3) = 0, \quad (5)$$

для описания ее состояния в любой момент времени достаточно двух уравнений типа (4).

Исходя из допущения об идеальности реакционной смеси и постоянстве относительных летучестей компонентов, получаем соотношение, связывающее концентрацию  $i$ -ого компонента в жидкой фазе  $x_i$  и равновесную ей концентрацию  $i$ -ого компонента  $y_i^D$  в паровой фазе:

$$y_i^D = \frac{\alpha_{i3} x_i}{(\alpha_{i3} - 1)x_i + (\alpha_{j3} - 1)x_j + 1}, \quad (6)$$

где  $i$  и  $j$  – номера компонентов,  $i, j = 1, 2; i \neq j$ ;  $\alpha_{i3}$  и  $\alpha_{j3}$  – относительные летучести компонентов  $i$  и 3, и компонентов  $j$  и 3 соответственно.

Из принятых выше допущений, удельную скорость химической реакции  $r(\bar{x})$  для односторонней реакции (1) можно выразить уравнением:

$$r(\bar{x}) = x_1 x_2, \quad (7)$$

а для двухсторонней реакции (2) – выражением:

$$r(\bar{x}) = k_2 (K_p x_1 x_2 - x_3^2), \quad (8)$$

где  $x_3 = 1 - x_1 - x_2$  и константа равновесия  $K_p = k_1/k_2$ .

где  $\xi$  – степень полноты протекания реакции, и, т. к. компоненты 1 и 2 являются реагентами, то  $v_1 = v_2 = -1$ .

На основании уравнения (11) для стационарного состояния в случае односторонней реакции типа (1) можно записать:

$$r(\bar{x}) - \beta \xi = 0 \quad (12)$$

или, для случая двухсторонней реакции:

$$r(\bar{x})/k_2 - \beta \xi = 0 \quad (13)$$

Далее, используя соотношения (6) и (11), выразим  $x_1$  и  $x_2$  как функции от  $\xi$ :

$$x_1 = x_1(\xi) = \frac{\alpha_{23}(x_1^F - \xi)}{\alpha_{13}\alpha_{23} - \alpha_{13}(x_2^F - \xi)(\alpha_{23} - 1) - \alpha_{23}(x_1^F - \xi)(\alpha_{13} - 1)}, \quad (14)$$

$$x_2 = x_2(\xi) = \frac{\alpha_{13}(x_2^F - \xi)}{\alpha_{13}\alpha_{23} - \alpha_{13}(x_2^F - \xi)(\alpha_{23} - 1) - \alpha_{23}(x_1^F - \xi)(\alpha_{13} - 1)}. \quad (15)$$

Далее, исходя из полученных уравнений (14) и (15), а также равенства (7), для односторонней реакции выразим  $r$  как функцию от  $\xi$  и подставим полученное выражение для  $r(\xi)$  в (12) вместо  $r(\bar{x})$ . В результате этого получим:

$$\frac{\alpha_{13}\alpha_{23}(x_1^F - \xi)(x_2^F - \xi)}{[\alpha_{13}\alpha_{23} - \alpha_{13}(\alpha_{23} - 1)(x_2^F - \xi) - \alpha_{23}(\alpha_{13} - 1)(x_1^F - \xi)]^2} - \beta\xi = 0. \quad (16)$$

Аналогично, для двухсторонней реакции, используя уравнения (14), (15) и (8), и учитывая, что исходная смесь содержит только реагенты, выразим  $r$  как функцию от  $\xi$  и подставим полученное выражение для  $r(\xi)$  в (13) вместо  $r(\bar{x})$ . При этом получим следующее выражение:

$$\frac{\alpha_{13}\alpha_{23}[K_p(x_1^F - \xi)(x_2^F - \xi) - 4\alpha_{13}\alpha_{23}\xi^2]}{[\alpha_{13}\alpha_{23} - \alpha_{13}(\alpha_{23} - 1)(x_2^F - \xi) - \alpha_{23}(\alpha_{13} - 1)(x_1^F - \xi)]^2} - \beta\xi = 0. \quad (17)$$

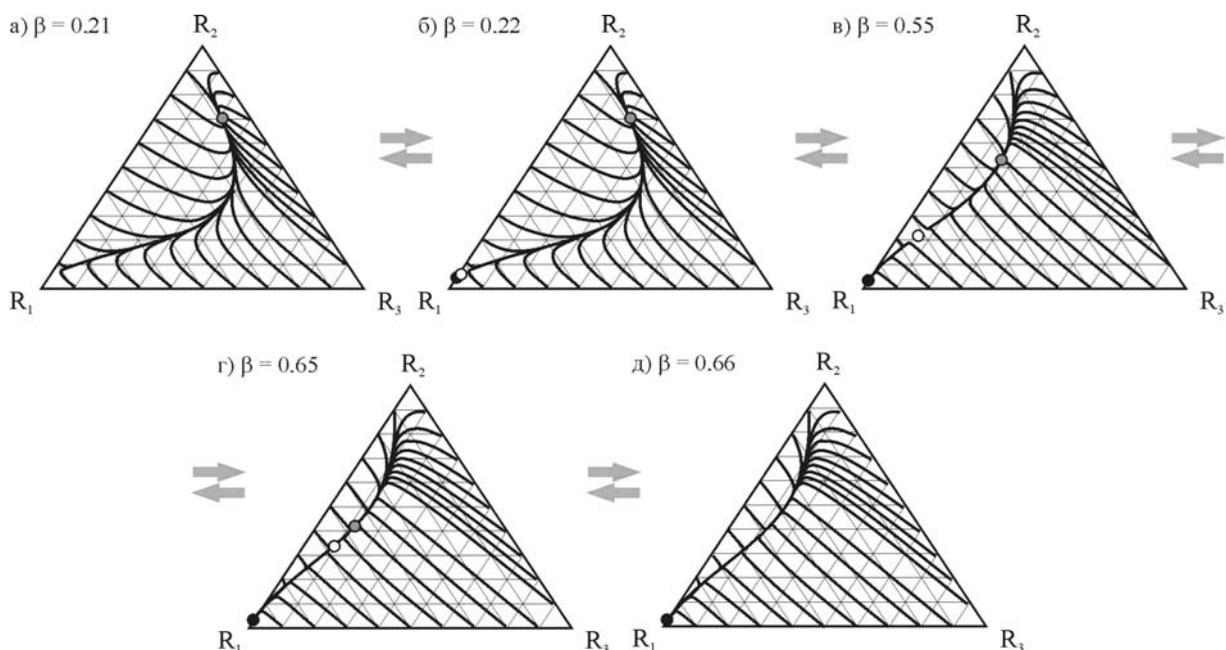


Рис. 2. Эволюция фазовых портретов непрерывного процесса равновесного открытого испарения с односторонней химической реакцией (1) при  $\alpha_{13}=0.002$ ;  $\alpha_{23}=0.200$ ;  $x_1^F=0.30$  мол.д.;  $x_2^F=0.70$  мол.д.

Таким образом, задача поиска возможных стационарных режимов процесса сводится к определению числа корней  $\xi$  уравнения:

$$\Phi(\xi) \equiv r(\xi) - \beta\xi = 0, \quad (18)$$

для односторонней реакции, или, для двухсторонней реакции, корней  $\xi$  уравнения:

$$\Phi(\xi) \equiv r(\xi) / k_2 - \beta\xi = 0. \quad (19)$$

Последним соответствуют точки пересечения кривой  $r(\xi)$  и прямой  $\beta\xi$ , представляющих, соответственно, скорость производства вещества внутри системы и скорость его отвода во внешнюю среду. Подставляя полученные таким образом

значения  $\xi$  в выражения (14) и (15), можно определить координаты особых точек.

Для определения стационарных состояний и построения траекторий процесса в настоящей работе было использовано программное обеспечение, созданное в среде *The Mathworks MatLab*.

Результаты исследования процесса непрерывного равновесного открытого испарения с химической реакцией удобно обобщить в виде набора диаграмм, позволяющего проследить эволюцию фазового портрета соответствующей динамической системы при изменении

какого-либо бифуркационного параметра. В качестве примера на рис. 2 представлена эволюция фазовых портретов системы для случая с односторонней реакцией (1) при  $\alpha_{13}=0.002$ ;  $\alpha_{23}=0.200$ ;  $x_1^F=0.30$  мол.д.;  $x_2^F=0.70$  мол.д. и изменении параметра  $\beta$  от 0.21 до 0.66. Рассмотрим полученные результаты более подробно.

Приведенная на рис. 2 а диаграмма для  $\beta=0.21$  характеризуется единственным стационарным состоянием, и особая точка в концентрационном симплексе представляет собой топологический узел. При увеличении значения  $\beta$  до 0.22 система становится неустойчивой, вследствие чего образуется сложная топологическая структура типа седло-узел (рис. 2 б). В случае, когда  $\beta$  достигает значения 0.55, на диаграмме существуют три особых точки (рис. 2 в), две из которых являются топологическими узлами, а одна, находящаяся между ними, представляет собой седло, т. е. данному случаю отвечает совокуп-

ность трех стационарных состояний. При дальнейшем увеличении рабочего параметра  $\beta$  структура вновь становится неустойчивой (рис. 2 г), и при значении  $\beta = 0.66$  на диаграмме остается единственное стационарное состояние, отвечающее топологическому узлу (рис. 2 д).

Таким образом, изменение значения рабочего параметра  $\beta$  при закреплённом составе исходной смеси оказывает влияние на количество и тип стационарных состояний.

Взаимное расположение  $r(\xi)$  и  $\beta\xi$  определяется физико-химическими свойствами смеси ( $\alpha_{13}$ ,  $\alpha_{23}$ ), а также значениями так называемых бифуркационных параметров:  $x_i^F$  и  $\beta$ . В связи с этим представляет интерес исследование параметрического пространства  $(x_i^F; \beta)$  с целью выявления областей существования полистационарности. В качестве примера на рис. 3 приведена бифуркационная диаграмма для процесса равновесного открытого испарения с односторонней реакцией типа (1).

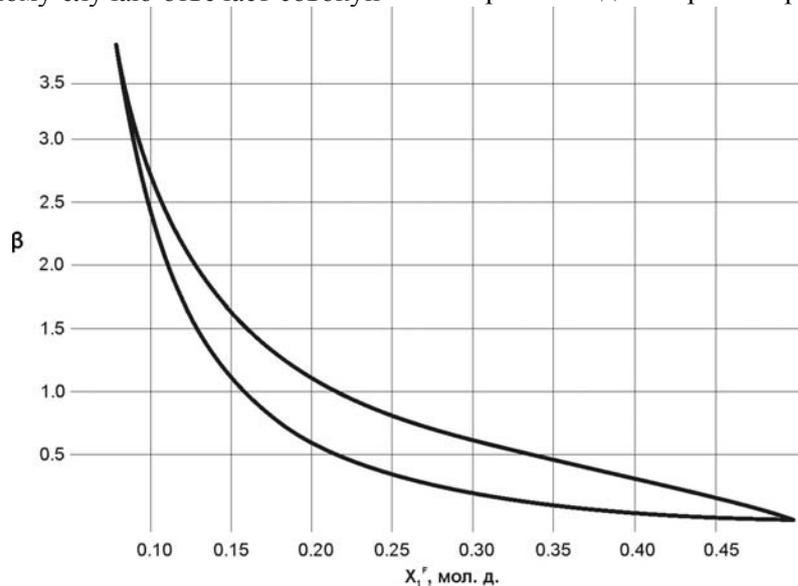


Рис. 3. Диаграмма бифуркации процесса равновесного открытого испарения с односторонней реакцией (1).

Полученные результаты (рис. 3) показывают, что при определенных значениях рабочих параметров ( $x_i^F$  и  $\beta$ ) в параметрическом пространстве выделяются две кривые, отвечающие верхнему и нижнему значениям рабочего параметра  $\beta$ , которым, в свою очередь, соответствуют сложные особые точки на фазовых диаграммах. Внутренней области бифуркационной диаграммы, заключенной между кривыми, отвечают три стационарных состояния. Точкам, не принадлежащим границам или внутренней области бифуркационных диаграмм, соответствует единственное стационарное состояние.

На рис. 4 представлена эволюция фазовых портретов системы для случая с

двухсторонней химической реакцией (2) при изменении бифуркационного параметра  $\beta$  от 1.09 до 3.25.

Из приведенных диаграмм видно, что переход рабочего параметра процесса  $\beta$  через некоторые критические значения, как и в случае с односторонней реакцией, приводит к резкому изменению характера поведения системы, вследствие чего наблюдается изменение структуры ее фазовой диаграммы, при этом изменяются число и тип особых точек. Последнее, в свою очередь, приводит к разделению параметрического пространства  $(x_i^F; \beta; K_p)$  на области, отвечающие различному числу стационарных состояний системы (рис. 5).

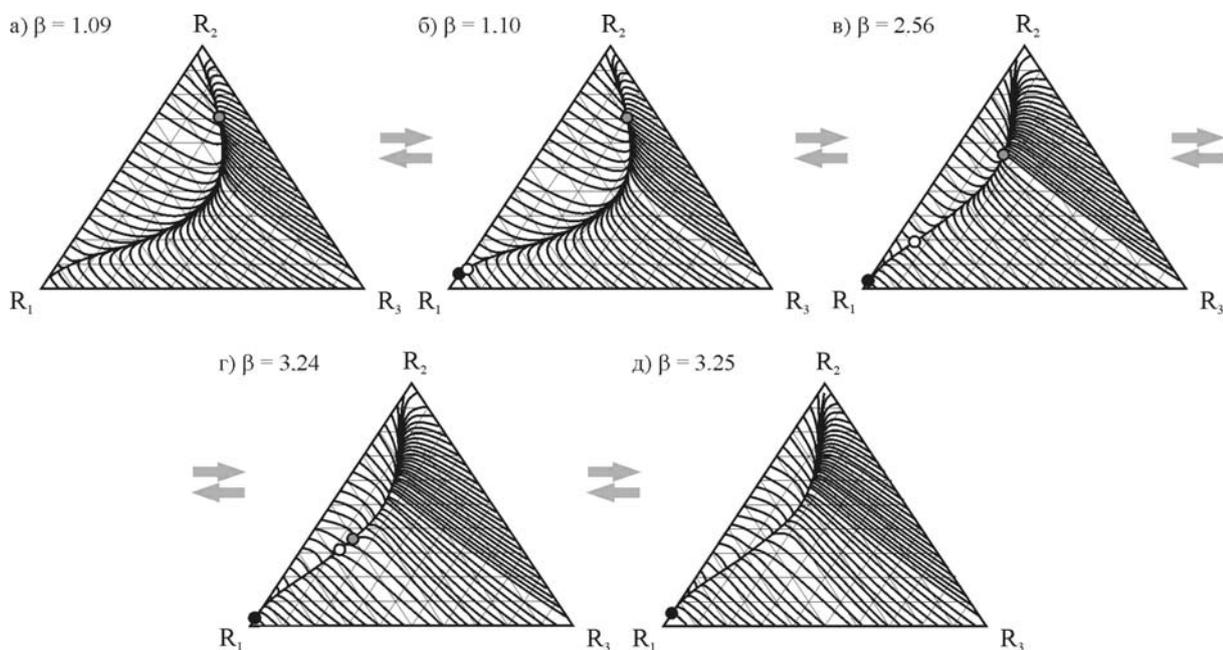


Рис. 4. Эволюция фазовых портретов непрерывного процесса равновесного открытого испарения с двухсторонней химической реакцией (14) при  $\alpha_{13}=0.002$ ;  $\alpha_{23}=0.200$ ;  $x_1^F=0.30$  мол.д.;  $x_2^F=0.70$  мол.д.;  $K_p=5$ .

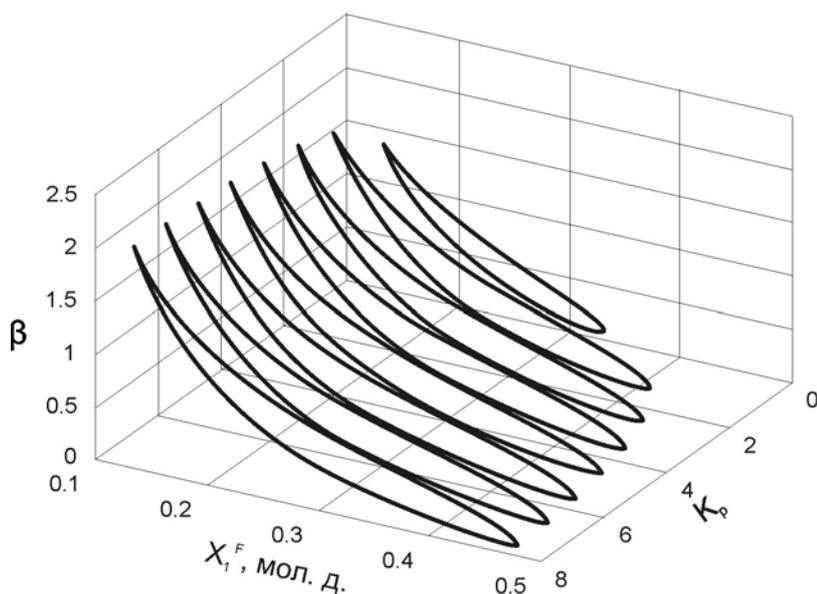


Рис. 5. Диаграмма бифуркации процесса равновесного открытого испарения с двухсторонней реакцией (2).

Таким образом, в результате анализа математической модели процесса равновесного испарения с химической реакцией удалось получить аналитические выражения, полностью определяющие возможные стационарные состояния рассматриваемой системы. Кроме того, результаты, полученные при исследовании, показывают возможность одновременного существования нескольких стационарных режимов работы при фиксированном значении рабочего параметра, в качестве которого нами было

выбрано отношение скорости подачи вещества в аппарат  $F$  к объему реакционной зоны  $V$ . Следует отметить, что при принятых допущениях полистационарность обеспечивается также набором параметров, характеризующих физико-химические свойства рассматриваемой системы (относительными летучестями реагентов, кинетикой химического взаимодействия), а также составом исходной смеси.

Работа поддержана РФФИ, проект № 07-08-00155.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Писаренко, Ю. А. Реакционно-ректификационные процессы: достижения в области исследования и практического использования / Ю. А. Писаренко, К. А. Кардона, Л. А. Серафимов. – М. : – Луч, 2001. – 268 с.
2. Пат. 2 248 342 РФ RU, МКИ C07 C5/13, 5/22, 9/18, 9/21. Способ получения высокооктановой добавки бензина / Ю. А. Писаренко [и др.] – № 2003137522 ; заявлено 29.12.2003 ; опубл. 20.03.2005, Бюл. № 8 – 4 с.
3. Пат. 2 204 549 РФ RU, МКИ C07 C69/14, 67/08. Способ получения алкил ацетатов / Ю. А. Писаренко, К. А. Кардона. – № 2001117278 ; заявлено 26.06.2001 ; опубл. 20.05.2003, Бюл. № 14 – 3 с.
4. Hauan, S. Why Methyl tert-Butyl Ether Production by Reactive Distillation May Yield Multiple Solutions / S. Hauan, T. Hertzberg, K. M. Lien // *Ind. Eng. Chem. Res.* – 1995. – Vol. 34, № 3. – P. 987–991.
5. Mohl, K. D. Multiple Steady States in a Reactive Distillation Column for the Production of the Fuel Ether TAME. I. Theoretical Analysis / K. D. Mohl, A. Kienle, E. D. Gilles // *Chem. Eng. Technol.* – 1998. – Vol. 21, № 2. – P. 133–136.
6. Rapmund, P. Multiple Steady States in a Reactive Distillation Column for the Production of the Fuel Ether TAME. II. Experimental Validation / P. Rapmund, K. Sundmacher, U. Hoffmann // *Chem. Eng. Technol.* – 1998. – Vol. 21, № 2. – P. 136–139.
7. Писаренко, Ю. А. Исследование динамики процесса непрерывного испарения с химической реакцией / Ю. А. Писаренко, О. А. Епифанова, Л. А. Серафимов // – Теор. основы хим. технологии. – 1988. – Т. 22, № 6. – С. 723–728.
8. Писаренко, Ю. А. Полистационарность в процессе равновесного непрерывного испарения с химической реакцией // Ю. А. Писаренко, Л. А. Серафимов // – Теор. основы хим. технологии. – 1992. – Т. 26, № 6. – С. 888–892.
9. Балашов, М. И. Анализ статистики непрерывных совмещенных реакционно-ректификационных процессов / М. И. Балашов, Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 1980. – Т. 14, № 6. – С. 803–808.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНТРОПИИ РАВНОВЕСНОГО ПРОЦЕССА ДИСТИЛЛЯЦИИ С ПОСЛЕДУЮЩЕЙ ПОЛНОЙ КОНДЕНСАЦИЕЙ ПАРОВ

Л.А. Серафимов, профессор, Л.А. Хахин, аспирант, А.К. Фролкова, профессор  
кафедра Химии и технологии основного органического синтеза  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова  
e-mail: dlinn@ya.ru

**И**сследованы равновесный дифференциальный процесс испарения и процесс полной конденсации. Показано, что каждый из этих процессов теоретически может быть представлен как обратимый. Сочетание процессов в последовательности равновесное испарение – полная конденсация даже в случае обратимости составляющих порождает возникновение энтропии за счет неравенства температур, соответствующих дифференциальному равновесному испарению, и конечной температуры полной конденсации.

**Ключевые слова:** испарение, полная конденсация, производство энтропии, термодинамическая оптимизация, энтропия.

Дифференциальные периодические процессы позволяют рассматривать открытые системы как системы, проходящие через непрерывный ряд равновесных состояний. Реальные аналоги таких процессов являются неравновесными процессами. Это связано с тем, что в случае, например, дистилляции система поглощает в каждый момент времени бесконечно малое (или конечное) количество тепла при соответствующей температуре, равной температуре кипения смеси при выбранном давлении. При этом системе передается определенное количество энтропии, так как

$$dS_w = \frac{dq^w}{T^w}, \text{ при } P = const \quad (1)$$

Реакция системы на внешнее воздействие состоит в том, что испаряется бесконечно малое количество смеси  $dm$ , состав которого равновесен составу жидкости в идеализированном процессе. В реальном процессе этот состав не равновесен составу жидкости, но взаимосвязан с последним [1].

Сообщенная системе энтропия расходуется на бесконечно малое изменение энтропии жидкости  $dS^L$  и бесконечно малое количество энтропии, уходящее с паром  $dS^V$ . Так как идеальный процесс обратим, то энтропия не возникает и общее изменение энтропии определяется равенством:

$$dS^L + dS^V = dS_q \quad (2)$$

На самом деле, чтобы подвести тепло  $dq$  в единицу времени к жидкости, необходимо организовать теплообмен между источником энергии и рассматриваемой жидкостью. Это возможно осуществить, если движущая сила теплообмена, представляющая разность

температур теплоносителя ( $T_{TH}$ ) и жидкости ( $T_L$ ), будет конечна, т.е.  $T_{TH} > T_L$ . Последнее означает, что процесс теплообмена – необратимый процесс, а следовательно, энтропия окружающей среды при его осуществлении будет возрастать независимо от того, равновесен пар жидкости или не равновесен. Это понятно, так как необратимый процесс должен содержать хотя бы одну необратимую стадию. Если же принять, что стадия теплообмена обратима, а жидкость равновесна пару, то можно рассматривать равновесное открытое испарение как обратимый процесс.

В термодинамике необратимых процессов [2] принимается постулат, что большинство неравновесных систем находится в состоянии локального термодинамического равновесия, т.е. равновесные соотношения справедливы для термодинамических переменных, определённых в элементарном объеме. При этом все изменение энтропии является полным дифференциалом, величина которого определяется разностью конечного и начального состояния. Это изменение энтропии открытой системы в процессе  $dS$  определяется двумя составляющими:

- изменением энтропии за счет процессов обмена с окружающей средой, обозначаемым  $d_e S$ ;
- возникновением энтропии в системе, обозначаемым  $d_i S$  [3].

Таким образом,  $dS = d_i S + d_e S$ , при этом  $d_e S$  и  $d_i S$  не являются полными дифференциалами, т.е. зависят от организации процесса.

Согласно второму закону термодинамики,  $d_i S$  всегда  $> 0$ . Что касается  $d_e S$ , то эта величина может быть как больше нуля, так и меньше.

Допустим, что изолированная система переходит из неравновесного состояния в равновесное. Тогда  $d_e S = 0$  и следовательно  $dS = d_i S$ , т.е. энтропия системы растет, достигая максимума.

Если перейти от дифференциалов к изменениям вдоль траекторий дистилляции, то, если количество жидкости в испарителе выполняет роль условного времени ( $dt = d \ln m$ ), получим:

$$\frac{dS}{d \ln m} = \frac{d_i S}{d \ln m} + \frac{d_e S}{d \ln m} \quad (3)$$

Соотношению (3) соответствуют следующие случаи [3]:

1 Если  $\frac{d_e S}{dt} > 0$ , то  $\frac{dS}{dt} > 0$ ; (4)

2.1 Если  $\frac{d_e S}{dt} < 0$ , то  $\frac{dS}{dt} > 0$ , при  $\left| \frac{d_e S}{dt} \right| < \left| \frac{d_i S}{dt} \right|$  (5)

2.2 Если  $\frac{d_e S}{dt} < 0$ , то  $\frac{dS}{dt} < 0$ , при  $\left| \frac{d_e S}{dt} \right| > \left| \frac{d_i S}{dt} \right|$  (6)

2.3 Если  $\frac{d_e S}{dt} < 0$ , то  $\frac{dS}{dt} = 0$ , при  $\left| \frac{d_e S}{dt} \right| = \left| \frac{d_i S}{dt} \right|$ . (7)

Последний случай соответствует постоянству энтропии в системе, т.е. условию стационарности процесса. Стационарный процесс дистилляции достигается в особых стационарных точках, соответствующих системе дифференциальных уравнений (8). К таким точкам относятся точки чистых компонентов и азеотропов различной компонентности.

Как известно, в общем случае процесс неравновесной дистилляции описывается системой уравнений Релея [1]:

$$\begin{cases} \frac{dx_1}{dt} = y_1 - x_1 \\ \frac{dx_2}{dt} = y_2 - x_2 \\ \dots\dots\dots \\ \frac{dx_{n-1}}{dt} = y_{n-1} - x_{n-1} \end{cases} \quad (8)$$

где  $dt = d \ln m$ .

В векторной записи эта система уравнений имеет вид:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = \bar{y} - \bar{x} \quad (8 \text{ а})$$

Здесь состав пара  $\bar{y}$ , в общем, не равновесен составу жидкости  $\bar{x}$ . Систему уравнений (8) можно получить, составив мгновенный покомпонентный материальный баланс.

Как в случае открытого равновесного испарения, так и в случае неравновесной

дистилляции, согласно работам [1, 4-5], особые точки могут быть только узлами и седлами. Например, для трехкомпонентных смесей существует 49 типов фазовых портретов, различающихся числом стационарных точек, их типом и расположением относительно друг друга в концентрационном симплексе [1, 6].

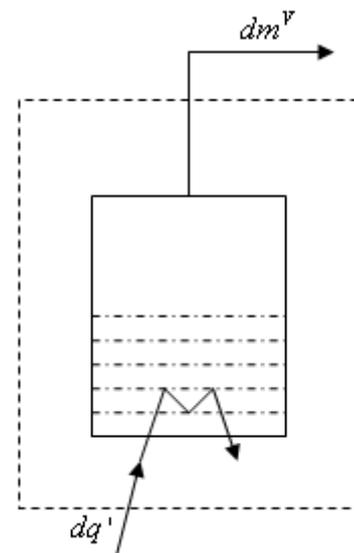


Рис. 1. Схема процесса открытого равновесного испарения. Пунктиром показан пространственный контур.

Рассмотрим процесс открытого равновесного испарения, когда составы пара и жидкости при любом  $t$  равновесны. Схема такого процесса изображена на рис. 1. Пунктиром помечен пространственный контур [7]. Если принять, что теплоперенос от теплоносителя к жидкости испарителя

осуществляется обратимо, то процесс открытого равновесного испарения можно считать обратимым. В этом случае энтропия, которая сообщается системе вместе с теплом ( $dS_q$ ), расходуется на изменение энтропии жидкости  $dS^L$  и энтропию, уходящую с паром  $dS^V$ , т.е. в соответствии с уравнением (2) осуществлен баланс энтропии. Этот баланс можно переписать так [7]:

$$\begin{aligned} \text{Приход } (S) - \text{Уход } (S) = \\ = \text{Накопление } (S), \end{aligned} \quad (9)$$

что и соответствует уравнению (2), так как приход равен  $dS_q$ , уход –  $dS^V$ , а накопление –  $dS^L$ . Уходящий пар в этом случае рассеивается в окружающей среде, откуда и происходит термин «открытое испарение».

Теперь допустим, мы организуем потоки так, как это принято при перегонке. В этом случае пары из испарителя поступают в холодильник, где полностью конденсируются. В связи с этим в каждый момент  $t$  получается  $dm$  жидкости, которая по составу равна пару, уходящему из кипятильника. Т.е. в конденсаторе:

$$\bar{y} = \bar{x} \quad (10)$$

На рис. 2 изображена схема рассматриваемого процесса. Для того, чтобы исключить необратимость, порождаемую смешением, примем, что каждое мгновение приемник жидкости после конденсации меняется и поэтому смешения жидкости в приемнике не происходит.

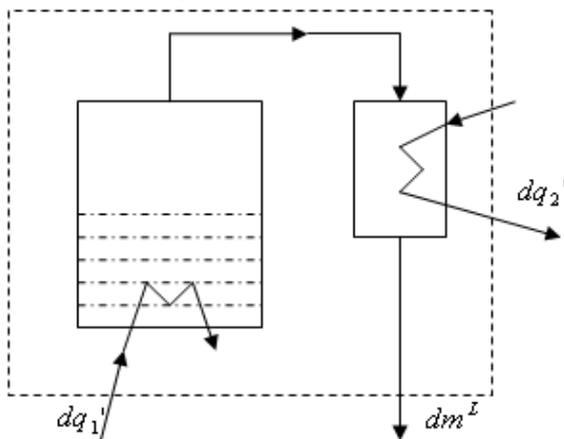


Рис.2. Схема процесса равновесной дистилляции в сочетании с полной конденсацией. Пунктиром показан пространственный контур.

Рассмотрим многокомпонентную смесь, содержащую  $n$  компонентов. Пусть коэффициенты распределения компонентов образуют ряд [8]:

$$K_1 > K_2 > K_3 > \dots > K_n \quad (11)$$

Среди компонентов есть легко-, средне- и тяжелолетучие компоненты. Легколетучий и тяжелолетучий компоненты начинают и замыкают ряд (11) в зависимости от того, в какой области в данный момент находится разделяемая смесь.

Границами областей в случае трехкомпонентных смесей служат единичные  $K$ -линии. Каждая область имеет свое распределение компонентов по летучести, а, следовательно, свой ряд коэффициентов распределения. Это связано с тем, что общих понятий «легколетучий», «среднелетучий» и «тяжелолетучий» даже в идеальных смесях не существует [8]. Эти понятия носят локальный характер и, в общем случае, определяются конфигурацией диаграммы единичных  $K$ -многообразий. Размерность этих многообразий равна  $n-2$ , где  $n$  – число компонентов. На рис. 3 приведены диаграммы единичных  $K$ -линий для случая трехкомпонентных смесей. В каждой из областей, ограниченных этими линиями, имеется свое распределение компонентов по летучести.

Отметим, что при полной конденсации температура всегда будет ниже температуры равновесного испарения в силу того, что независимо от области концентрационного симплекса паровая фаза будет всегда обогащена компонентами, имеющими коэффициент распределения больше единицы. Это подтверждается тем фактом, что в процессе равновесного открытого испарения температура жидкости в кипятильнике непрерывно растет, доказательство чего приведено в работах [4, 9]. На рис. 4 рассмотренная выше закономерность иллюстрируется на примере энтропийной диаграммы бинарной смеси. Как видно, состав конденсата, равный составу пара, имеет более низкую температуру кипения, чем жидкость в испарителе.

Для вывода уравнения баланса энтропии используем структуру уравнения (9).

Для расчета члена накопления определим энтропию начального состояния жидкости в испарителе. До подведения тепла  $dq_1$  она равна  $mS_1^{(L)}$ . Энтропия конечного состояния после ухода  $dm$  молей пара будет равна  $(S_1^{(L)} + dS_1^{(L)})(m - dm)$ .

Накопление после отбрасывания бесконечно малых дифференциалов второго порядка имеет вид:

$$\begin{aligned} (S_1^{(L)} + dS_1^{(L)})(m - dm) - mS_1^{(L)} = \\ = mdS_1^{(L)} - S_1^{(L)} dm = d(S_1^{(L)} m) \end{aligned}$$

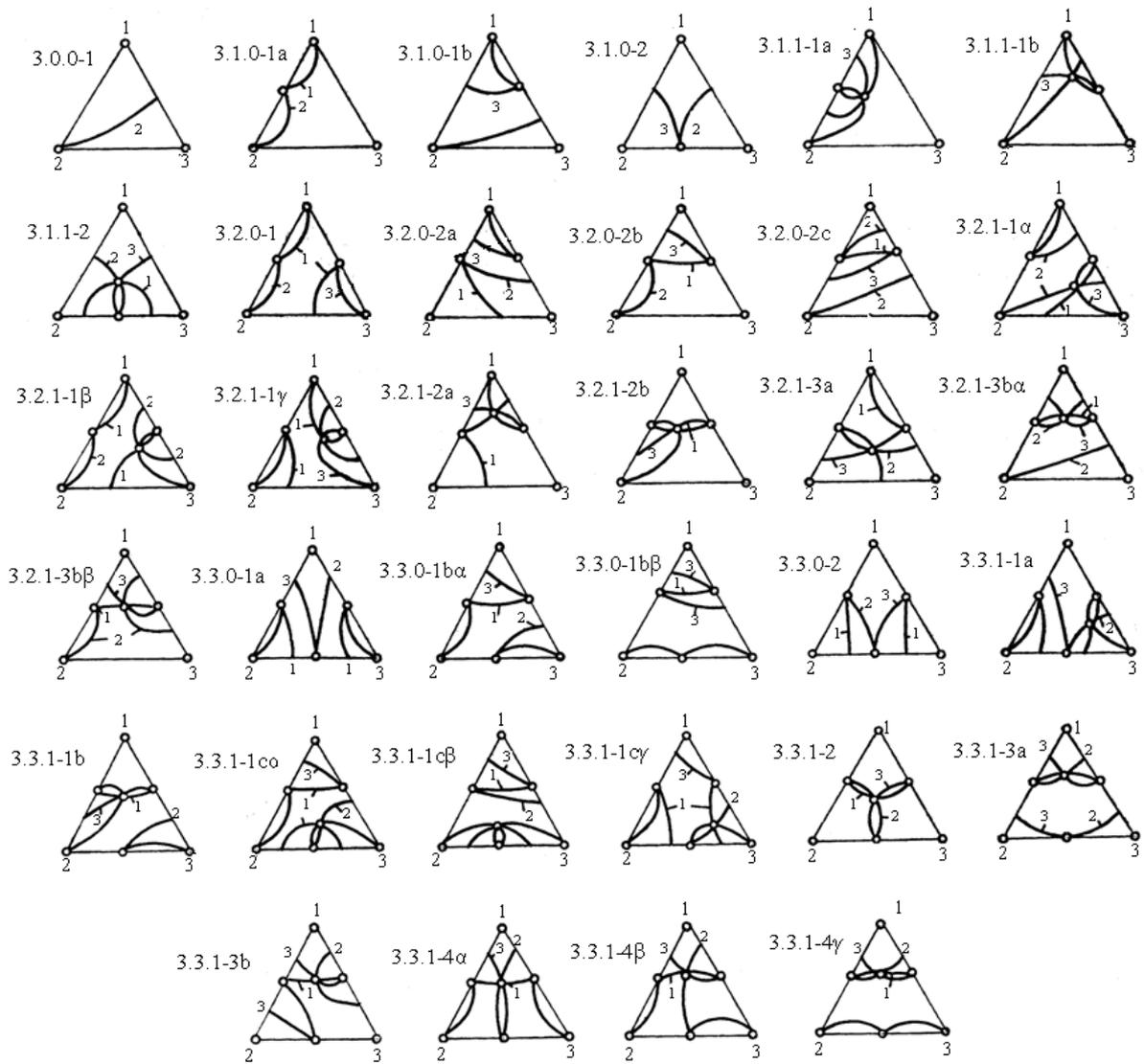


Рис. 3. Типы диаграмм единичных К-линий трехкомпонентных смесей. 1,2,3 – компоненты тройной смеси. Цифры слева от диаграмм – класс, тип и подтип диаграммы.

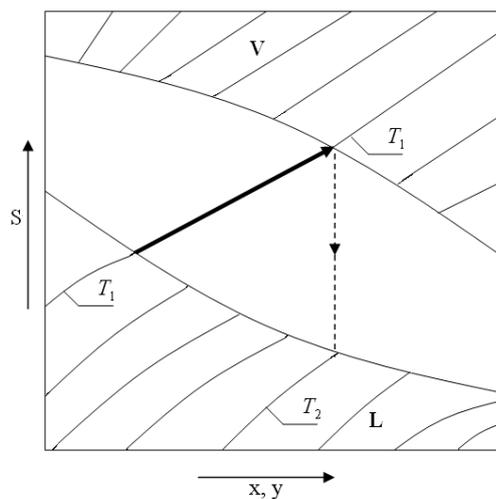


Рис. 4.  $S - x, y$  диаграмма равновесной дистилляции с конденсацией паров бинарной зетропной смеси при постоянном давлении.  $L$  – область жидкой фазы,  $V$  – область паровой фазы,  $T$  – изотермо-изобары,  $a$  – нода жидкость-пар.

Общий баланс в этом случае записывается следующим образом:

$$dS_1^{(q)} - dS_2^{(q)} - S_2^{(L)} dm + d_i S - d(S_1^{(L)} m) = 0 \quad (12)$$

где  $dS_1^{(q)} = \frac{dq_1}{T_1}$ , а  $dS_2^{(q)} = \frac{dq_2}{T_2}$ .

Составляющая  $d_i S$  введена в связи с тем, что температуры равновесного испарения и

Запишем уравнение теплового баланса, используя ту же последовательность вывода. В результате получим:

$$dq_2 - dq_1 + H_2^{(L)} dm + d(H_1^L m) = 0 \quad (15)$$

или,  $dq_1 = dq_2 + H_2^{(L)} dm + d(H_1^L m)$ .

Подставим величину  $dq_1$  в уравнение (14):

$$d_i S = \frac{dq_2}{T_2} - \frac{dq_2 + H_2^{(L)} dm + d(H_1^{(L)} m)}{T_1} + S_2^{(L)} dm + d(S_1^{(L)} m) \quad (16)$$

Окончательно получим:

$$d_i S = dq_2 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{1}{T_1} (dm) (H_2^{(L)} - T_1 S_2^L) - \frac{1}{T_1} [d(H_1^{(L)} m) - T_1 d(S_1^{(L)} m)],$$

или

$$\frac{d_i S}{dm} = \frac{dq_2}{dm} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{1}{T_1} (H_2^{(L)} - T_1 S_2^L) - \frac{1}{T_1} \frac{d}{dm} [(H_1^{(L)} m) - T_1 (S_1^{(L)} m)].$$

Обозначив  $\sigma = \frac{d_i S}{dm}$ , произведем дифференцирование:

$$\sigma = \frac{dq_2}{dm} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{1}{T_1} (H_2^{(L)} - T_1 S_2^L) - \frac{1}{T_1} [H_1^{(L)} - T_1 S_1^{(L)}] - \frac{1}{T_1} \frac{d}{dm} [H_1^{(L)} - T_1 S_1^{(L)}],$$

или:

$$\sigma = \frac{dq_2}{dm} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{1}{T_1} [(H_2^{(L)} - H_1^{(L)}) - T_1 (S_2^{(L)} - S_1^{(L)})] - \frac{1}{T_1} \frac{d}{d \ln m} [H_1^{(L)} - T_1 S_1^{(L)}] \quad (17)$$

Допустим, введено условие стационарной точки.

В этом случае  $\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_1} = \frac{1}{T}$ ;

$H_2^{(L)} = H_1^{(L)} = const$ ;  $S_2^{(L)} = S_1^{(L)} = const$ ,

следовательно  $\sigma = 0$ . Таким образом, если принять, что равновесное испарение и полная конденсация – обратимые процессы, то производство энтропии будет равно нулю только в стационарных особых точках, т.е. в том случае, если перегоняется чистый компонент или азеотроп любой компонентности (от 2-х до  $n$ ).

В остальных случаях изменение состава в испарителе приводит к производству энтропии, хотя каждый из рассмотренных процессов (испарение и конденсация) может быть, в принципе, принят обратимым.

полной конденсации отличаются друг от друга.

Разрешим уравнение (12) относительно члена  $d_i S$

$$d_i S = dS_2^{(q)} - dS_1^{(q)} + S_2^{(L)} dm + d(S_1^{(L)} m) \quad (13)$$

или

$$d_i S = \frac{dq_2}{T_2} - \frac{dq_1}{T_1} + S_2^{(L)} dm + d(S_1^{(L)} m) \quad (14)$$

полной конденсации отличаются друг от друга.

$$dq_2 - dq_1 + H_2^{(L)} dm + d(H_1^L m) = 0 \quad (15)$$

или,  $dq_1 = dq_2 + H_2^{(L)} dm + d(H_1^L m)$ .

Подставим величину  $dq_1$  в уравнение (14):

$$d_i S = \frac{dq_2}{T_2} - \frac{dq_2 + H_2^{(L)} dm + d(H_1^{(L)} m)}{T_1} + S_2^{(L)} dm + d(S_1^{(L)} m) \quad (16)$$

Окончательно получим:

$$d_i S = dq_2 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{1}{T_1} (dm) (H_2^{(L)} - T_1 S_2^L) - \frac{1}{T_1} [d(H_1^{(L)} m) - T_1 d(S_1^{(L)} m)],$$

или

$$\frac{d_i S}{dm} = \frac{dq_2}{dm} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{1}{T_1} (H_2^{(L)} - T_1 S_2^L) - \frac{1}{T_1} \frac{d}{dm} [(H_1^{(L)} m) - T_1 (S_1^{(L)} m)].$$

Обозначив  $\sigma = \frac{d_i S}{dm}$ , произведем дифференцирование:

$$\sigma = \frac{dq_2}{dm} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{1}{T_1} (H_2^{(L)} - T_1 S_2^L) - \frac{1}{T_1} [H_1^{(L)} - T_1 S_1^{(L)}] - \frac{1}{T_1} \frac{d}{dm} [H_1^{(L)} - T_1 S_1^{(L)}],$$

или:

$$\sigma = \frac{dq_2}{dm} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) - \frac{1}{T_1} [(H_2^{(L)} - H_1^{(L)}) - T_1 (S_2^{(L)} - S_1^{(L)})] - \frac{1}{T_1} \frac{d}{d \ln m} [H_1^{(L)} - T_1 S_1^{(L)}] \quad (17)$$

Приняв обратимыми две составляющие сложного процесса, мы оставили без изменения конструктивные особенности установки. Известно, что конструктивные характеристики вносят свой вклад в вариантность технологических систем [10–11]. Эти же характеристики, очевидно, порождают необратимость в том случае, когда каждая составляющая процесса является обратимой. Последнее говорит о том, что причисление идеализированных аналогов реальных процессов к обратимым процессам при бесконечно малом изменении переменных не всегда оправдано.

Что же происходит, когда рассматривается данный процесс в стационарной точке? В этом случае система характеризуется циклическим изменением энтропии, т.е. испарение и конденсация являются составляющими опре-

деленного цикла. Так как идеализированная система возвращается в исходное состояние, общее изменение энтропии в этом случае равно нулю. В случае реальных систем в стационарной точке энтропия внутри системы остается неизменной, а энтропия в окружающей среде возрастает.

Величину

$$T_0 q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = T_0 \Delta S \quad (18)$$

Бенедикт [12] назвал работой разделения. Здесь  $T_0$  – температура окружающей среды,  $T_1$  – температура, при которой подводится тепло  $q$  к системе, а  $T_2$  – температура, при которой это тепло отводится. Следовательно, если отнести уравнение (18) к  $T_0$ , то получим

$$Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) = \Delta S, \text{ т.е. работу разделения в}$$

энтропийном выражении. Это определение работы разделения отличается от работы разделения, которая выражается изменением потенциала Гиббса при постоянном давлении и температуре, взятых с обратным знаком [12, 13]. Например, для ректификации эта работа разделения в энтропийном выражении имеет вид:

$$\frac{A}{T} = R \left[ Dg^D + Wg^W - Fg^F \right]_{T=const}^{P=const}; \quad (19)$$

В нашем случае величину  $\frac{dq_2}{dm} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

в уравнении (17) можно трактовать как работу разделения, выраженную в терминах изменения энтропии. Но производство работы разделения сопровождается, в общем случае, увеличением энтропии.

С одной стороны, процесс разделения противоположен процессу смешения и, следовательно, энтропия системы при

разделении должна уменьшаться. Однако она возрастает в окружающей среде за счет того, что  $T_2 < T_1$ , т.е. тепло обесценивается, независимо от того подводится оно к системе или отводится из системы, обратим этот процесс или не обратим. Можно представить себе прут из железа очень большой длины, к одному торцу которого подводится тепло при  $T_1$ , а с другого отбирается тепло при температуре  $T_2$ . Допустим, что тепло не рассеивается, проходя по пруту, он хорошо изолирован. В системе такого типа теплоперенос осуществляется обратимо, так как температуры соседних сечений отличаются на очень малую, в пределе бесконечно малую величину. Однако такой обратимый теплоперенос вызывает изменение в окружающей среде, энтропия которой растет, т.е. система производит энтропию, которая сбрасывается в окружающую среду вместе с теплом. Таким образом, представление обратимого процесса, как процесса, параметры которого изменяются на бесконечно малые величины, требует уточнения.

Необходимо также отметить, что многоступенчатые процессы, которые являются стационарными, поглощают и выделяют в окружающую среду тепловые и материальные потоки. Если при этом процесс не является циклическим, и приход в систему энтропии и выход из нее происходят при разных температурах, то появляется возможность оптимизировать процесс, используя в качестве критерия экстремум производства энтропии. Вид экстремума зависит от выбора независимых переменных процесса.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 07-08-00155.*

## ОБОЗНАЧЕНИЯ

$q$  – количество тепла;  $S$  – энтропия;  $H$  – энтальпия;  $T$  – температура;  $m$  – количество вещества;  $\bar{y}$  – состав паровой фазы;  $\bar{x}$  – состав жидкой фазы;  $t = \ln m$  – условное время;  $K$  – коэффициент распределения;  $\sigma$  – производство энтропии;  $A$  – количество максимальной (минимальной) работы;  $D$  – количество молей дистиллята;  $W$  – количество молей кубового продукта;  $F$  – количество молей исходной смеси;  $g$  – функция Гиббса.

## ИНДЕКСЫ относятся:

Нижние:  $n = 1, 2, 3, \dots$  – к компоненту  $n$ ;  $0$  – к окружающей среде;  $1, 2$  – к испарению и конденсации;  $i$  – к производству энтропии;  $e$  – к обмену энтропией с окружающей средой;

$TH$  – к теплоносителю;  $L$  – к жидкости.

Верхние:  $V$  – к паровой фазе;  $L$  – к жидкой фазе;  $D$  – к дистилляту;  $W$  – к кубу.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Серафимов, Л. А. Классификация фазовых портретов реальной периодической дистилляции / Л. А. Серафимов // Теор. основы хим. технологии. – 2001. – Т. 35, № 3. – С. 252.
2. Пригожин, И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – М. : Мир, 2002. – 462 с.
3. Рубин, А. Б. Термодинамика биологических процессов. / А. Б. Рубин. – М. : Изд. МГУ, 1976. – 240 с.
4. Жаров, В. Т. Физико-химические основы дистилляции и ректификации / В. Т. Жаров, Л. А. Серафимов. – М. : Химия, 1975. – 240 с.
5. Серафимов, Л. А. Термодинамико-топологический анализ диаграмм гетерогенного равновесия многокомпонентных смесей / Л. А. Серафимов // Журн. физ. химии. – 2002. – Т. 76, № 8. – С. 1351.
6. Серафимов, Л. А. Теоретические принципы построения технологических схем ректификации неидеальных многокомпонентных смесей : автореф. дисс...доктора техн. наук : 02.00.08 / Серафимов Леонид Антонович. – М., 1967. – 44 с.
7. Захаренко, В. В. Модуль баланса / В. В. Захаренко, Л. А. Серафимов, В. Г. Айнштейн // Высшее образование России. – 1994. – № 1. – С. 173.
8. Серафимов, Л. А. Реализация первого закона Коновалова в многокомпонентных идеальных смесях / Л. А. Серафимов, А. В. Фролкова, Т. В. Челюскина // Теор. основы хим. технологии. – 2007. – Т. 41, № 4. – С. 467.
9. Изменение температуры вдоль траекторий равновесной конденсации многокомпонентных смесей / А. К. Фролкова [и др.] // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 2. – С. 62.
10. Seader, J. D. Separation process principles / J. D. Seader, E. Henley. – NY : John Wiley & Sons, 1998. – 920 p.
11. Henley, E. Equilibrium stage separation operation in Chemical Engineering / E. Henley, J. D. Seader. – NY : John Wiley & sons, 1958. – 120 p.
12. Бенедикт, М. Многоступенчатые процессы разделения / М. Бенедикт // Физическая химия разделения смесей. – М., 1949. – С. 11.
13. Додж, Б. Ф. Химическая термодинамика / Б. Ф. Додж. – М. : Ин. лит., 1950. – 786 с.

## КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА ТИОКАРБАМИДНОГО КОМПЛЕКСА ИРИДИЯ

*Т.М. Буслаева, профессор, Е.В. Копылова, научный сотрудник,*

*\*В.В. Кравченко, старший научный сотрудник,*

*\*Г.А. Федорова, старший научный сотрудник*

*кафедра Химии и технологии редких и рассеянных элементов  
им. К.А. Большакова МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*\*центр коллективного пользования МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: buslaevatm@mail.ru*

**В**заимодействием водных растворов  $K_3[IrCl_6]$  и тиокарбамида (Thio,  $SC(NH_2)_2$ ) при нагревании синтезирован комплекс, имеющий брутто-состав  $[Ir(Thio)_3Cl_3]$ . Методом рентгеноструктурного анализа установлено, что его кристаллы имеют моноклинную сингонию, пр. гр.  $C2/c$ ,  $a = 13.492(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.264(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.979(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.79(3)^\circ$ ,  $V = 2782.00(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ . Структура состоит из двух кристаллографически независимых позиций иридия: координационная сфера атома  $Ir(1)$  включает в себя два атома  $Cl$  и четыре –  $S$ , а  $Ir(2)$  – четыре атома  $Cl$  и два атома  $S$ . Координация молекул Thio к иридию осуществляется через атом серы.

**Ключевые слова:** иридий, тиомочевина, комплекс, синтез, структура

Тиомочевина (Thio) относится к классу тиоамидных лигандов, образующих многочисленные соединения со всеми металлами платиновой группы [1]. Она играет важную роль в технологии платиновых металлов и аналитической практике. Однако сведения о комплексах иридия с Thio по сравнению с другими элементами платиновой группы крайне ограничены [2–5]. Из литературы известно [3], что при взаимодействии  $(NH_4)_2[IrCl_6]$  с тиомочевинной происходит восстановление иридия(IV) до иридия(III), и образуется соединение состава  $[Ir(SC(NH_2)_2)_3Cl_3]$ . Однако описанная в [3, 4] методика синтеза комплекса указанного состава не позволяет добиться воспроизводимости конечного результата; кроме того, до настоящего времени не установлено строение комплекса, отсутствуют его спектральные характеристики, данные по термической устойчивости и т.д.

Цель настоящей работы – оптимизация условий синтеза комплекса иридия(III) с тиомочевинной в солянокислом растворе и получение данных о его молекулярном и кристаллическом строении.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных соединений брали гексахлороиридат(III) калия  $K_3[IrCl_6]$ , полученный по известной методике [2], тиомочевину (Thio) квалификации «чда» (ГОСТ 6344-73) и  $HCl$  квалификации «хч».

Анализ выделенных соединений на углерод, водород и азот проводили на элементном анализаторе EA 1112 производства фирмы «TermoFinigan», Италия (погрешность

анализа составляет 0.2-0.3% абс.). Определение  $S$  и  $Cl$  выполняли титриметрическим методом после сжигания вещества в колбе Шонигера [6]. Точность определения – 0.3-0.4% абс. Твердые образцы анализировали на иридий гравиметрически – восстановлением навески вещества в токе водорода при температуре 550 – 600 °C; растворы – методом «трех кислот», как описано в [7].

ИК спектры поглощения в области 4000 – 50  $cm^{-1}$  регистрировали на ИК-Фурье спектрометре Equinox 55 фирмы «Bruker», Германия. Поскольку стандартная процедура прессования таблеток исследуемого вещества с бромидом калия может привести к нежелательным взаимодействиям кристалла и матрицы, мы использовали более щадящую методику – измерение спектров диффузного отражения комплекса с последующей математической обработкой полученной спектрограммы по формализму процедуры Кубелки-Мунка (программный продукт OPUS, версия 5.5). Разрешение прибора составляет 2  $cm^{-1}$ , точность определения волнового числа – 0.1  $cm^{-1}$ .

Рентгеноструктурный монокристалльный эксперимент проводили на дифрактометре Enraf Nonius CAD4 при комнатной температуре ( $MoK_\alpha$  – излучение,  $\beta$  – фильтр). Для рентгеноструктурного анализа (РСА) был отобран кристалл размером 0.38 × 0.14 × 0.02 мм. Структуру расшифровывали прямым методом по комплексу программы SHELX-97 [8] и уточняли методом наименьших квадратов в полноматричном анизотропном приближении по  $F^2$ . Атомы  $H$  помещали в

вычисленные позиции и уточняли их положение с фиксированными тепловыми параметрами  $U_j$ , равными 0.8.

Основные кристаллографические параметры и результаты уточнения полученного комплекса приведены в табл. 1; значения

позиционных и эквивалентных тепловых параметров базисных атомов соединения приведены в табл. 2, основные величины межатомных расстояний и валентных углов – в табл. 3, 4.

Таблица 1. Кристаллографические данные и основные характеристики эксперимента для структуры синтезированного комплекса.

Химический состав	[Ir(SC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> ]
T, K	293
Размеры образца, мм	0.38 × 0.14 × 0.02
$\mu$ , см <sup>-1</sup>	10.609
Метод сканирования	$\omega$
$a$ , Å	13.492(3)
$b$ , Å	8.264(2)
$c$ , Å	24.979(5)
$\beta$ , град.	92.79(3)
$V$ , Å <sup>3</sup>	2782(1)
Пространственная группа, Z	C2/c, 8
Области $h, k, l$	$0 \leq h \leq 16$ $0 \leq k \leq 10$ $-30 \leq l \leq 30$
Общее число измеренных отражений, $I > 0$	2686
Весовая схема	$1/\sigma^2(F^2)$
Число независимых отражений, $I > 2\sigma(I)$	2573
Число уточняемых параметров	148
Факторы расходимости $R/R_w$ , %	3.14 / 7.83
Параметр качества уточнения S	1.10
Остаточные пики $\Delta\rho_{\max} / \Delta\rho_{\min}$ , э/Å <sup>3</sup>	1.809 / -1.173

Таблица 2. Координаты базисных атомов и их эквивалентные тепловые параметры  $U_{\text{экв}}$  (Å<sup>2</sup>) для структуры синтезированного комплекса

Атом	$x$	$y$	$Z$	$U_{\text{экв}}$ , Å <sup>2</sup>
Ir(1)	0	0	0	0.030(1)
Ir(2)	0.4311(1)	0.2500	0.0023(1)	0.023(1)
Cl(1)	0.1472(2)	-0.1272(4)	0.340(1)	0.049(1)
Cl(2)	-0.1020(2)	0.4233(3)	0.3243(1)	0.039(1)
Cl(3)	0	0.1460(4)	2500	0.036(1)
Cl(4)	0	0.7161(4)	2500	0.048(1)
S(1)	-0.0355(2)	0.0701(3)	0.0892(1)	0.042(1)
S(2)	0.0918(2)	0.2457(4)	0.0060(1)	0.056(1)
S(3)	-0.1337(2)	0.4111(3)	0.1854(1)	0.032(1)
C(1)	-0.1469(8)	-0.0026(13)	0.1100(4)	0.045(2)
C(2)	0.0713(9)	0.3747(14)	-0.0471(5)	0.054(3)
C(3)	-0.2324(6)	0.5385(11)	0.1956(4)	0.035(2)
N(1)	-0.1564(7)	-0.0303(15)	0.1600(4)	0.074(3)
N(2)	-0.2228(8)	-0.0270(20)	0.0774(5)	0.115(6)
N(3)	0.1085(11)	0.5192(15)	-0.0460(5)	0.091(4)
N(4)	0.0148(9)	0.3388(15)	-0.0897(5)	0.090(4)
N(5)	-0.3091(5)	0.5293(13)	0.1612(4)	0.068(3)
N(6)	-0.2353(5)	0.6365(11)	0.2365(3)	0.045(2)

Таблица 3. Основные межатомные расстояния в структуре синтезированного тиокарбамидного комплекса иридия(III)

Связь	d, Å	Связь	d, Å
Ir(1)-S(1)	2.373(3)	Ir(2)-S(3)#2	2.366(2)
Ir(1)-S(1)#1	2.373(3)		
Ir(1)-Cl(1)#1	2.368(2)	S(1)-C(1)	1.722(10)
Ir(1)-Cl(1)	2.368(2)	S(2)-C(2)	1.714(12)
Ir(1)-S(2)#1	2.379(3)	S(3)-C(3)	1.727(9)
Ir(1)-S(2)	2.379(3)		
		N(1)-C(1)	1.284(14)
Ir(2)-Cl(4)	2.355(4)	N(2)-C(1)	1.293(14)
Ir(2)-Cl(3)	2.356(3)	N(3)-C(2)	1.295(15)
Ir(2)-Cl(2)	2.364(2)	N(4)-C(2)	1.313(16)
Ir(2)-Cl(2)#2	2.364(2)	N(5)-C(3)	1.315(12)
Ir(2)-S(3)	2.366(2)	N(6)-C(3)	1.305(12)

Таблица 4. Основные валентные углы в структуре тиокарбамидного комплекса иридия(III)

Угол	ω, град	Угол	ω, град
Cl(1)#1-Ir(1)-Cl(1)	180.00(14)	Cl(4)-Ir(2)-S(3)	94.01(5)
Cl(1)#1-Ir(1)-S(1)	91.41(9)	Cl(3)-Ir(2)-S(3)	85.99(5)
Cl(1)-Ir(1)-S(1)	88.59(9)	Cl(2)-Ir(2)-S(3)	94.55(8)
Cl(1)#1-Ir(1)-S(1)#1	88.59(9)	Cl(2)#2-Ir(2)-S(3)	85.23(8)
Cl(1)-Ir(1)-S(1)#1	91.41(9)	Cl(4)-Ir(2)-S(3)#2	94.01(5)
S(1)-Ir(1)-S(1)#1	180.00(4)	Cl(3)-Ir(2)-S(3)#2	85.99(5)
Cl(1)#1-Ir(1)-S(2)#1	86.07(11)	Cl(2)-Ir(2)-S(3)#2	85.23(8)
Cl(1)-Ir(1)-S(2)#1	93.93(11)	Cl(2)#2-Ir(2)-S(3)#2	94.55(8)
S(1)-Ir(1)-S(2)#1	98.02(10)	S(3)-Ir(2)-S(3)#2	171.99(11)
S(1)#1-Ir(1)-S(2)#1	81.98(10)	C(1)-S(1)-Ir(1)	114.6(4)
Cl(1)#1-Ir(1)-S(2)	93.93(11)	C(2)-S(2)-Ir(1)	114.7(4)
Cl(1)-Ir(1)-S(2)	86.07(11)	C(3)-S(3)-Ir(2)	115.1(3)
S(1)-Ir(1)-S(2)	81.98(10)	N(1)-C(1)-N(2)	118.1(11)
S(1)#1-Ir(1)-S(2)	98.02(10)	N(1)-C(1)-S(1)	119.1(8) 122.8(9)
S(2)#1-Ir(1)-S(2) Cl(4)-	180.00(13)	N(2)-C(1)-S(1)	115.8(11) 120.6(11)
Ir(2)-Cl(3)	180.000(1)	N(3)-C(2)-N(4)	123.5(9) 119.8(8)
Cl(4)-Ir(2)-Cl(2)	91.56(6)	N(3)-C(2)-S(2)	123.1(7) 117.1(7)
Cl(3)-Ir(2)-Cl(2)	88.44(6)	N(4)-C(2)-S(2)	
Cl(4)-Ir(2)-Cl(2)#2	91.56(6)	N(6)-C(3)-N(5)	
Cl(3)-Ir(2)-Cl(2)#2	88.44(6)	N(6)-C(3)-S(3)	
Cl(2)-Ir(2)-Cl(2)#2	176.87(12)	N(5)-C(3)-S(3)	

#1 -x,-y,-z, #2 -x,y,-z+1/2

Термогравиметрический анализ (ТГА) полученного комплекса проводили на термоанализаторе NETZSCH STA 449 PC в корундовом тигле на воздухе. Полученные данные обрабатывали с помощью программного обеспечения «NETZSCH-analysis».

**Синтез  $[\text{Ir}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_3\text{Cl}_3]$ .** Навеску  $\text{K}_3[\text{IrCl}_6]$  массой 0.500 г растворяли в 3 мл воды при нагревании. Полученный горячий (60-70° С) раствор вливали в кипящий 3.5% – ный водный раствор Thio. Навеску Thio для приготовления такого раствора рассчитывали из соотношения Ir : Thio = 1 : 3. Реакционную смесь охлаждали до комнатной температуры, выпадение кристаллов начиналось сразу. Полученный осадок отфильтровывали, про-

мывали водой, спиртом и высушивали в струе воздуха, затем исследовали методами элементного химического анализа, ИК спектроскопии и РСА. Выход 81.4 %; однородные блестящие кристаллы желто-коричневого цвета.

Согласно данным химического анализа, найдено, %: Ir 36.3; S 18.2; Cl 20.4; N 15.7; C 6.9; вычислено на брутто-состав  $\text{Ir}(\text{Thio})_3\text{Cl}_3$ , %: Ir 36.49; S 18.26; Cl 20.22; N 15.95; C 6.84. ИК спектр: 3380, 3291, 3198 ( $\nu(\text{NH}_2)$ ); 2688 (проявление водородных связей); 1616 ( $\delta(\text{NH}_2)$ ); 1500, 1461, 1419, 1377 ( $\nu(\text{NCN})$ ); группа не разрешившихся полос с максимумом при 1088 ( $\delta(\text{NH}_2^+)$ ,  $\nu(\text{NCN}^+)$ ,  $\nu(\text{C}=\text{S})$ ); 702 ( $\nu(\text{C}=\text{S}^+)$ ,  $\nu(\text{NCN})$ ); 540, 473, 447 ( $\beta(\text{SCN})$ ,  $\delta(\text{NCN})$ ).

Полученное вещество практически не растворимо в воде и спирте. Оно устойчиво на воздухе до ~255 °С. В интервале температур 255-285 °С основными продуктами термодесорбции являются соляная кислота, аммиак, продукты разложения тиомочевины. В диапазоне температур 510-800 °С проис-

ходит окисление остатков металла и при  $t > 800^\circ\text{C}$  - образование металлического иридия.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В кристаллической структуре полученного соединения имеются два кристаллографически независимых атома иридия (рис. 1).

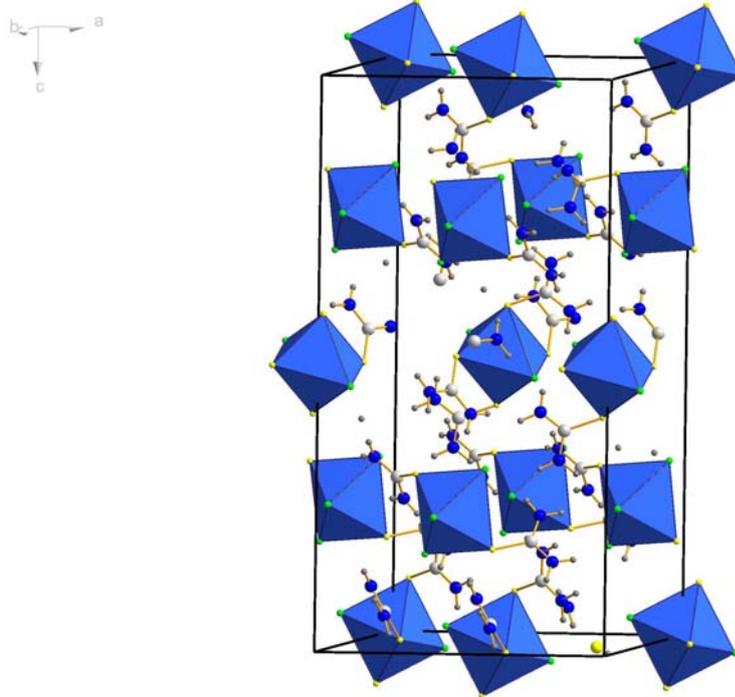


Рис. 1. Кристаллическая структура соединения  $[\text{Ir}(\text{Thio})_2\text{Cl}_4][\text{Ir}(\text{Thio})_4\text{Cl}_2]$

В октаэдрах расположены катионы иридия; атомы углерода обозначены серыми шариками, атомы азота – черными шариками.

Атом Ir(1) находится в центре искаженного октаэдра и координируется с двумя атомами хлора и четырьмя атомами серы, принадлежащими четырем молекулам тиокарбамида. Атомы Ir(2) также расположены в искаженном октаэдре, по вершинам которого

находятся два атома S из двух молекул тиокарбамида и четыре атома Cl. Средние расстояния Ir(1)–S и Ir(1)–Cl равны 2.376 Å и 2.368 Å, соответственно (рис. 2). В Ir(2) – октаэдре аналогичные расстояния в среднем равны, соответственно, 2.366 и 2.370 Å (рис. 2).

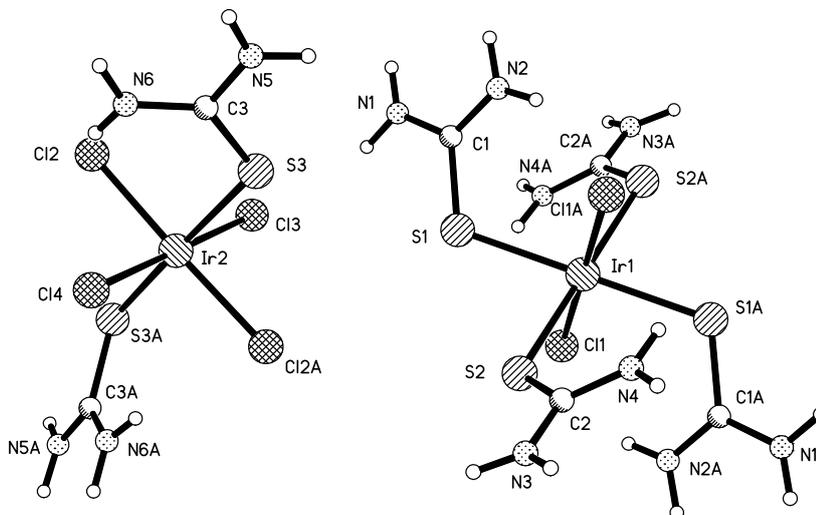


Рис. 2. Молекулярная структура соединения  $[\text{Ir}(\text{Thio})_2\text{Cl}_4][\text{Ir}(\text{Thio})_4\text{Cl}_2]$ .

Усредненные значения расстояний C–S и C–N в координированных молекулах тиокарбамида составляют 1.722 и 1.296 Å (ср.: длины связей C–S и C–N в молекуле Thio равны, соответственно, 1.720±0.009 Å и 1.33 Å [1]).

Взаимодействие между иридиевыми октаэдрами осуществляется за счет контактов типа N–H···Cl и N–H···S.

Следует обратить внимание на положение полос поглощения в ИК спектре выделенного комплекса. Полоса при 729 см<sup>-1</sup>, характерная для свободного тиокарбамида, смещается при координации до 702 см<sup>-1</sup>. В литературе принято считать [9], что длинноволновый сдвиг полосы валентных колебаний C–S – связей (729 см<sup>-1</sup> для некоординированной молекулы) свидетельствует о координации молекулы тиокарбамида к иридию через атом серы.

Полосы при 1473 и 1414 см<sup>-1</sup>, отвечающие валентным колебаниям связей C–N в ИК спектре тиокарбамида, превращаются в квартет полос при 1500, 1461, 1419, 1377 см<sup>-1</sup> в спектре комплекса. Наличие данного квартета полос в области колебаний связей C–N служит косвенным подтверждением структуры

комплекса, состоящего из отличающихся по составу полиэдров.

Итак, нами впервые расшифрована структура тиокарбамидного комплекса иридия брутто-состава Ir(Thio)<sub>3</sub>Cl<sub>3</sub>, полученного взаимодействием хлоридного комплекса иридия(III) с тиомочевинной. Следует обратить внимание на ранее полученные нами рентгеноструктурные данные для комплекса того же состава, но синтезированного не в условиях конвекционного нагрева, а под действием микроволнового излучения [5]. Обнаружено, что комплексы с различной химической предысторией имеют практически одинаковую структуру. Различие состоит лишь в том, что комплекс желтого цвета, полученный в условиях конвекционного нагрева, является центросимметричным, а синтезированный под действием микроволнового нагрева комплекс Ir(III) с Thio, образующий кристаллы бордового цвета – не имеет центра симметрии. Таким образом, нам удалось выявить для комплекса иридия с мольным соотношением Ir : Thio = 1 : 3 крайне редко встречающееся в кристаллохимии явление геморфного полиморфизма.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Воробьев-Десятковский, Н. В. Соединения тиомочевинны и ее комплексов с солями металлов / Н. В. Воробьев-Десятковский, Ю. Н. Кукушкин, В. В. Сибирская // Коорд. химия. – 1985. – Т. 11, № 10. – С. 1299–1328.
2. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И. И. Черняева. – М. : Наука, 1964. – 340 с.
3. Лебединский, В. В. О соединениях иридия с тиомочевинной / В. В. Лебединский, Е. С. Шапиро, Н. П. Касаткина // Изв. Ин-та по изучению платины. – 1935. – Вып. 12. – С. 92–99.
4. Пшеницын, Н. К., Комплексные соединения иридия и родия с тиомочевинной и их применение к выделению и определению этих металлов / Н. К. Пшеницын, И. В. Прокофьева // Журн. неорг. химии. – 1958. – Т. 3, вып. 4. – С. 996–1001.
5. Синтез и строение тиокарбамидного комплекса иридия / Т. М. Буслаева, В. В. Кравченко, Е. В. Копылова, И. И. Каширичева, О. А. Алексеева, С. С. Казанцев // Кристаллография. – 2008. – Т. 53, № 5. – С. 830–835.
6. Гельман, Н. Э. Методы количественного органического элементного микроанализа / Н. Э. Гельман. – М. : Химия, 1987. – 296 с.
7. Алимарин, И. П. Аналитическая химия элементов. Платиновые металлы / И. П. Алимарин. – М. : Наука, 1972. – 616 с.
8. Steldrick, G. M. SHELX97 / G. M. Steldrick. – University of Göttingen. – Germany.
9. Накамото, К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото. – М. : Мир, 1991. – 536 с.

## ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СДВИГОВОГО МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ТВЕРДОГО РАСТВОРА PdH<sub>x</sub>

А.А. Горшков, доцент, В.А. Ломовской, профессор, З.И. Фомкина, доцент  
кафедра Прикладной механики и основ конструирования

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: lomovskoy@phych.e.ac.ru

**П**роведены исследования температурных зависимостей спектров диссипативных потерь и модуля сдвига методом свободных колебаний в поликристаллической системе Pd и твердом растворе внедрения PdH. Предложено теоретическое описание дефекта модуля на основе теории неупругости.

**Ключевые слова:** Модуль сдвига, релаксационные процессы, спектры внутреннего трения, диссипативные потери, дефект модуля.

Рассмотренные ранее возможности описания спектров внутреннего трения [1, 2] позволяют определить вклад каждой структурно-кинетической подсистемы в упругость всей системы, реагирующей на внешнее механическое воздействие. Исследование температурной зависимости модуля упругости и диссипативных потерь части энергии внешнего динамического механического воздействия (спектров внутреннего трения) показывает, что зависимости модулей упругости  $G_{ijkl} - f(T, K)$  в моно- и поликристаллических металлических системах существенно различаются [3]. В монокристаллических бездефектных системах спектры внутреннего трения  $\lambda - f(T, K)$  представляются в виде фона диссипативных потерь. Этот фон состоит из двух частей: - линейной (в области низких температур) и экспоненциально возрастающей при повышении температуры вплоть до температуры фазового перехода. Высокотемпературная часть фона, в первом приближении, описывается соотношением вида  $\lambda \approx A \exp\left(\frac{U}{kT}\right)$ .

Модуль упругости  $G_{ijkl} - f(T, K)$  для этих монокристаллов линейно и монотонно уменьшается для первого участка диссипативных потерь и экспоненциально, в соответствии с соотношением вида  $G_{ijkl} \approx B \exp\left(\frac{t}{\tau}\right)^{-b}$ , для высокотемпературного участка.

В приведенных соотношениях  $\lambda$  - логарифмический декремент колебательного процесса исследуемой системы;  $A$ ,  $b$  и  $B$  - постоянные коэффициенты;  $U$  - энергия активации процесса смещения атомов или вакансий;  $k$  - постоянная Больцмана;  $T$  - температура;  $t$  - частотно-временной параметр;  $\tau$  - параметр релаксации, зависящий от температуры.

Исследование спектров внутреннего трения  $\lambda - f(T, K)$  при частоте внешнего воздействия  $\nu = 1$  Гц для твердого раствора PdH<sub>x</sub> показало, что в области концентраций атомов водорода  $0.05 \leq x < 0.6$  в интервале температур от 60 °С до 140 °С имеется два пика потерь [4]. Эти пики имеют релаксационную природу и связаны с локальной подвижностью атомов водорода в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах кристаллической структуры Pd. Примесные атомы внедрения в данном случае, находятся как в

структуре  $\alpha$ -, так и  $\beta$ -фазы и представляют собой две модифицирующие структурно-кинетические подсистемы. Таким образом, твердые растворы  $\text{PdH}_x$  представляют собой металло-водородную систему, состоящую, по крайней мере, из трех структурных подсистем: – агрегатной (ГЦК матрица металлического палладия) и двух модифицирующих (атомы внедрения в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах) [2]. При разных температурах данные подсистемы по-разному реагируют на внешнее воздействие. В тех температурных интервалах, где наблюдается пик потерь на спектре внутреннего трения, данная подсистема квазинезависимо (от других структурно-кинетических подсистем) и неупруго реагирует на внешнее деформирующее воздействие. Поэтому эти релаксационные процессы характеризуются своими квазиупругими характеристиками [2], что и проявляется при исследовании явлений локальной неупругости и дефекта модуля всей системы. Дефект модуля системы вызывается неупругой реакцией атомов и (или) молекул водорода при их перемещении в упруго реагирующей матрице Pd при внешнем механическом динамическом воздействии на всю данную систему. В области температур проявления  $d_H$ -пиков потерь на спектре  $\lambda - f(T, K)$  системы  $\text{PdH}_x$  помимо локальной подвижности атомов водорода из одной октаэдрической позиции в другую октаэдрическую позицию в пределах одной или двух координационных сфер, имеет место

и трансляционное движение этих атомов. Трансляционное или диффузионное перемещение атомов внедрения приводит к их выходу с поверхности системы  $\text{PdH}_x$  и, как следствие этого, к обезводороживанию и преобразованию гетерогенного твердого раствора в поликристаллический металлический Pd [5].

Целью данной работы является исследование температурной зависимости модуля сдвига поликристаллического Pd и системы  $\text{PdH}_x$ , а также исследование кинетики изменения дефекта модуля системы  $\text{PdH}_x$  при обезводороживании последней и переходе её из твердого Гетерогенного раствора в поликристаллический Pd.

Исследование проводилось в режиме свободных затухающих крутильных колебаний  $\nu = 1 \text{ Гц}$ . Характеристика применяемых образцов Pd и методика их наводороживания достаточно подробно описаны в работе [4].

На рис.1-3 представлены экспериментально полученные спектры внутреннего трения и температурные зависимости модулей сдвига для поликристаллического Pd (рис. 1 и рис. 3) и твердого раствора внедрения  $\text{PdH}_{0,1}$  (рис. 2).

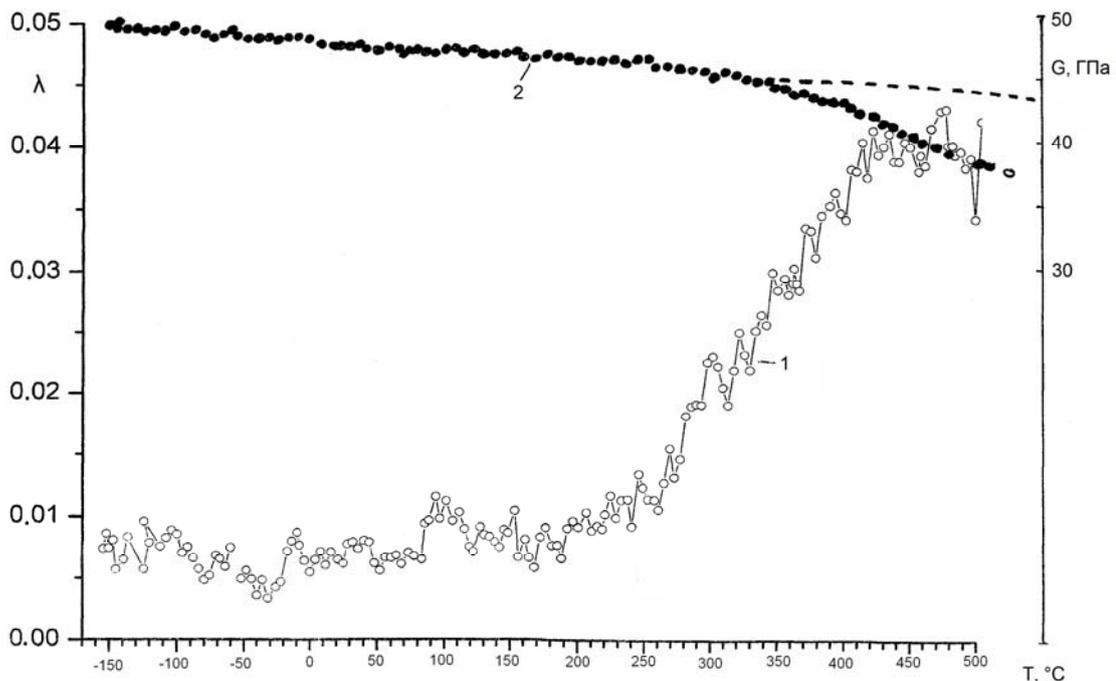


Рис. 1. Спектр внутреннего трения  $\lambda - f(T)$  (кривая 1) и температурная зависимость модуля сдвига  $G - f(T)$  (кривая 2) для исходного поликристаллического Pd. Частота колебаний  $\nu \approx 1 \text{ Гц}$ .

$\lambda$  – логарифмический декремент колебательного процесса.

Основными диссипативными процессами, которые будут рассмотрены в данной работе, являются  $\alpha$ - и  $\beta$ -процессы (рис. 2).

Спектр  $\lambda - f(T, K)$  для исходного и обезводороженного поликристаллического Pd в интервале температур от  $-150^\circ\text{C}$  до  $500^\circ\text{C}$  представляет собой, в первом приближении, фон внутреннего трения без наличия на нем сколько-нибудь существенных пиков диссипативных потерь (рис.1 а и рис.3 а). Фон в данном случае может быть представлен состоящим из двух областей: область, в которой фон практически не возрастает (или возрастает очень незначительно) при повышении температуры (интервал температур от  $-150^\circ\text{C}$  до  $250^\circ\text{C}$ ), и область, в которой фон начинает резко возрастать (интервал температур от  $250^\circ\text{C}$  до  $500^\circ\text{C}$ ). И в первой и во второй областях исследуемый металлический

Pd находится в твердом агрегатном состоянии и его реакция на внешнее воздействие является упругой. Учитывая, что длина волны механического деформирующего воздействия на поликристаллический Pd значительно превосходит межатомное расстояние, данная поликристаллическая система может быть рассмотрена как непрерывный сплошной континуум. Описание данной системы возможно с позиции реакции на внешнее воздействие одномерного гармонического осциллятора в виде:

$$m\ddot{x}(t) = F(t) - kx(t), \quad (1)$$

где  $F(t)$  – внешняя возмущающая сила;  $k$  – силовой коэффициент;  $x(t)$  – смещение осциллятора из равновесного в неравновесное положение под действием силы  $F(t)$ ,  $m$  – масса колеблющегося элемента.

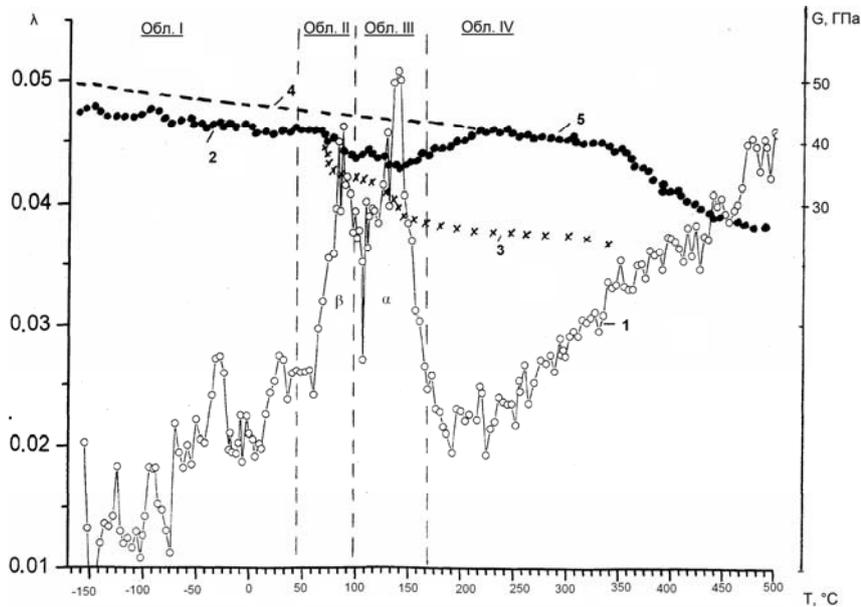


Рис. 2. Спектр внутреннего трения  $\lambda - f(T)$  (кривая 1) и экспериментальная температурная зависимость модуля сдвига  $G - f(T)$  (кривая 2 и кривая 5) для твердого раствора внедрения PdH<sub>0.5</sub>. Кривая 3 – расчетная зависимость дефекта модуля, кривая 4 – температурная зависимость исходной системы Pd. Частота колебаний  $\nu \approx 1 \text{ Гц}$ .  $\lambda$  – логарифмический декремент колебательного процесса.

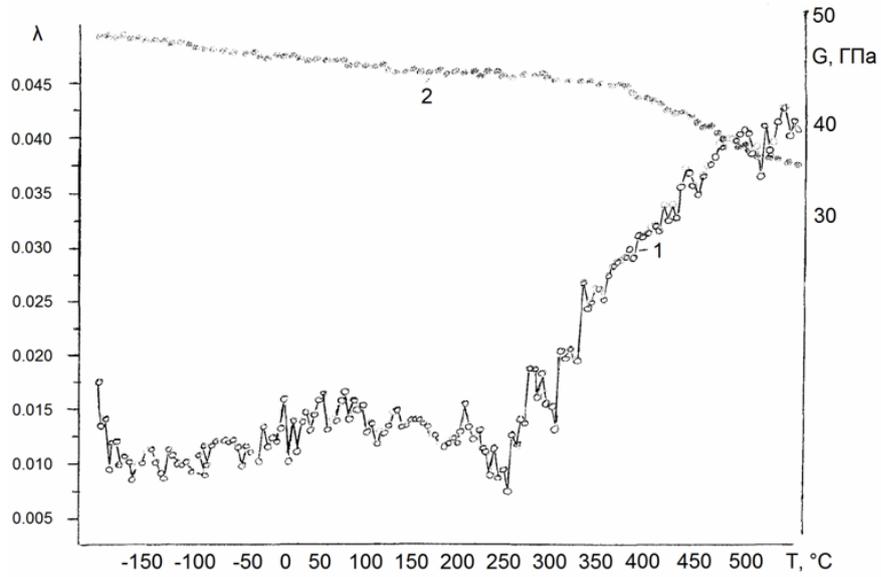


Рис. 3. Спектр внутреннего трения  $\lambda - f(T)$  (кривая 1) и температурная зависимость модуля сдвига  $G - f(T)$  (кривая 2) для обезводороженной системы Pd. Частота колебаний  $\nu \approx 1 Гц$ .  
 $\lambda$  – логарифмический декремент колебательного процесса.

Решение неоднородного уравнения (1) имеет вид:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} X(t-t')F(t')dt', \quad (2)$$

где  $X(t-t')$  – функция Грина ( $t'$  – время приложения внешней возмущающей силы  $F(t)$ ,  $t$  – текущее время).

Уравнение (1) и его решение (2) описывает реакцию осциллятора, для смещения которого характерна как механическая, так и термодинамическая обратимость, т.е. спектр которого определяется соотношением  $\lambda = 0$ . В развернутом виде общее решение уравнения (1) для данной реакции осциллятора и интервалов времени  $t \geq 0$  и начальных условий при  $t = 0$  имеет вид:

$$x(t) = mx(0)\dot{G}(t) + m\dot{x}(0)G(t) + \int_0^{\infty} G(t-t')F(t')dt' \quad (3)$$

Эксперименты показывают (рис.1-а и рис.3 а), что в исследованном интервале температур реакция упругого Pd является механически обратимой, но термодинамически необратимой, что и вызывает появление фона внутреннего трения. В этом случае необходимо использовать запаздывающую функцию Грина  $G(t)$ , для которой:

$$X(t) = G(\omega) = G^+(\omega) = \frac{\sin \omega t}{m\omega} \Theta(t) = \frac{\sin \omega t}{m\omega} \begin{cases} 0 & \text{при } t < 0 \\ 1 & \text{при } t \geq 0 \end{cases} \quad (4)$$

где  $G(\omega)\exp(-i\omega t)$  – смещение для внешней возмущающей силы  $F(t) = \exp(-i\omega t)$ ,  $\omega$  – круговая частота,  $\Theta(t)$  – временная функция. Использование запаздывающей функции Грина может быть представлено как введение в рассмотрение упругой реакции гармонического осциллятора малой силы трения  $F_{тр} = 2m\eta\dot{x}$  и ещё более высокого порядка малости добавочного слагаемого к силовому коэффициенту упругости  $F_{возв.} = m\eta^2$ .

Колебательный процесс упругого осциллятора с диссипативными потерями в этом случае может быть описан соотношением вида:

$$m\ddot{x}(t) + 2m\eta\dot{x}(t) + (m\eta^2 + k)x(t) = F(t) \quad \text{или} \quad m\ddot{G}(\omega; \eta) + 2m\eta\dot{G}(\omega) + (m\eta^2 + k)G(\omega) = F \exp(-i\omega t) \quad (5)$$

где диссипативный коэффициент  $\eta > 0$ .

Введение в уравнение колебательного процесса наряду с упругим силовым коэффициентом  $k$  ещё и диссипативного коэффициента  $\eta$  позволяет отнести процесс реакции осциллятора на внешнее возмущающее воздействие, как к процессу механически обратимому, но термодинамически необратимому. Кроме того, введение коэффициентов  $k$  и  $\eta$  позволяет ввести в рассмотрение и их отношение. Можно предположить, что фон внутреннего трения металлического Pd в этом интервале температур может быть описан соотношением (5). В проведенных ранее исследованиях внутреннего трения предполагалось, что фон внутреннего трения обусловлен вакансионным механизмом подвижности [6-10]. Тогда процесс, вызывающий появление этого фона является релаксационным ( $d_v$  – процесс). Время релаксации в этом случае может быть представлено в виде соотношения, аналогичного максвелловскому соотношению:

$\tau_{фон} = \eta_{фон} / k_{фон}$ . Учитывая, что число вакансий экспоненциально зависит от температуры, то и  $\tau_{фон} = f(T)$ ,  $\eta_{фон} = f(T)$ ,  $k_{фон} = f(T)$ . Феноменологически данный фон может быть описан реакцией вязкоупругой модели Максвелла на внешнее гармоническое воздействие в виде [6-10]:

$$\lambda_{фон} = \frac{1}{\omega\tau_{фон}} = \frac{1}{2\pi\nu\tau_{0ф} \exp(U/kT)} = \frac{1}{2\pi\nu \left( \frac{\eta_{0ф}}{k_{0ф}} \right) \exp(U/kT)} \quad (6)$$

где  $\nu = \omega / 2\pi$ , Гц – частота внешнего механического воздействия;  $\tau_{фон}$  и  $\tau_{0ф}$  – время релаксации фона и время соответствующее периоду колебаний элементов структурной подсистемы, подвижность которых обуславливает появление фона потерь, на дне потенциальной ямы соответственно;  $U$ , eV – энергия активации процесса релаксации;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура.

Расчет фона внутреннего трения в соответствии с соотношением (6) показывает, что теоретическая кривая фона лишь качественно и весьма приблизительно может быть сопоставлена с экспериментальным фоном внутреннего трения в поликристаллическом Pd. Это может являться следствием того, что

механизм структурно-кинетической подвижности, обуславливающий появление фона, является гораздо более сложным, чем вакансионный. Фон внутреннего трения системы может быть описан с позиции, представляющей аддитивную реакцию на внешнее воздействие каждой отдельной структурно-кинетической подсистемы, входящей в данную систему [2]. В этом случае фон системы, состоящей из  $i$ -того количества структурных подсистем, определяется в виде:

$$\begin{aligned} \lambda(T)_{\text{фон}} &= \lambda(T)_{\text{агр}} + \lambda(T)_{i,\text{мод}} = \\ &= \lambda(T)_{\text{агр}} + \sum_{i=1}^n \lambda(T)_i \end{aligned} \quad (7)$$

где  $\lambda(T)_{\text{агр}}$  – реакция агрегатной подсистемы

и  $\sum_{i=1}^n \lambda(T)_i$  – сумма реакций локальных  $i$ -ых

модифицирующих структурных подсистем. Выделение реакции агрегатной подсистемы из совокупности всей системы вызвано тем, что данная подсистема является формообразующей. Для системы  $\text{PdH}_x$  агрегатной подсистемой является кристаллическая решетка Pd, а модифицирующими подсистемами – подсистемы, связанные с реакцией на внешнее воздействие атомов примеси (атомов водорода) и дислокаций, т.е. подсистемы дефектности монокристаллической структуры Pd. Модифицирующие подсистемы не образуют кристаллической структуры в системе, а агрегатная – образует. Соответственно этому и модуль упругости всей системы  $G_c$  аддитивно складывается из модуля агрегатной подсистемы и суммы коэффициентов упругости  $k_\chi$  локальных модифицирующих структурных подсистем, т.е.:

$$G_c = G_{ijkl} + \sum_{\chi=1}^n k_\chi \quad (8)$$

Таким образом, принимается гипотеза о том, что модуль всей системы не является модулем  $G_{ijkl}$  одной подсистемы - агрегатной или формообразующей глобальной. При этом следует отметить, что, в отличие от анизотропии модуля  $G_{ijkl}$  агрегатной кристаллической подсистемы, локальные коэффициенты упругости  $k_\chi$  следует рассматривать как изотропные коэффициенты. Это вызвано тем, что модифицирующие структурные подсистемы, входящие в исследуемую систему, не образуют свою локальную кристаллическую структуру, в отличие от агрегатной подсистемы. Таким образом, модуль упругости системы  $\text{PdH}_x$  зависит от температуры, степени упорядоченности структуры всей

системы, направления кристаллографических осей агрегатной подсистемы Pd, степени дефектности агрегатной подсистемы, вызываемой атомами примеси и влияющими на межатомные взаимодействия между атомами кристаллической решетки агрегатной подсистемы. На рис.1 представлена  $G_{ijkl} - f(T)$  для исходного металлического Pd (кривая 2). Данная зависимость в интервале температур от  $-150^\circ\text{C}$  до  $500^\circ\text{C}$  может быть разделена на две области:

– область I ( $-150^\circ\text{C} - +350^\circ\text{C}$ ), в которой модуль кристаллической структуры линейно и монотонно уменьшается от значения  $G_{ijkl} \approx 50.8$  ГПа до  $G_{ijkl} \approx 47.1$  ГПа при повышении температуры;

– область II ( $350^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ ), где снижение модуля при повышении температуры отклоняется от линейной.

Область II соответствует интервалу температур, в которой на спектре внутреннего трения (рис. 1, кривая 1) наблюдается пик потерь, связанный с зернограничной межкристаллитной подвижностью. Отклонение экспериментального значения модуля от теоретического для этой области, обусловлено реакцией модифицирующей структурной подсистемы. Данная подсистема возникла вследствие различной кристаллографической ориентации кристаллитов агрегатной подсистемы и не связана с наличием дефектов примеси (атомов водорода).

Введение в матрицу Pd атомов водорода значительно усложняет спектр внутреннего трения возникшего твердого раствора внедрения  $\text{PdH}_x$  [4]. Твердый раствор системы  $\text{PdH}_x$  обладает структурой изотропно расширенной гранецентрированной кубической решетки матрицы (т.е. палладия), в которой атомы водорода занимают октаэдрические позиции. При температурах  $T < 300^\circ\text{C}$  однородный твердый раствор  $\text{PdH}_x$  распадается на две фазы:

1.  $\alpha$ -фаза с малым содержанием водорода;
2.  $\beta$ -фаза с большим содержанием водорода.

Согласно данным [5] интервал концентраций водорода, при которых в системе  $\text{PdH}_x$  обнаруживается  $\alpha$ -фаза, составляет  $0 < n \leq 0.008$ , а при  $n \geq 0.607$  обнаруживается  $\beta$ -фаза. В интервале концентраций  $0.008 \leq n \leq 0.607$  структура системы  $\text{PdH}_x$  определяется совокупностью сосуществующих  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз.

Для рассматриваемой концентрации атомов водорода в матрице палладия при соотношении равном 0.1 два локальных диссипативных процесса имеют одну природу

(рис. 2, кривая 1). Это более низкотемпературный  $\beta$  – пик (температура максимума пика потерь  $T_\beta = 85^\circ\text{C}$ ) и  $\alpha$  – пик ( $T_\alpha = 162^\circ\text{C}$ ). Эти пики потерь связаны с локальной неупругостью, вызванной (под действием внешних деформирующих воздействий) подвижностью атомов водорода в структуре  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз. Для  $\beta$ -фазы (характеризуемой большей постоянной решетки по сравнению с  $\alpha$ -фазой) больше и содержание атомов водорода в ячейке, чем для  $\alpha$ -фазы. Смещение атомов примеси из одного октаэдрического равновесного состояния в другое в пределах одной увеличенной ГЦК ячейки  $\beta$ -фазы (а также, вследствие стерических факторов) потребует меньше энергии, чем аналогичный процесс в  $\alpha$ -фазе.

На рис. 2 (кривая 2) представлена зависимость  $G_{ijkl} - f(T)$  для твердого раствора внедрения  $\text{PdH}_{(0.1)}$ . Данная зависимость в интервале температур от  $T = -150^\circ\text{C}$  до  $500^\circ\text{C}$  может быть разделена (в отличие от аналогичной зависимости для исходного металлического Pd) на четыре области:

– область I ( $-150^\circ\text{C} - +100^\circ\text{C}$ ), в которой модуль кристаллической структуры монотонно уменьшается от значения  $G_{ijkl} \approx 48.4$  ГПа до  $G_{ijkl} \approx 46.4$  ГПа при повышении температуры;

– область II ( $100^\circ\text{C} - 170^\circ\text{C}$ ), где наблюдается ещё один излом на зависимости  $G_{ijkl} - f(T)$  и снижение модуля до значения  $G_{ijkl} \approx 43.8$  ГПа при повышении температуры;

– область III ( $170^\circ\text{C} - 350^\circ\text{C}$ ), в которой модуль твердого раствора возрастает от значения  $G_{ijkl} \approx 43.8$  ГПа до  $G_{ijkl} \approx 49.7$  ГПа при повышении температуры;

– область IV ( $350^\circ\text{C} - 500^\circ\text{C}$ ), где снижение модуля при повышении температуры не носит линейного характера, но совпадает с аналогичными зависимостями для исходной и обезводороженной системы Pd.

Температурные зависимости  $G_{ijkl} - f(T)$  в III и IV интервалах для твердого раствора  $\text{PdH}_{(0.1)}$  совпадают с аналогичной зависимостью металлической системы Pd.

В результате проведения экспериментального нагрева твердого раствора  $\text{PdH}_{(0.1)}$  для получения спектров (рис. 2) проведение повторного исследования спектров показывает, что пики потерь, связанные с подвижностью атомов водорода в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах, исчезли (рис. 3, кривая 1). Зависимость  $\lambda - f(T)$  практически не отличается от аналогичной зависимости исходного метал-

лического Pd (рис. 1, кривая 1). Кроме того, и зависимость модуля  $G_{ijkl} - f(T)$  (рис. 3, кривая 2) в этом случае совпадает с аналогичной зависимостью для исходного Pd (рис. 1, кривая 2). Данные эксперименты показывают, что в результате нагрева ускоряется процесс диффузии атомов водорода внутри системы  $\text{PdH}_x$  к поверхности и выход атомов (молекул) водорода из твердого раствора. Данный кинетический процесс приводит к самопроизвольному возврату системы из твердого раствора внедрения  $\text{PdH}_x$  к поликристаллической системе Pd. Такой переход сопровождается аномальной зависимостью модуля упругости  $G_{ijkl} - f(T)$ . Для интервала температур I на зависимости  $G_{ijkl} - f(T)$  для твердого раствора внедрения  $\text{PdH}_x$  (рис. 2) характерны меньшие значения модуля, чем значения в аналогичной области температур для ГЦК структуры металлического Pd (как исходного, так и обезводороженного - рис.1 и рис.3). Такое поведение зависимости  $G_{ijkl} - f(T)$  согласуется с тем, что повышение содержания водорода приводит к увеличению постоянной решетки в соответствии с соотношением:

$$\varepsilon = \frac{\Delta a}{a_0} = \frac{1}{3} x \frac{\Delta \mathcal{G}}{\Omega}, \quad (9)$$

где  $(\Delta a/a_0)$  – относительное концентрационное изменение постоянной решетки;  $x$  – концентрация атомов водорода;  $\Delta \mathcal{G}$  – изменение объема твердого раствора  $\text{PdH}_x$  на один атом примеси;  $\Omega$  – средний объем на один атом Pd. Увеличение постоянной решетки в свою очередь приводит к снижению сил связи между атомами, следовательно, и к дефекту модуля сдвига [5] в виде:

$$\Delta G = A \frac{\gamma_0 \left( \frac{\partial K}{\partial \varepsilon} \right) C_p T}{3V_M K_0}, \quad (10)$$

где  $A = \frac{1}{\sqrt{8.5}}$  – коэффициент, зависящий от типа модуля упругости;  $\gamma_0$  – постоянная Грюнайзена;  $C_p$  – теплоёмкость;  $V_M$  – молярный объем;  $K_0$  – модуль объемного сжатия при  $T=0$  К;  $\varepsilon$  – относительная деформация по соотношению (9). Экспериментальное определение температурной зависимости модуля сдвига  $G_{ijkl} - f(T)$  твердого раствора  $\text{PdH}_x$  для области II показывает его аномальное уменьшение при повышении температуры, что связано с

дефектом модуля и пиком диссипативных потерь на спектре внутреннего трения, обусловленными диффузионной подвижностью примесных атомов водорода в  $\alpha$ - и  $\beta$ -фазах. Расчет дефекта модуля по соотношению (10) показывает плавное снижение последнего при увеличении температуры системы PdH<sub>x</sub>. Однако экспериментальные данные (рис. 2, кривая 2) показывают, что температурное поведение  $\Delta G = f(T)$  значительно сложнее, чем представляется расчетом по (10).

Дефект модуля сдвига, определяемый по Фойгту [11] в виде соотношения:

$$\Delta G = A \frac{a^2 x}{GN_0 kT} (c_{11} - c_{12})^2, \quad (11)$$

(где  $A \approx 0.6$ ;  $G$  – модуль сдвига;  $a$  – абсолютное изменение параметра решетки;  $N_0$  – число междоузлий в единице объема (для ГЦК  $N_0 = 12$ );  $k$  – постоянная Больцмана), также не объясняет аномального поведения температурной зависимости дефекта модуля в PdH<sub>x</sub>. На зависимости  $G_{ijkl} - f(T)$  в области температур проявления  $\beta$  – и  $\alpha$  – пиков потерь наблюдаются отклонения от аналогичной зависимости для металлического Pd (рис. 2, кривая 2). Отклонения представляют собой аддитивные составляющие в модуль сдвига всей системы от реакции на внешнее воздействие модифицирующих  $\beta$  – и  $\alpha$  – подсистем, образованных в результате внедрения атомов водорода. Таким образом, данные отклонения представляют собой дефекты модуля системы  $\Delta G_{ijkl}$ . В соответствии с соотношением (8) сумма вкладов в модуль  $G_{ijkl}$  системы от коэффициентов упругости модифицирующих  $\beta$  – и  $\alpha$  – подсистем представляется в виде:

$$\sum_{z=1}^2 k_z = k_{d\beta} + k_{d\alpha}, \quad (12)$$

где индексы  $d\beta$  и  $d\alpha$  по классификации обозначают подвижность дефекта, обусловленного наличием атома внедрения водорода в  $\alpha$  и  $\beta$  подсистемах соответственно.

Соотношение (7) в этом случае представляется в виде:

$$\begin{aligned} \lambda(T)_{PdH} &= \lambda(T)_{Pd} + \lambda(T)_{d\beta} + \lambda(T)_{d\alpha} = \\ &= \frac{1}{\omega\tau_{Pd}} + 2\lambda_{\max d\beta} \frac{\omega\tau_{d\beta}}{1 + \omega^2\tau_{d\beta}^2} + \\ &+ 2\lambda_{\max d\alpha} \frac{\omega\tau_{d\alpha}}{1 + \omega^2\tau_{d\alpha}^2}. \end{aligned} \quad (13)$$

В соответствии с модельными представлениями стандартного линейного тела в соотношении (13) максимальная интенсивность потерь для  $d\beta$ -процесса (второе слагаемое) определяется при условии  $\omega\tau_{d\beta} = 1$  и в этом случае  $2\lambda_{\max d\beta} = \Delta k_{d\beta}$  откуда (в соответствии с экспериментальными данными)  $\Delta k_{d\beta} = 0.09$ . Дефект модуля системы, вызываемый неупругой реакцией  $d\beta$ -структурно-кинетической подсистемы, определяется в соответствии с соотношением

$$\Delta k_{d\beta} = \frac{G_{ijkl}^I - G_{ijkl}^{\beta II}}{G_{ijkl}^I}, \quad \text{где } G_{ijkl}^I = 46.4 \text{ ГПа} -$$

модуль сдвига твердого раствора PdH<sub>x</sub> при температуре  $T = 50^\circ\text{C}$  (начало проявления  $\beta$ -пика потерь);  $G_{ijkl}^{\beta II}$  – модуль сдвига PdH<sub>x</sub> при температуре  $T_{\max \beta} = 85^\circ\text{C}$  (максимальное значение интенсивности потерь на спектре рис. 2, кривая 1). Из соотношения для дефекта модуля  $\Delta k_{d\beta}$  определяется расчетное значение

$$G_{ijkl}^{\beta II} = G_{ijkl}^I (1 - \Delta k_{d\beta}) = 0.91 G_{ijkl}^I = 42.22 \text{ ГПа},$$

что несколько ниже экспериментального значения  $G_{ijkl}^{\beta II} = 44.5$  ГПа. Аналогично определяется и вклад (в общую неупругость системы PdH<sub>x</sub>)  $\Delta k_{d\alpha}$  от неупругой реакции на внешнее динамическое воздействие  $d\alpha$  структурно-кинетической подсистемы. Для этой подсистемы максимальная интенсивность потерь (третье слагаемое соотношения 13) определяется при условии  $\omega\tau_{d\alpha} = 1$  и в этом случае,  $2\lambda_{\max d\alpha} = \Delta k_{d\alpha}$  откуда (в соответствии с экспериментальными данными)  $\Delta k_{d\alpha} = 0.1$ . Дефект модуля  $\Delta k_{d\alpha}$  в этом случае определяется относительно значения модуля сдвига  $G_{ijkl}^{\beta II} = 42.22$  ГПа.

Расчетное значение модуля сдвига PdH<sub>x</sub> для III области (рис. 2, кривая 3) при  $T = 170^\circ\text{C}$  равно 37.9 ГПа, что значительно ниже экспериментального значения  $G_{ijkl}^{\alpha III} = 43.8$  ГПа. Таким образом, общий дефект модуля, вызываемый подвижностью атомов водорода в ГЦК структуре системы PdH<sub>x</sub> составляет по расчетам

$$\Delta G_{ijkl} = \frac{G_{ijkl}^I - G_{ijkl}^{\alpha III}}{G_{ijkl}^I} = 0.18-0.19.$$

Экспериментально определяемый дефект модуля значительно меньше и составляет  $\Delta G_{ijkl} = 0.05$ .

Затем, вопреки теоретическим представлениям, модуль сдвига системы в области температур от 170<sup>0</sup>С до 210<sup>0</sup>С (область IV рис. 2) начинает возрастать до значения  $G_{ijkl} = 46.4$  ГПа, что совпадает со значениями модуля сдвига для чистого и для обезводороженного поликристаллического Pd (рис.2, кривая 4). Дальнейшая зависимость  $G_{ijkl} - f(T)$  практически совпадает с аналогичными зависимостями для поликристаллического и для обезводороженного Pd (рис.2, кривая 5). Повидимому, это является следствием того, что при нагревании системы PdH<sub>x</sub> все атомы водорода выходят из системы и улетучиваются через поверхность исследуемого образца, что приводит к уменьшению постоянной решетки (соотношение 9) и увеличению сил связи между атомами Pd, а следовательно, и уменьшению дефекта модуля (соотношения 10 и 11) или увеличению модуля системы при её переходе от PdH<sub>x</sub> к Pd.

#### Выводы.

1. Температурная зависимость модуля сдвига твердого раствора PdH<sub>x</sub> существенно отличается от температурной зависимости модуля сдвига как исходной поликристаллической системы Pd, так и обезводороженной поликристаллической системы Pd;

2. Дефект модуля системы PdH<sub>x</sub> в области проявления пиков потерь на спектре внутреннего трения представляет собой аддитивную сумму дефектов, вызываемых локальной подвижностью атомов водорода в ГЦК кристаллической решетке как в α-, так и β-фазе;

3. Дефект модуля системы PdH<sub>x</sub> не объясняется и не описывается соотношением Фойгта;

4. Расчет дефектов модуля для α- и β-фаз с позиций модели стандартного линейного тела дает значительные расхождения и лишь качественно описывает низкотемпературные ветви экспериментальной кривой модуля сдвига для α- и β-фаз;

5. При температурах после прохождения d<sub>H</sub>-процессов наблюдается аномальное повышение модуля исследуемой системы вплоть до значений модуля исходного Pd, что объясняется уменьшением постоянной кристаллической решетки, вследствие выхода из нее атомов водорода;

После выхода из структуры атомов водорода температурная зависимость модуля обезводороженной системы совпадает с аналогичной зависимостью исходного поликристаллического Pd.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Ломовской, В. А. Квазине зависимость диссипативных процессов в стеклообразующих системах / В. А. Ломовской // Физика и химия стекла. – 2000. – Т. 26, № 2. – С. 161–176.
2. Горшков, А. А. Области локальной неупругости и диссипативные явления в некоторых системах бора / А. А. Горшков, В. А. Ломовской, Е. Н. Польшваная // Изв. РАН. Механика твердого тела. – 2005. – № 3. – С.87–105.
3. Ке, Тин-суй Релаксация напряжений на границах зерен в металлах / Тин-суй Ке // Упругость и неупругость металлов. – М., 1954. – С. 223–236.
4. Спектр внутреннего трения системы PdH / В. А. Ломовской, Б. Ф. Ляхов, Н. Ю. Ломовская, А. Ю. Цивадзе // Докл. АН – 2006. – Т.411, № 2. – С. 211–215.
5. Алефельд, Г. Проблемы прикладной физики. Водород в металлах. Т.1. Основные свойства / Г. Алефельд, И. Фекель. – М. : Мир, 1981. – 912 с.
6. Шматов, В. Т. Высокотемпературное внутреннее трение в металлах / В. Т. Шматов, А. В. Гринь // Физика металлов и металловедение. – 1961. – Т. 12, вып.4. – С. 600–607.
7. Шаповал, Б. Н. Резонансный метод определения внутреннего трения в металлах / Б. Н. Шаповал // Физика металлов и металловедение. – 1964. – Т. 18, № 2. – С. 306–310.
8. Шермергор, Т. Д. К описанию фона внутреннего трения при крутильных колебаниях / Т. Д. Шермергор, С. И. Мешков // Физика металлов и металловедение. – 1962. – Т. 13, № 6. – С. 2952–2957.
9. Постников, В. С. К вопросу затухания колебаний цилиндрического образца / В. С. Постников // Физика металлов и металловедение. – 1959. – Т. 7. – С. 777–791.
10. Постников, В. С. Внутреннее трение в металлах / В. С. Постников. – М. : Metallurgiya, 1969. – 330 с.
11. Voigt, W. Lehrbuch der Kristallphysik / W. Voigt. – Leipzig, 1928. – 962 s.

## **КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВИСМУТАТНОБОРАТНЫХ СТЕКОЛ С ОРТОФOSФОРНОЙ КИСЛОТОЙ**

*Ф.Н. Карачевцев, ассистент, В.А. Кутвицкий, профессор,*

*\*О.В. Сорокина, доцент*

*кафедра Стандартизации и сертификации*

*\*кафедра Неорганической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*e-mail: kara4ev@mail.ru*

**П**роведено исследование кинетики взаимодействия висмутатноборатных стекол состава: 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 30%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 27%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3%  $\text{MoO}_3$ ; 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 26.94%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3.06%  $\text{GeO}_2$  с 87%-ной ортофосфорной кислотой. Установлено, что при временах взаимодействия менее 3 мин процесс лимитируется стадией химической реакции. После 10 мин основную роль в гетерогенном взаимодействии играет стадия диффузии через слой осадка на поверхности.

**Ключевые слова:** висмутатноборатные стекла, ортофосфорная кислота, кинетика взаимодействия, лимитирующая стадия.

### **Введение**

Висмутсодержащие соединения могут быть использованы в качестве сенсорных элементов для определения токсикантов в воздушной среде [1]. При изготовлении сенсоров рецепторный слой получают обработкой монокристаллических пластин висмутсодержащих соединений 87 %-ной ортофосфорной кислотой с последующим насыщением образовавшегося на поверхности осадка молибденфосфорной кислотой (МФК) и гептамолибдатом аммония. Однако процесс гетерогенного взаимодействия изучен лишь для пластин, вырезанных из монокристаллов силленита  $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$  и эвлитина  $\text{Bi}_{12}\text{Ge}_3\text{O}_9$  при временах взаимодействия более 10 мин [2]. Использование монокристаллов в качестве подложек определяет их высокую стоимость, поэтому для получения сенсорных элементов целесообразнее использовать висмутсодержащие стекла, по составу близкие к кристаллам. Кроме того, в состав стекла можно вводить молибден в виде его оксида, что позволяет получать МФК в объеме поверхностного слоя в процессе химической обработки, а не путем насыщения. Процесс формирования поверхностного слоя на стеклах с помощью ортофосфорной кислоты практически не исследован. Поскольку структура поверхностного слоя формируется в начальный период взаимодействия, представлялось целесообразным путем проведения экспериментальных исследований выявить особенности протекающих в указанных гетерогенных системах процессов при временах контактирования от 0.5 мин.

### **Экспериментальная часть**

В качестве материалов для получения стекловидных образцов использовали:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ТУ 6-09-3558-78),  $\text{B}_2\text{O}_3$  (ТУ 6-09-3558-76),  $\text{GeO}_2$  (ТУ 6-09-1418-76),  $\text{MoO}_3$  (ТУ 6-09-4471-77). Химическую обработку стекол проводили 87%-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (ТУ 2612-014-00203677-97). Квалификация всех реактивов «осч».

Для исследования гетерогенного взаимодействия стекла с ортофосфорной кислотой (87%) по методике, описанной в [3], получили стекла следующего состава: 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 30%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 27%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3%  $\text{MoO}_3$ ; 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 26.94%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3.06%  $\text{GeO}_2$ . В ходе проведения работы была исследована зависимость скорости взаимодействия стекол ( $V_{B_3}$ ) с ортофосфорной кислотой от времени взаимодействия  $\tau$  (0.5 – 50 мин) при температурах 353 – 393 К.

Исследование кинетики осуществляли методом вращающегося диска. Скорость вращения диска во всех экспериментах была равна 100 об/мин.

На первом этапе поверхность образца полировали до размеров неровностей менее  $1 \cdot 10^{-7}$  м. Толщина образца при этом составляла 3 мм. Перед проведением кинетических исследований образец взвешивали и закрепляли в держателе таким образом, чтобы внешняя рабочая поверхность образца точно совпадала с внешней поверхностью держателя. Площадь реакционной поверхности образца ограничивали химически стойкой фотоэмульсией POSITIV 20, так что во всех экспериментах она имела форму круга

площадью 0.5024 см<sup>2</sup>. После выдерживания в ортофосфорной кислоте образцы вынимали и проводили исследование поверхностного слоя. С целью определения скорости процесса защитный лак после окончания эксперимента растворяли в этиловом спирте, и образовавшийся на поверхности осадок смывали дистиллированной водой. Затем образцы высушивали и взвешивали с целью определения убыли его массы в процессе реакции. Для взвешивания образцов использовали аналитические весы GR-200 фирмы AND.

Скорость растворения рассчитывали по формуле [1]:

$$V_{B_3} = \frac{\Delta m \cdot 10^4}{\tau S \rho_{cm}}, \quad (1)$$

где:  $\Delta m$  – убыль веса образца, г;  $S$  – площадь образца, см<sup>2</sup>;  $\tau$  – время проведения опыта, мин;  $\rho_{cm}$  – плотность стекол, г/см<sup>3</sup>;  $V_{B_3}$  – скорость взаимодействия, мкм/мин.

Плотность стёкол определяли методом гидростатического взвешивания.

Анализ продуктов взаимодействия стекла с ортофосфорной кислотой проводили на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-Z.ЭТА». Рентгенофазовый анализ выполняли на автоматическом дифрактометре HZG-4 (CuK $\alpha$ , Ni-фильтр) в интервале углов  $2\theta = (2 - 60^\circ)$ . Фотографии слоёв получали на сканирующем электронном микроскопе JSM 5910LV фирмы JEOL.

### Результаты и их обсуждение

Методом РФА установлено, что на всех стеклах образуется фосфат висмута (табл. 1).

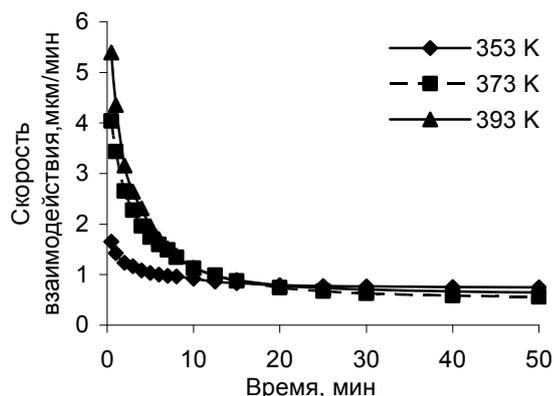


Рис. 1. Зависимость скорости взаимодействия стекла состава 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 30%  $\text{B}_2\text{O}_3$  с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  от времени.

Как видно из рис. 1, 2, скорости взаимодействия стекол состава: 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 30%  $\text{B}_2\text{O}_3$  и 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 26.94%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3.06%  $\text{GeO}_2$  близки по значению и характеру

Табл. 1. Соотношение межплоскостных расстояний.

Осадок		$\text{BiPO}_4$ [4]	
$I/I_{100}$	$d, \text{Å}$	$I/I_{100}$	$d, \text{Å}$
47.09	4.249	60	4.229
53.71	3.384	55	3.376
100	3.178	100	3.168
64.84	2.981	75	2.971
24.72	2.727	20	2.719
21.12	2.575	16	2.565
34.33	2.134	25	2.130
30.59	1.935	14	1.935

Атомно-абсорбционный анализ ортофосфорной кислоты после обработки образцов стекла показал наличие в ней молибдена, количество которого равно 30% от количества молибдена, вступившего в реакцию с ортофосфорной кислотой. На основании этих экспериментов мы предположили, что в процессе взаимодействия на поверхности стекла могут протекать различные реакции, в том числе:

1. Образование осадка фосфата висмута  
 $\text{Bi}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_3\text{PO}_4 = 2\text{BiPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
  2. Частичное растворение оксида молибдена(VI)  
 $12\text{MoO}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_3(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})$
  3. Переход в раствор диоксида германия  
 $\text{GeO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{GeO}_4$
  4. Растворение оксида бора и его переход в раствор ортофосфорной кислоты  
 $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{B}(\text{OH})_3$
- Зависимости скорости растворения стекол от времени приведены на рис. 1-3.

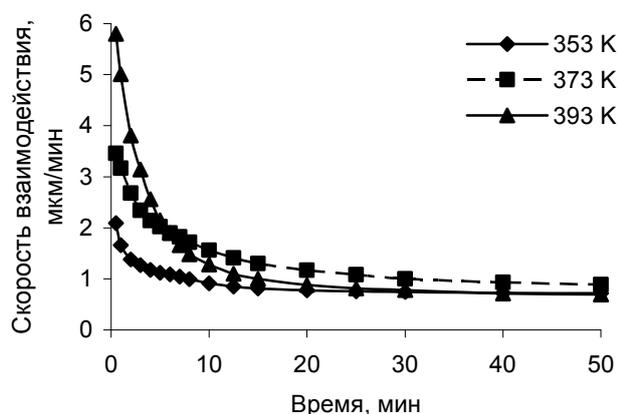


Рис. 2. Зависимость скорости взаимодействия стекла состава 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 26.94%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3.06%  $\text{GeO}_2$  с  $\text{H}_3\text{PO}_4$  от времени.

изменения: они уменьшаются от 5 мкм/мин при времени 0.5 мин до ~1 мкм/мин за 15 – 20 мин и в дальнейшем практически не изменяются. В случае стекла 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 27%

$V_2O_5$ , 3%  $MoO_3$  скорость взаимодействия снижается от 6 до 1 мкм/мин за 15 мин, но, в отличие от названных выше стекол, продолжает несколько уменьшаться, и при 50 мин составляет 0.5 мкм/мин (рис. 3). По нашему мнению, это связано с образованием малорастворимой молибденфосфорной кислоты, что ведет к блокированию подхода травящего агента в зону реакции.

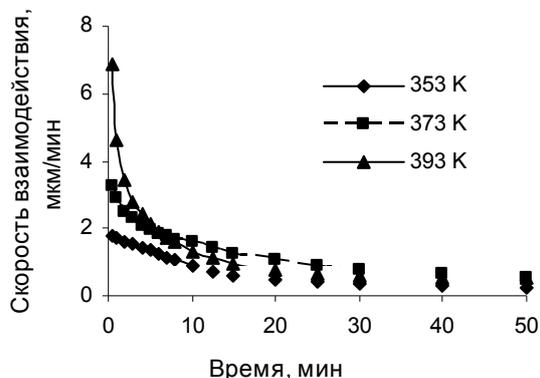


Рис. 3. Зависимость скорости взаимодействия стекла состава 70%  $Bi_2O_3$ , 27%  $V_2O_5$ , 3%  $MoO_3$  с  $H_3PO_4$  от времени.

На основании значений скорости взаимодействия по уравнению Аррениуса для указанного температурного интервала 353 – 393 К рассчитаны значения эффективной энергии активации ( $E_A$ ), приведенные в табл. 2.

Табл. 2. Значения эффективной энергии активации ( $E_A$ ) скорости гетерогенной реакции (кДж/моль).

$\tau$ , мин	70% $Bi_2O_3$ , 30% $V_2O_5$	70% $Bi_2O_3$ , 26.94% $V_2O_5$ , 3.06% $GeO_2$	70% $Bi_2O_3$ , 27% $V_2O_5$ , 3% $MoO_3$
0.5	102.3	100.2	115.8
1	83.7	82.6	89.7
3	56.4	63.1	41.5
5	36.8	37.6	27.0
8	17.5	19.5	20.1
10	9.3	14.8	16.8

Анализируя зависимости, изображенные на рис. 1-3, а также микрофотографии полученного осадка (рис. 4, 5), можно заключить, что по мере увеличения температуры проведения реакции происходит образование более плотного осадка с меньшим размером зерна. Это обуславливает уменьшение коэффициента диффузии в порах осадка и снижение скорости взаимодействия. Не исключено, что, чем выше температура в начальный момент времени, тем больше активных центров участвует во взаимодействии.

Анализ значений эффективных  $E_A$  показал, что взаимодействие висмутатноборатных стекол с ортофосфорной кислотой является сложным гетерогенным процессом, скорость которого определяется скоростью химической реакции, диффузией травящего агента сквозь жидкую фазу, распределенную в порах образующегося осадка, и диффузией вдоль реакционной поверхности.

В начальный период времени процесс лимитируется химической реакцией, на что указывает экспоненциальный характер зависимости скорости от времени и высокие значения  $E_A$  (табл. 2). При увеличении времени взаимодействия наблюдается уменьшение скорости при одновременном уменьшении энергии активации, которая через 3 мин составляет 60 кДж/моль. Это свидетельствует о том, что при  $\tau > 3$  мин основную роль начинает играть диффузия травящего агента вдоль поверхности образца. Дальнейшее увеличение времени взаимодействия сопровождается ещё большим уменьшением  $E_A$ , которая при  $\tau = 10$  мин достигает 10 – 15 кДж/моль, вероятно, вследствие определяющей роли диффузии травящего агента сквозь жидкость, распределенную в порах осадка.

Проведенные нами исследования кинетики процесса травления позволили контролировать толщину и развитость слоя путем изменения температуры и времени взаимодействия. Оптимальным режимом химической обработки является взаимодействие в течение 15 мин при 373 К. Такой режим позволяет получить однородный и легко воспроизводимый слой толщиной 14 – 16 мкм, который хорошо удерживается на поверхности и может быть подвергнут обработке с целью получения гетероструктуры, чувствительной к компонентам воздушной среды.

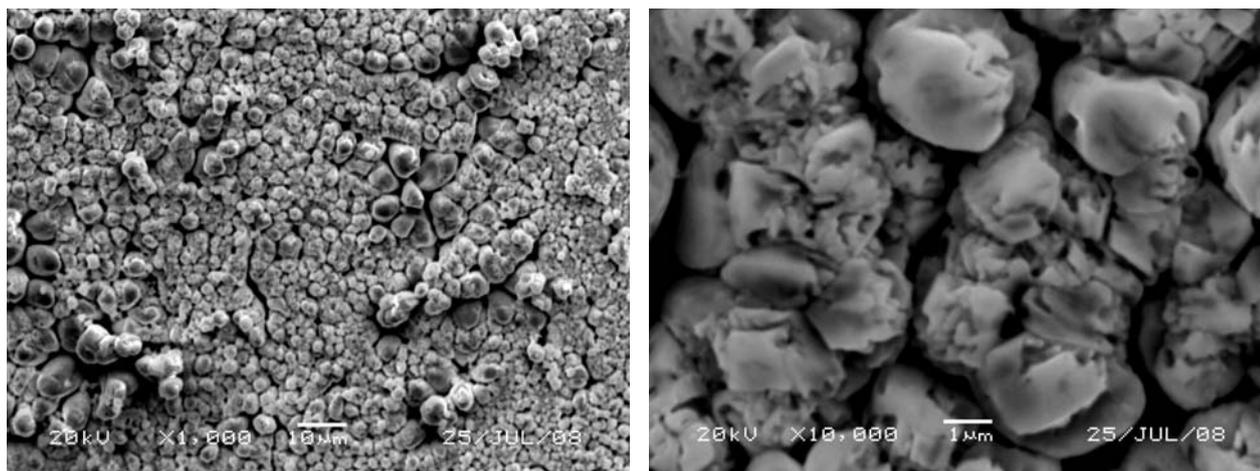


Рис. 4. Микрофотография осадка, полученного при 373 К в течение 15 мин.

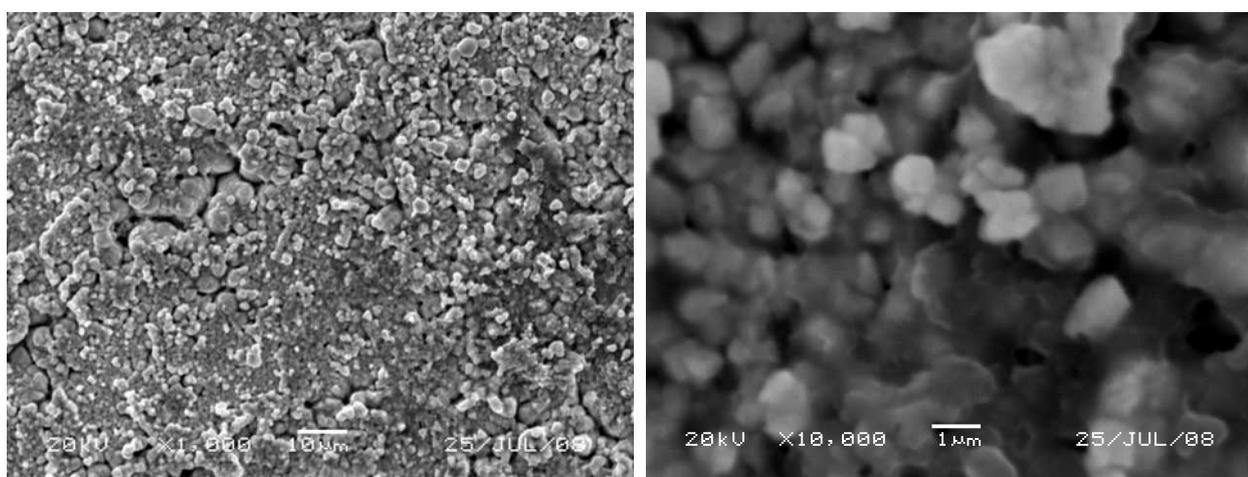


Рис. 5. Микрофотография осадка, полученного при 393 К в течение 15 мин.

### Выводы

Методом вращающегося диска исследован процесс взаимодействия висмутатноборатных стекол состава: 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 30%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 27%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3%  $\text{MoO}_3$ ; 70%  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 26.94%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3.06%  $\text{GeO}_2$  с 87% – ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Показано, что при малых временах взаимодействия процесс лимитируется стадией химической реакции,  $E_A = 50 - 100$  кДж/моль,  $V_{\text{Тр}} = 3 - 7$  мкм/мин. При увеличении времени основную роль в гетерогенном взаимодействии начинает играть стадия диффузии через слой осадка на

поверхности ( $E_A = 10 - 20$  кДж/моль,  $V_{\text{Тр}} = 1.5 - 0.3$  мкм/мин). Выбраны оптимальные параметры процесса химической обработки стекла с целью получения развитого слоя для его использования при получении гетероструктур на основе висмутатноборатных стекол. Показано, что пористость образующегося осадка уменьшается с ростом температуры, что влияет на суммарную скорость взаимодействия. Полученные слои могут быть в дальнейшем использованы для изготовления на их основе чувствительных к компонентам воздушной среды элементов.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Использование гетерогенных структур на основе оксидных соединений висмута в качестве химических сенсоров / Х. Д. Мохаммед, В. А. Кутвицкий, М. А. Гольдштрах, Л. П. Маслов, О. В. Сорокина, Л. Д. Исхакова // Микросистемная техника. – 2001. – № 12. – С. 6–9.
2. Дерикова, С. А. Некоторые особенности травления германата висмута в фосфорной кислоте / С. А. Дерикова, Я. И. Ивашевцев, В. А. Кутвицкий // Журн. прикладной химии. – 1981. – № 11. – С. 2396–2399.
3. Карачевцев, Ф. Н. Статистическая оптимизация процесса синтеза стекловидных образцов сравнения / Ф. Н. Карачевцев, В. А. Кутвицкий, О. В. Сорокина // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 4. – С. 105–112.
4. Synthesis, crystal structures, and characterization of bismuth phosphates / B. Romero [et all.] //

Inorganic Chemistry. – 1994. – Vol. 33, № 9. – P. 1869–1874.

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ

*Ф.Н. Карачевцев, ассистент, В.А. Кутвицкий, профессор,*

*\*О.В. Сорокина, доцент*

*кафедра Стандартизации и сертификации*

*\*кафедра Неорганической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

e-mail: [kara4ev@mail.ru](mailto:kara4ev@mail.ru)

**П** оказана возможность определения  $Re(IV)$ ,  $Mo(VI)$  и  $W(VI)$  по эффекту тушения люминесценции  $Tb(III)$  и  $Sm(III)$ . Наличие нескольких линий в спектре люминесценции редкоземельных элементов дает возможность совместного определения редкоземельных и переходных элементов в составе сложной оксидной системы. Относительная погрешность методики не превышает 0.08.

**Ключевые слова:** сложные оксиды, переходные металлы, редкоземельные элементы, люминесцентный анализ, тушение люминесценции.

Анализ образцов сложного состава, содержащих редкоземельные элементы и переходные металлы, обычно сопутствующие РЗЭ в рудах и продуктах их переработки, имеет большое практическое значение. При использовании для этой цели люминесцентного метода необходимо иметь в виду, что переходные элементы – Fe, Co, Ni, Cu, Re, Mo и др., имеющие в видимой области спектра поглощения широкие полосы переноса заряда, являются тушителями люминесценции РЗЭ. Этот эффект ранее использовали для количественного определения элементов – тушителей в составе сложных оксидных соединений. Так, в работах А.А. Лебедева [1] и В.В. Борисовой [2] описано определение меди и платины в присутствии  $Dy^{3+}$  люминесцентным методом.

Цель настоящей работы – выявление возможности определения  $Re(IV)$ ,  $Mo(VI)$ ,  $W(VI)$  в сложных оксидных системах, содержащих  $Tb^{3+}$  и  $Sm^{3+}$ .

### Методическая часть

В качестве материалов для получения стекловидных образцов использовали:  $Bi_2O_3$  (ТУ 6-09-3558-78);  $B_2O_3$  (ТУ 6-09-3558-76),  $GeO_2$  (ТУ 6-09-1418-76),  $Sm_2O_3$  (ТУ 48-4-523-90),  $Tb_4O_7$  (ТУ 48-4-524-90), все – квалификации «осч»;  $WO_3$  (ТУ 6-09-17-250-88),  $MoO_3$  (ТУ 6-09-4471-77),  $ReO_2$  (ТУ 6-09-17-338-89) – препараты квалификации «ч».

Образцы для инструментальных методов анализа получали методом стеклования. В качестве стеклообразующей матрицы брали смесь  $Bi_2O_3$  и  $B_2O_3$ , соотношение которых в исходной смеси составляло по массе 70% и

30%, соответственно. На первом этапе для обеспечения полноты растворения и распределения РЗЭ в объеме образца проводили высокотемпературный синтез оксидного соединения РЗЭ с оксидом висмута. Затем полученное соединение перетирали в нужной пропорции с оксидами висмута, бора и переходного элемента и переносили в корундовый тигель. Смесь плавил и выдерживали в муфельной печи в течение 60 мин при 1000 °С с перемешиванием через каждые 20 мин. Стекловидный образец получали путем закалки в нагретую до 85 °С фарфоровую чашку. На стадии послезакалочного отжига стекла помещали на 9 ч в муфельную печь при 400 °С. Плавку проводили в муфельной печи СНОЛ-1,6,2,5.1 фирмы «ТерМИКС», отжиг – в печи SNOL 6,7/1300 – АО «Умега», Литва.

Для взвешивания использовали аналитические весы GR-200 фирмы AND.

Определение металлов в образцах оксидов выполняли люминесцентным методом на установке для люминесцентного анализа, описанной в [3], основными узлами которой являются: источник возбуждения ( $\lambda = 330$  нм), монохроматор, фотоэлектронный умножитель, персональный компьютер.

Рентгенофлуоресцентный анализ осуществляли на рентгенофлуоресцентном спектрометре последовательного действия Philips PW2400 фирмы Philips Analytical B.V. (Нидерланды).

Проверку правильности определения содержания оксидов РЗЭ в висмутатноборатных стеклах выполняли путем внутрилабораторного эксперимента с исполь-

зованием гравиметрического метода анализа по ГОСТу 24104-01.

**Результаты и их обсуждение**

Первоначально готовили стекловидные образцы сравнения, содержащие в своем составе от 0.05 до 4% масс. оксида Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и от 0.01 до 2% масс. Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которые использовали для построения градуировочных зависимостей интенсивности люминесценции от концентрации РЗЭ в образце.

Зависимости интенсивности люминесценции от концентрации оксидов лантаноидов в составе висмутатноборатных стекол описываются уравнением [1, 3, 4]:

$$I_{\text{люм.}} = D \cdot C_x \exp(-C_x/C_{\text{max}}), \quad (1)$$

где  $C_x$  – концентрация оксида РЗЭ, % масс.;  $D$  – коэффициент, определяемый вероятностью люминесценции излучательного уровня иона

РЗЭ;  $C_{\text{max}}$  – концентрация оксида РЗЭ, при которой достигается максимальная интенсивность люминесценции.

В координатах  $\ln I = f[(\ln C_x) - C_x/C_{\text{max}}]$  указанные зависимости прямолинейны, что позволяет производить определение тербия и самария в интервале содержаний до  $C_{\text{max}}$ .

Стекловидные образцы, содержащие Tb<sup>3+</sup> и Sm<sup>3+</sup>, имеют линии излучения при 490, 545, 590, 620 нм и 565, 600, 600 нм, соответственно (подтверждено результатами, полученными для содержащих ионы РЗЭ растворов). Критерий Стьюдента  $t_{\text{табл}}$  для  $f = 2$ ,  $P = 0.95$  равен 4.60. Результаты проведенных экспериментов и расчетов, приведенные в табл. 1, свидетельствовали об отсутствии систематических погрешностей (табл. 1).

Таблица 1. Результаты определения тербия и самария в стекловидных образцах.

Элемент	Линия, нм	Введено, % масс.	Получено, % масс.	$\sigma_R$	$t_{\text{эсп.}}$
Tb	490	1.00	1.02±0.04	0.04	2.19
	545	1.00	0.99±0.05	0.05	0.91
	590	1.00	0.97±0.04	0.04	3.46
	620	1.00	1.03±0.06	0.06	2.17
Sm	565	1.00	1.01±0.04	0.04	1.85
	600	1.00	0.98±0.05	0.05	2.19
	650	1.00	1.03±0.05	0.05	2.56

Показатель воспроизводимости результатов определения  $\sigma_R$  (1.00 % масс.) не превышал 0.03.

Предел воспроизводимости  $R = 0.06$ .

Предел определения  $C_{\text{min}} = 0.006$  % масс.

Следовательно, висмутатноборатные стекла, приготовленные по схеме, приведенной в [1, 3], могут быть использованы в качестве образцов сравнения при определении РЗЭ в составе оксидных соединений и систем.

С целью количественного определения Re(IV), Mo(VI), W(VI) в исследуемых объектах мы синтезировали образцы, содержащие постоянное количество оксида РЗЭ и оксид одного из переходных элементов, концентрацию которого варьировали в пределах от 0.005 до 1.28 % масс.

Показано, что увеличение содержания Re(IV), Mo(VI), W(VI) в образцах приводит к уменьшению интенсивности люминесценции РЗЭ по гиперболическому закону. Соответствующие зависимости представлены на рис. 1 и могут быть описаны уравнением Штерна-Фольмера, описывающем концентрационное тушение в растворах:

$$I/I_0 = 1/(1+a C_x^b), \quad (2)$$

где  $I$  – интенсивность люминесценции лантаноида с добавлением тушителя люминесценции;  $I_0$  – интенсивность люминесценции лантаноида в отсутствие тушителя;  $C_x$  – содержание ReO<sub>2</sub> в

стекловидном образце (% масс.);  $a$  и  $b$  – константы тушения.

В качестве градуировочных зависимостей для определения Re(IV), Mo(VI), W(VI) в сложных оксидных системах использовали уравнение (2) в логарифмическом виде:

$$\ln(I_0/I - 1) = f(\ln C_x) \quad (3)$$

По полученным экспериментальным данным строили зависимости интенсивности от содержания тушителя в образцах. Коэффициенты, входящие в уравнение (2), определяли по углу наклона полученных прямых, изображенных на рис. 2, и отрезку, отсекаемому на оси ординат.

Построенные зависимости позволили определить содержание одного переходного металла в стекловидных образцах, содержащих определенное количество тербия. Предел обнаружения люминесцентным методом в случае рения составляет  $1 \cdot 10^{-4}$  % масс., а  $\sigma_R$  (1.00% масс.) не превышает 0.04.

Однако уравнение (1) не позволяет проводить измерения содержания тушителя люминесценции при различном содержании активатора, и активатора люминесценции при различном содержании тушителя. Если

объединить уравнения (1) и (2), то зависимость интенсивности люминесцентного излучения при наличии активатора и тушителя от их содержания в исследуемом образце будет описываться выражением:

$$I = \frac{D \cdot C_A \cdot \exp(-C_A/C_{\max})}{1 + a \cdot C_T^b} \quad (4)$$

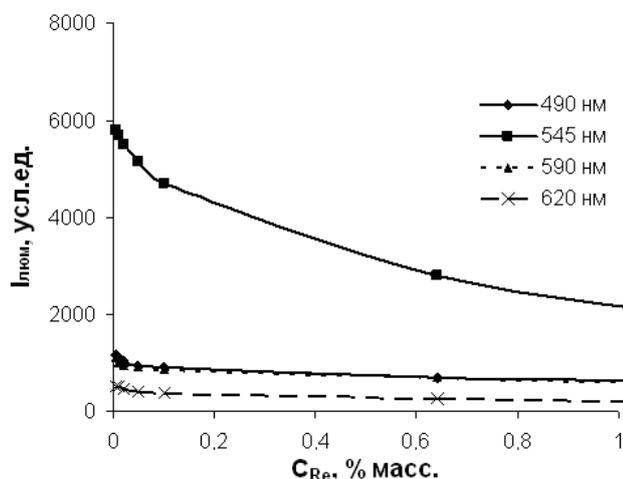


Рис. 1. Зависимость интенсивности люминесценции тербия от содержания рения.

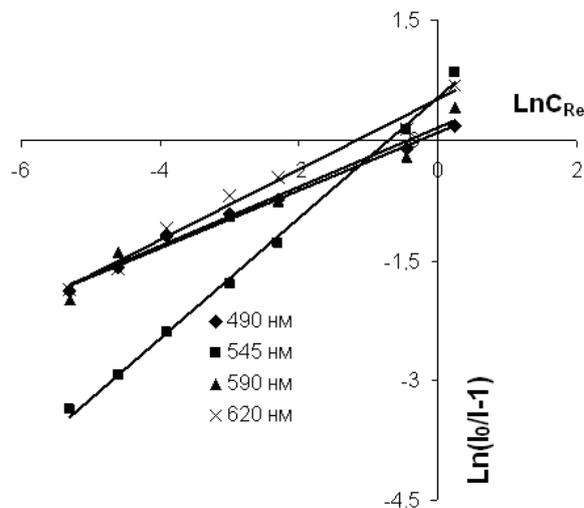


Рис. 2. Градуировочные зависимости для определения рения в составе боратновисмутатных стекол, содержащих тербий.

Для образцов, содержащих одновременно два или три тушителя и один активатор, были составлены системы уравнений (5) для совместного определения двух тушителей при известном содержании Tb<sup>3+</sup> или Sm<sup>3+</sup> в качестве активатора люминесценции.

$$\begin{cases} I_{490} = \frac{D_{490} C_{Tb} \exp(-C_{Tb}/C_{\max}^{Tb})}{1 + a_{490} C_{Re}^{b_{490}}} \\ I_{545} = \frac{D_{545} C_{Tb} \exp(-C_{Tb}/C_{\max}^{Tb})}{1 + a_{545} C_{Mo}^{b_{545}}} \end{cases} \quad (5)$$

Правильность результатов определения

переходных металлов люминесцентным методом подтверждали, как отмечено выше, гравиметрическим методом, а также с использованием альтернативного метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФЛА). Полученные данные сведены в табл. 2 и 3.

Нами исследована система, содержащая два излучателя люминесценции – Tb<sup>3+</sup> и Sm<sup>3+</sup>. Как оказалось, в этом случае имеет место взаимное тушение вторичного излучения лантаноидов друг другом (рис. 3, 4).

Таблица 2. Результаты определения Re(IV), Mo(VI) в стекловидных образцах, содержащих 2% масс. Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

Номер образца	Определяемый компонент	Введено, % масс. · 10 <sup>2</sup>	Найдено, % масс. · 10 <sup>2</sup>	σ <sub>R</sub>
1	Re	1.00	1.02±0.04	0.04
	Mo	3.00	2.98±0.03	0.03
2	Re	3.00	2.99±0.05	0.04
	Mo	5.00	4.97±0.04	0.04
3	Re	5.00	5.03±0.04	0.04
	Mo	10.00	10.02±0.05	0.04
4	Re	1.00	1.03±0.06	0.04
	Mo	10.00	9.97±0.05	0.03

Таблица 3. Результаты анализа образца, содержащего Re(IV), Mo(VI), W(VI), 2% масс. Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>

W	Введено, % масс 10 <sup>2</sup>	Найдено, % масс · 10 <sup>2</sup>	
		Рентгенофлуоресцентный анализ	Люминесцентный анализ
W	1.00	1.01±0.02	0.92±0.04

Re	1.00	0.99±0.02	1.02±0.04
Mo	0.50	0.51±0.01	0.50±0.03

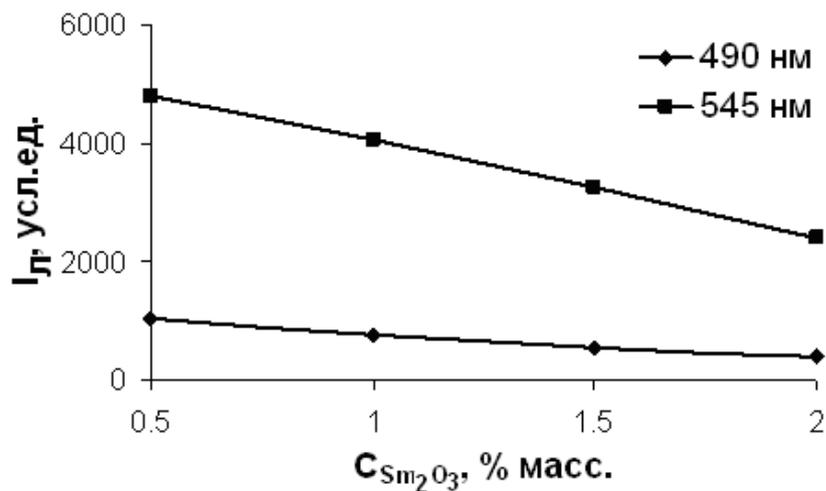


Рис. 3. Зависимость люминесценции тербия (2%) от содержания оксида самария.

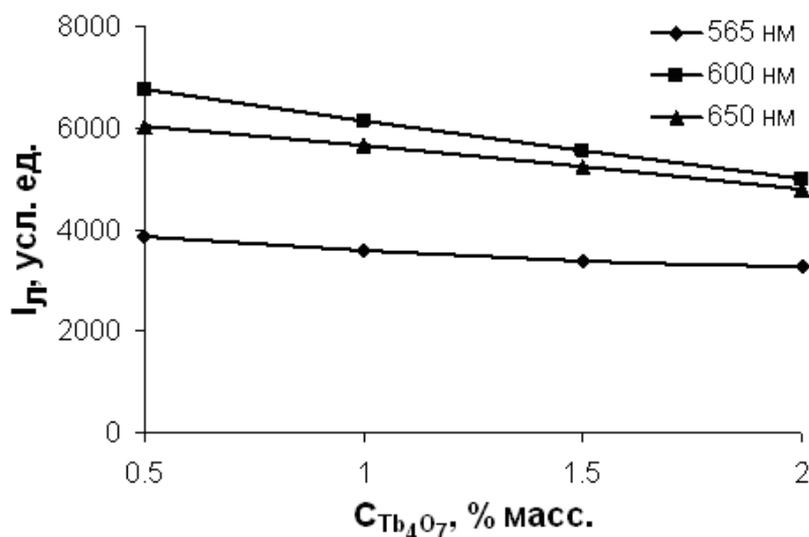


Рис.4. Зависимость люминесценции самария (0.5 %) от содержания оксида тербия.

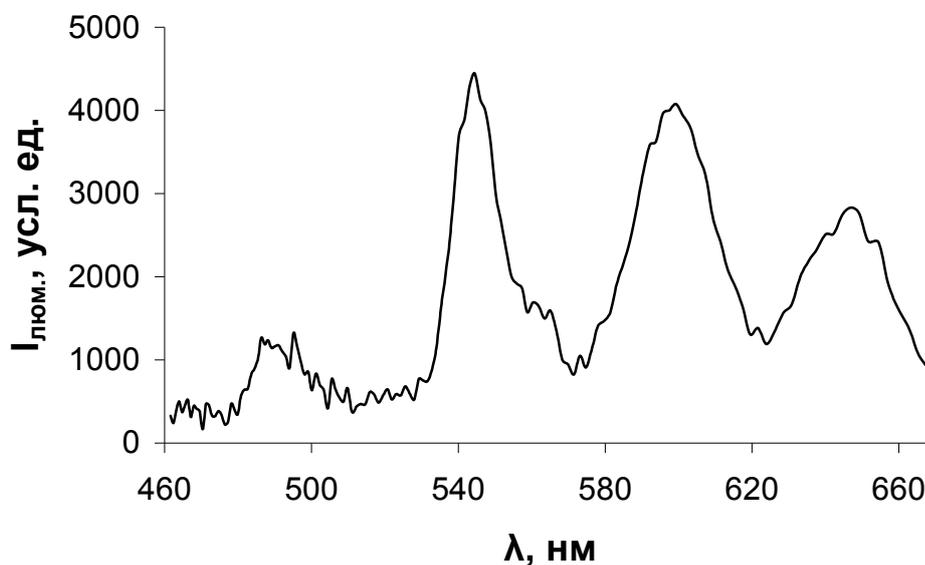


Рис.5. Спектр люминесценции боратновисмутатных стекол, содержащих 2% Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и 0.5% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Система, содержащая 2% Tb<sub>4</sub>O<sub>7</sub> и 0.5% Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, имеет, как видно из рис. 5, три ярко выраженных пика люминесценции: 600, 650 нм для самария и 545 нм – для тербия.

Это дает возможность получить различные

по величине коэффициенты тушения Re(IV), Mo(VI), W(VI), составить систему уравнений (6) и путем её решения определить содержание переходных элементов при их совместном присутствии в образце:

$$\left\{ \begin{array}{l} I^{545} = D^{545} C_{Tb} \exp\left(\frac{C_{Tb}}{C_{max}^{Tb}}\right) \left( \frac{1}{1 + a_{545} C_{Re}^{b_{545}}} + \frac{1}{1 + a_{545} C_{Mo}^{b_{545}}} + \frac{1}{1 + a_{545} C_{W}^{b_{545}}} - 1 \right) \\ I^{600} = D^{600} C_{Sm} \exp\left(\frac{C_{Sm}}{C_{max}^{Sm}}\right) \left( \frac{1}{1 + a_{600} C_{Re}^{b_{600}}} + \frac{1}{1 + a_{600} C_{Mo}^{b_{600}}} + \frac{1}{1 + a_{600} C_{W}^{b_{600}}} - 1 \right) \\ I^{650} = D^{650} C_{Sm} \exp\left(\frac{C_{Sm}}{C_{max}^{Sm}}\right) \left( \frac{1}{1 + a_{650} C_{Re}^{b_{650}}} + \frac{1}{1 + a_{650} C_{Mo}^{b_{650}}} + \frac{1}{1 + a_{650} C_{W}^{b_{650}}} - 1 \right) \end{array} \right. \quad (6)$$

В табл. 4 даны результаты анализа образца, содержащего одновременно W, Re, Mo, Tb, Sm.

Таблица 4. Результаты анализа образца, содержащего элементы W, Re, Mo, Tb, Sm. Масса шихты 7 г, число параллельных определений 5.

	Введено % масс · 10 <sup>2</sup>	Найдено % масс · 10 <sup>2</sup>	
		Рентгенофлуоресцентный анализ	Люминесцентный анализ
W	0.50	0.51±0.01	0.49±0.02
Re	1.00	0.98±0.02	1.03±0.04
Mo	1.50	1.47±0.03	1.54±0.06

Очевидно, что результаты люминесцентного определения переходных элементов совпадают с результатами рентгенофлуоресцентного определения и соответствуют данным гравиметрии, что подтверждает их правильность.

### Выводы

1. Синтезированы образцы сравнения для люминесцентного определения одного элемента-тушителя (Re(IV), Mo(VI), W(VI)) по эффекту тушения люминесценции Tb<sup>3+</sup> или Sm<sup>3+</sup>. Интервал определяемых содержаний от 1·10<sup>-4</sup> до 1% масс., σ<sub>R</sub> = 0.03 (при значении определяемой величины 1.00% масс.).

2. Разработана методика люминесцентного

определения двух переходных элементов при их совместном присутствии в составе стекла по тушению люминесценции Tb<sup>3+</sup> или Sm<sup>3+</sup>. Интервал определяемых содержаний от 1·10<sup>-4</sup> до 1% масс., σ<sub>R</sub> = 0.04 (при значении определяемой величины 1.00% масс.).

3. Выполнено люминесцентное определение Re(IV), Mo(VI), W(VI) при их совместном присутствии в составе стекла по тушению линий люминесценции Tb<sup>3+</sup> и Sm<sup>3+</sup>, присутствующих в одном образце сравнения. Интервал определяемых содержаний от 1·10<sup>-4</sup> до 1% масс., σ<sub>R</sub> = 0.06 (при значении определяемой величины 1.00% масс.).

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Лебедев, А. А. Люминесценция боратно-висмутатных стекол, содержащих оксиды редкоземельных элементов, и ее использование в целях анализа : автореф. дис... канд. хим. наук : 02.00.02 / Лебедев Александр Александрович. - М., 1999. – 24 с.

2. Belogorokhov, A. I. Synthesis and FTIR investigations of bismuth bearing glasses used for composition analysis of superconductors / A. I. Belogorokhov, V. V. Borisova, V. A. Kutvitsky, W. A. Manasreh // J. of molecular structure. – 1995. – Vol. 349. – P. 455–460.

3. Анализ возможностей использования висмутатноборатных стекол в целях контроля технологии получения оксидных материалов на основе редких и рассеянных элементов / В. А. Кутвицкий, Д. В. Дробот, А. А. Лебедев, Ф. Н. Карачевцев, Л. И. Быстрова, А. Н. Панин, М. Маруф // Химическая технология. – 2006. – № 6. – С. 43–46.

4. Кутвицкий, В. А. Синтез, исследование и использование стекловидных висмутсодержащих материалов / В. А. Кутвицкий // Изв. РАН. Сер. физическая. – 2001. – Т. 65, № 10. – С. 1515–1520.

## СИНТЕЗ МЕЗО-ТЕТРАЗАМЕЩЁННЫХ ПОРФИРИНОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФОСФОРИЛЬНЫЕ И АЗОФЕНИЛЬНЫЕ ГРУППЫ

Я.Ф. Аль Ансари, аспирант, \*В.Е. Баулин, ведущий научный сотрудник,

Е.В. Савинкина, доцент, А.Ю. Цивадзе, зав. кафедрой

кафедра Неорганической химии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\* Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН

e-mail: e.savinkina@mail.ru

интегрированы новые мезо-тетразамещённые порфирины, представляющие интерес в качестве гетеротопных лигандов. Соединения исследованы методами ИК- и электронной спектроскопии поглощения, MALDI-TOF-масс-спектрометрии.

**Ключевые слова:** мезо-тетразамещённый порфирин, азогруппа, фосфорилсодержащий порфирин.

Порфирины, благодаря природному происхождению и своеобразному строению, представляют огромный научный и практический интерес. Необычные электронные спектры поглощения и возможности модификации молекул порфиринов выдвинули их в ряд первоклассных красителей. Электронное строение молекул порфиринов придает им свойства преобразователей световой энергии [1–3], химических, электрохимических и фотокатализаторов [4–6]. В настоящей работе синтезированы порфирины, содержащие *o*-азофенильные группировки и фосфорильные группы. Азосоединения интересны благодаря своей способности к *цис-транс*-изомеризации под действием света. Фосфорильная группа обладает высокой координирующей способностью [7], поэтому изучение фосфорилсодержащих лигандов представляет значительный интерес. Преимуществом таких лигандов является возможность изменять координирующие свойства фосфорильной группы путем замены заместителей при атоме фосфора. Введение этих фрагментов открывает дополнительные возможности для координации порфириновыми лигандами катионов металлов.

### Результаты и их обсуждение

Задачу синтеза гетеротопного лиганда решали, исходя из наиболее простого в получении 5,10,15,20-тетраakis(*o*-аминофенил)порфирина (1), способного к дальнейшей функционализации благодаря нуклеофильным свойствам аминогруппы. Он широко используется для получения разнообразных замещённых порфиринов. В литературе описаны три основных метода модификации

аминогруппы порфиринов. Основной метод – это ацилирование с использованием различных хлорангидридов в качестве ацилирующих агентов [8–11]. Конденсацией аминопроизводных порфиринов с альдегидами и кетонами получают основания Шиффа [12]. Третий путь – это диазотирование и азосочетание аминокорфиринов с различными фенолами [13].

Для получения порфирина  $L^1$  (схема 1) использовали первый из приведённых методов модификации аминогруппы. Порфирин 1 функционализировали 2-хлорацетилхлоридом с целью введения электрофильного фрагмента, способного к взаимодействию с 2-(дифенилфосфорил)фенолом. Последующее нуклеофильное замещение атома хлора на феноксигруппу привело к целевому продукту  $L^1$ .

Синтез  $L^2$  проводили согласно схеме 2, используя реакцию азосочетания.

Для установления строения полученных соединений были использованы спектральные методы.

ЭСП соединений (рис. 1) содержат характерные для порфиринов четыре полосы низкой интенсивности в видимой области спектра (*Q*-полосы), относящиеся к квазизапрещённым  $\pi-\pi^*$ -электронным (полосы I и III) и электронно-колебательным переходам (полосы II и IV), и одну интенсивную полосу в фиолетовой части спектра (полосу Soret), отвечающую разрешённому электронному переходу.

Наблюдаемые изменения в ЭСП соединений  $L^1$  и  $L^2$  по сравнению с ЭСП исходного мезо-тетраakis(*o*-аминофенил)порфирина (1) (ЭСП в  $CHCl_3$ : 653, 591, 550, 516, 422 нм [14]) состоят в следующем: батохромно смещены полосы II, III, IV и

полоса Soret; полоса I порфирина  $L^1$  смещена в коротковолновую область, а  $L^2$  – в длинноволновую. Кроме того, в ЭСП  $L^2$  присутствует шестая полоса при 328 нм. С

учетом литературных данных [15] можно предположить, что она отвечает за  $\pi$ - $\pi^*$ -электронный переход связи N=N.

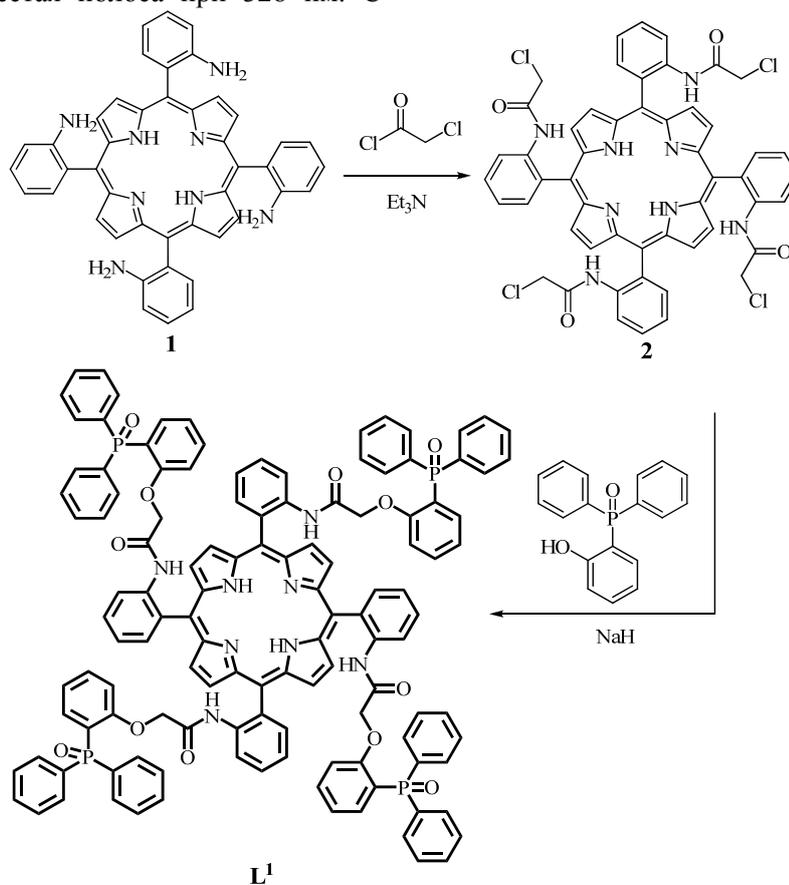


Схема 1.

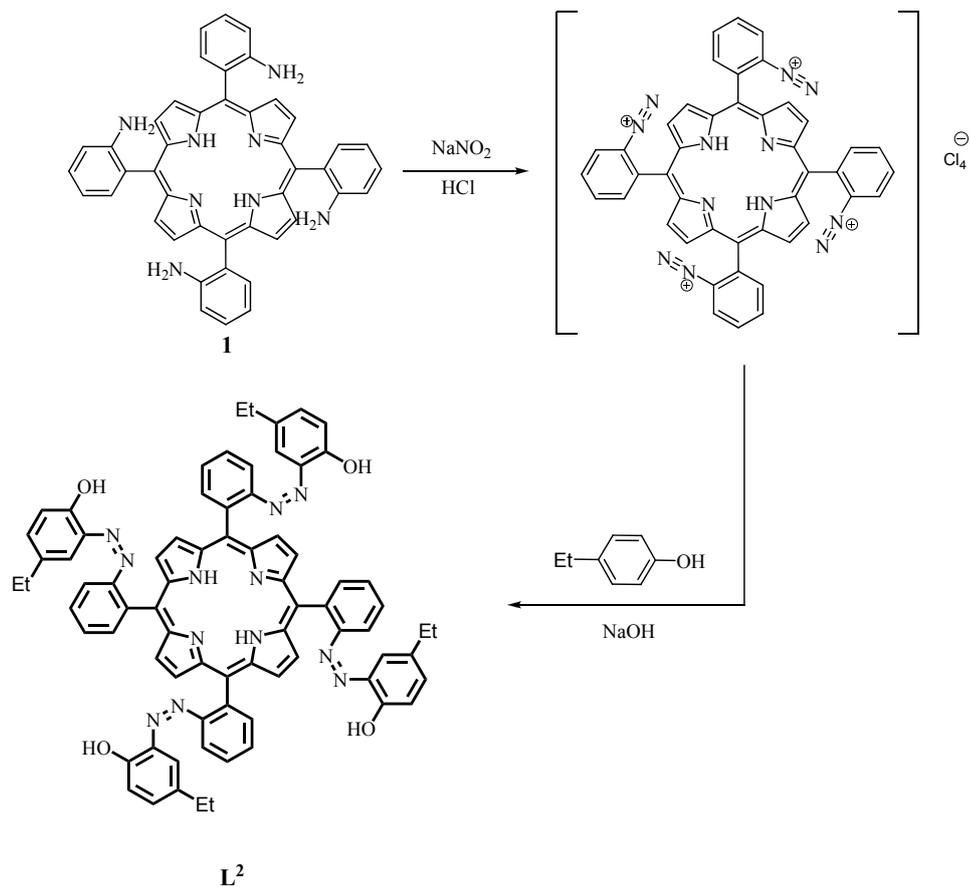
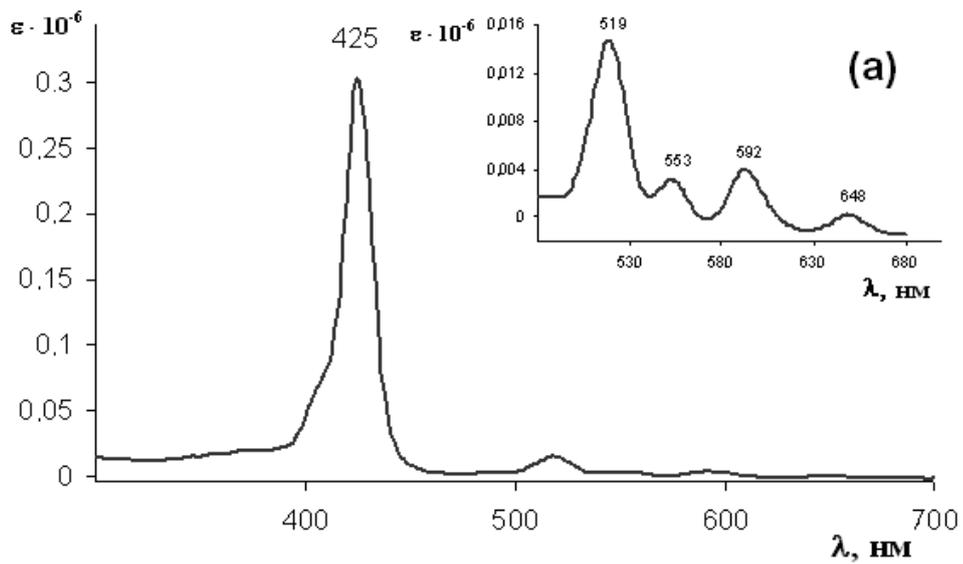


Схема 2.



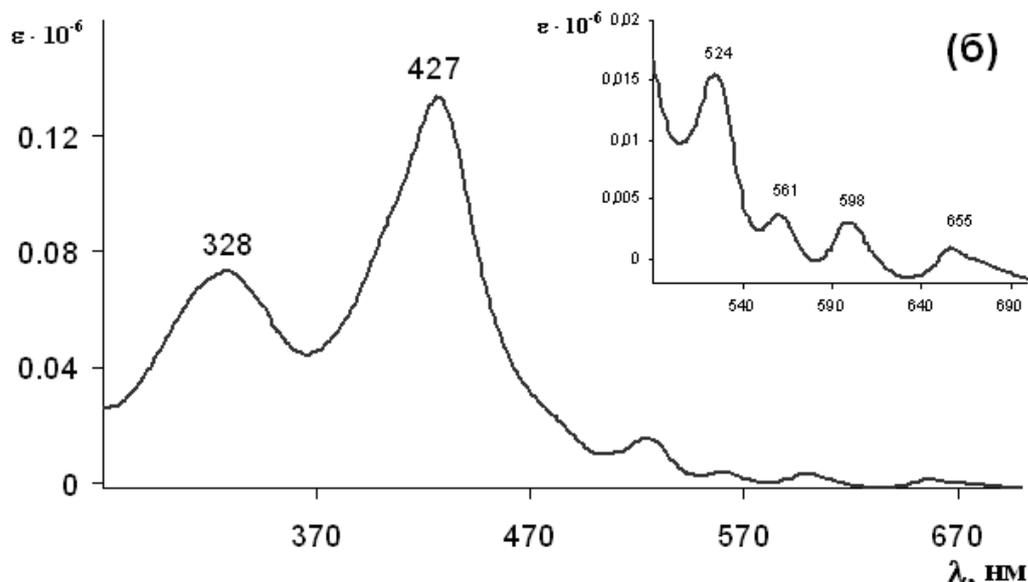


Рис. 1. ЭСП порфиринов  $L^1$  (а) и  $L^2$  (б) в  $CHCl_3$ .

Отнесение полос в ИК-спектрах сделано на основе сопоставления полученных результатов с литературными данными [16]. В спектрах  $L^1$  и  $L^2$  наблюдаются полосы колебаний пиррольных NH-групп. В области  $1000\text{ см}^{-1}$  присутствует интенсивная полоса, которую относят к валентным колебаниям связи пиррольных атомов  $C_\beta-C_\beta$  и плоскостным деформационным колебаниям связи  $C_\beta-N$ . ИК-спектр  $L^1$  содержит полосу валентных колебаний амидной связи  $C=O$  и полосу амид II при  $\sim 1560\text{ см}^{-1}$ . В области  $1120\text{ см}^{-1}$  находятся колебания группы  $P=O$ . В ИК-спектре  $L^2$  присутствуют полосы колебаний  $N=N$ -связи.

Как известно, мезо-тетрафенилпорфирины, имеющие заместители в фенильных кольцах в орто- и мета-положениях, существуют в виде смеси атропоизомеров [17]. Порфирин  $L^1$ , как выявлено методом ЯМР-спектроскопии, имеет изомеры. Порфирин  $L^2$  представляет собой смесь цис- и транс-изомеров, что выявлено методом тонкослойной хроматографии на пластинах Sorbfil (сорбент – силикагель) и подтверждается методами ИК- и  $^1H$ -ЯМР-спектроскопии. Спектры  $^1H$ -ЯМР соединений  $L^1$  и  $L^2$  содержат большое количество сигналов, отнесение которых не представляется возможным. В спектрах обоих соединений наблюдается по два сигнала NH-протонов ( $\delta$ , м.д.)  $L^1$ :  $-3.05$ ;  $-3.20$ ;  $L^2$ :  $-2.33$ ,  $-2.45$ ). Выделить в индивидуальном виде изомеры не удалось.

Выход  $L^2$  ниже, чем  $L^1$ , что связано с неустойчивостью промежуточного диазокатиона, который частично разрушается с выделением азота и образованием мезо-тетрафенилпорфирина.

Полученные соединения наряду с

порфириновыми циклами, представляющими собой центры связывания катионов металлов, содержат дополнительные группировки, также способные проявлять координационную активность. Они являются новыми перспективными лигандами для получения комплексных соединений  $d$ - и  $f$ -элементов с необычными свойствами. Хотя данные соединения получены в виде смеси изомеров, есть основания предполагать, что катионы  $d$ - и  $f$ -элементов будут избирательно координировать лишь один из изомеров, дающий наиболее прочное или наименее растворимое комплексное соединение.

#### Экспериментальная часть

В работе использовали коммерчески доступные *o*-нитробензальдегид «х.ч.» (Acros Organics), метанол (Lab-Scan) марки «для хроматографии», изопропиловый спирт «х.ч.» (Химический реактив), гидрид натрия, 60% суспензия в минеральном масле (Acros Organics), гидроксид натрия «ч.д.а.» (Химмед), дигидрат хлорида олова(II) 98% (Acros Organics). Колоночную хроматографию осуществляли на нейтральной активированной окиси алюминия (Брокман I) (Acros Organics). Пиррол 99% (Acros Organics) использовали свежеперегнанным (т. кип.  $131^\circ\text{C}$ ). ТГФ 99+% (Acros Organics) перегоняли над алюмогидридом лития (т. кип.  $66^\circ\text{C}$ ). Хлороформ марки «х.ч.» предварительно сушили над  $CaCl_2$  и перегоняли над  $CaH_2$  (т. кип.  $61^\circ\text{C}$ ). «Ледяную» уксусную кислоту получали вымораживанием уксусной кислоты «х.ч.» (Химический реактив). Диоксан несколько часов кипятили над металлическим натрием, затем перегоняли (т. кип.  $101^\circ\text{C}$ ).

Электронные спектры поглощения (ЭСП) в видимой и УФ-областях в хлороформе

регистрировали на спектрофотометре Cary-100 в кварцевых кюветах толщиной 10 мм. Спектры приведены на рис. 1.

MALDI-TOF-масс-спектры получены на масс-спектрометре Reflex-III фирмы Bruker Daltonics. В качестве матрицы использовалась 2,5-дигидроксibenзойная кислота. Спектры приведены на рис. 2.

ИК-спектры были зарегистрированы на приборах Infracum FT-02 в области 4000–100 см<sup>-1</sup>. Образцы готовили в виде суспензий в вазелиновом масле и гексахлорбензоле.

Спектры <sup>1</sup>H-ЯМР записывались на спектрометре Bruker DPX 300. Внутренним стандартом для определения химических сдвигов ядер <sup>1</sup>H служили сигналы остаточных протонов CDCl<sub>3</sub> – 7.25 м.д.

Содержание азота, углерода, водорода определяли методом элементного анализа на приборе CARLO ERBA STRUM.DP20.

**5,10,15,20-Тетракис(орто-аминофенил)-порфирин (1)** получали по методике, описанной в работе [14], восстановлением дигидратом хлорида олова(II) 5,10,15,20-тетракис(о-нитрофенил)порфирина, который, в свою очередь, синтезировали из пиррола и о-нитробензальдегида по методике, описанной в работе [8].

**5,10,15,20-Тетракис(орто-хлорацетиамидофенил)порфирин (2)** синтезировали согласно методике, представленной в работе [18].

**5,10,15,20-Тетракис(орто-(2-(2-(дифенилфосфорил)фенокси)ацетиамидо)фенил)-порфирин (L<sup>1</sup>)**

Смесь 2-(дифенилфосфорил)фенола (0.4697 г; 0.0016 моль) и гидрида натрия (0.064 г 60% суспензии в вазелиновом масле; 0.0016 моль) в диоксане кипятили до прекращения выделения газа и полного растворения фенола. После к раствору добавляли порфирин **2** (0.3912 г; 0.0004 моль) и полученную смесь выдерживали при кипячении 6 ч. Раствор упаривали с помощью роторного вакуумного испарителя, сухой остаток растворяли в хлороформе и наносили на колонку с нейтральной окисью алюминия, элюент хлороформ – метанол, 10 : 1. Выход: 0.4826 г (60%). Вычислено для C<sub>124</sub>H<sub>94</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>P<sub>4</sub>: С, 74.02; Н, 4.71; N, 5.57. Найдено: С, 73.91; Н, 4.26; N, 5.91. ЭСП (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>max</sub>, нм (log ε): 649 (3.18), 592 (3.74), 552 (3.68), 518 (4.24), 425

(5.48). ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): 3374, 3317 (ν<sub>NH</sub>), 3062 (ν<sub>Саром.-Н</sub>), ν<sub>СН</sub> макроцикла), 2361, 1686 (ν<sub>С=О</sub>), 1592 (ν<sub>С=С</sub> бензольные), 1559 (δ<sub>NH</sub> (амид II)), 1472 (ν<sub>С $\alpha$ -С $\beta$</sub> ), 1445, 1438, 1527 и 1348 (ν<sub>С-С</sub> пиррольные), 1304 (ν<sub>Салиф.-О</sub>), 1279 (ν<sub>Саром.-О</sub>), 1215, 1120 (ν<sub>P=O</sub>), 1105, 1071 (δ<sub>Саром.-Н</sub>), 1049, 999 (δ<sub>СН</sub> пиррольные и ν<sub>С $\beta$ -С $\beta$</sub> ), 982 и 969 (δ<sub>NH</sub>), 802 (γ<sub>СН</sub> пиррольные), 757 (γ<sub>Саром.-Н</sub>, π<sub>скелетные</sub>), 736, 720 (γ<sub>NH</sub>, ν<sub>С $\alpha$ -N</sub>), 695 (π<sub>скелетные</sub>).

**5,10,15,20-Тетракис(орто-(1-гидрокси-4-этилфен-2-илазо)фенил)порфирин (L<sup>2</sup>)**

Соединение **1** (0.50 г; 0.00074 моль) растворили в 15 мл конц. соляной кислоты. К раствору при перемешивании и поддерживая температуру 0–5°C добавляли по каплям водный раствор NaNO<sub>2</sub> (0.2044 г; 0.00074 моль). Полученную смесь в тех же условиях прикапывали к раствору *n*-этилфенола (0.4338 г; 0.00356 моль) в 10 г 20% NaOH. pH конечного раствора составляет ~5. Выдерживали раствор 1 ч. Затем экстрагировали хлороформом, сушили MgSO<sub>4</sub>, упаривали до объема 10 мл и переносили на колонку с нейтральной окисью алюминия, элюент хлороформ – изопропиловый спирт, 100 : 1. Выход продукта: 0.3768 г (42%). Вычислено для C<sub>76</sub>H<sub>62</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub>: С, 75.60; Н, 5.18; N, 13.92. Найдено: С, 75.67; Н, 4.71; N, 12.28. ЭСП (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>max</sub>, нм (log ε): 655 (4.07), 598 (4.40), 561 (4.45), 524 (4.91), 427 (5.12), 328 (4.86). ИК-спектр (см<sup>-1</sup>): 3318 (ν<sub>NH</sub>), 3062, 3027, 2964, 2929 (ν<sub>Саром.-Н</sub>, ν<sub>СН</sub> макроцикла), 1587 (ν<sub>С=С</sub> бензольные), 1496 (ν<sub>N=N</sub> (цис)), 1470 (ν<sub>С $\alpha$ -С $\beta$</sub> ), 1455, 1409 (ν<sub>N=N</sub> (транс)), 1348 (ν<sub>С-С</sub> пиррольные), 1279, 1209 (ν<sub>Салиф.-О</sub>), 1144, 1100, 1072 (ν<sub>Саром.-О</sub>), 1053, 1003 (δ<sub>СН</sub> пиррольные и ν<sub>С $\beta$ -С $\beta$</sub> ), 979, 967 (δ<sub>NH</sub>), 994, 830, 799 (γ<sub>СН</sub> пиррольные), 703, 753 (γ<sub>Саром.-Н</sub>, π<sub>скелетные</sub>), 729 (γ<sub>NH</sub>, ν<sub>С $\alpha$ -N</sub>), 769 (π<sub>скелетные</sub>).

C<sub>α</sub>, C<sub>β</sub> и C<sub>т</sub> – α-, β- и мезо-углеродные атомы, соответственно.

В MALDI-TOF-масс-спектрах наблюдаются пики, соответствующие молекулярным ионам L<sup>1</sup> – C<sub>124</sub>H<sub>94</sub>N<sub>8</sub>O<sub>12</sub>P<sub>4</sub><sup>+</sup> (m/z 2012) и L<sup>2</sup> – C<sub>76</sub>H<sub>62</sub>N<sub>12</sub>O<sub>4</sub><sup>+</sup> (m/z 1207). Изотопное распределение согласуется с теоретически рассчитанным (рис. 2).

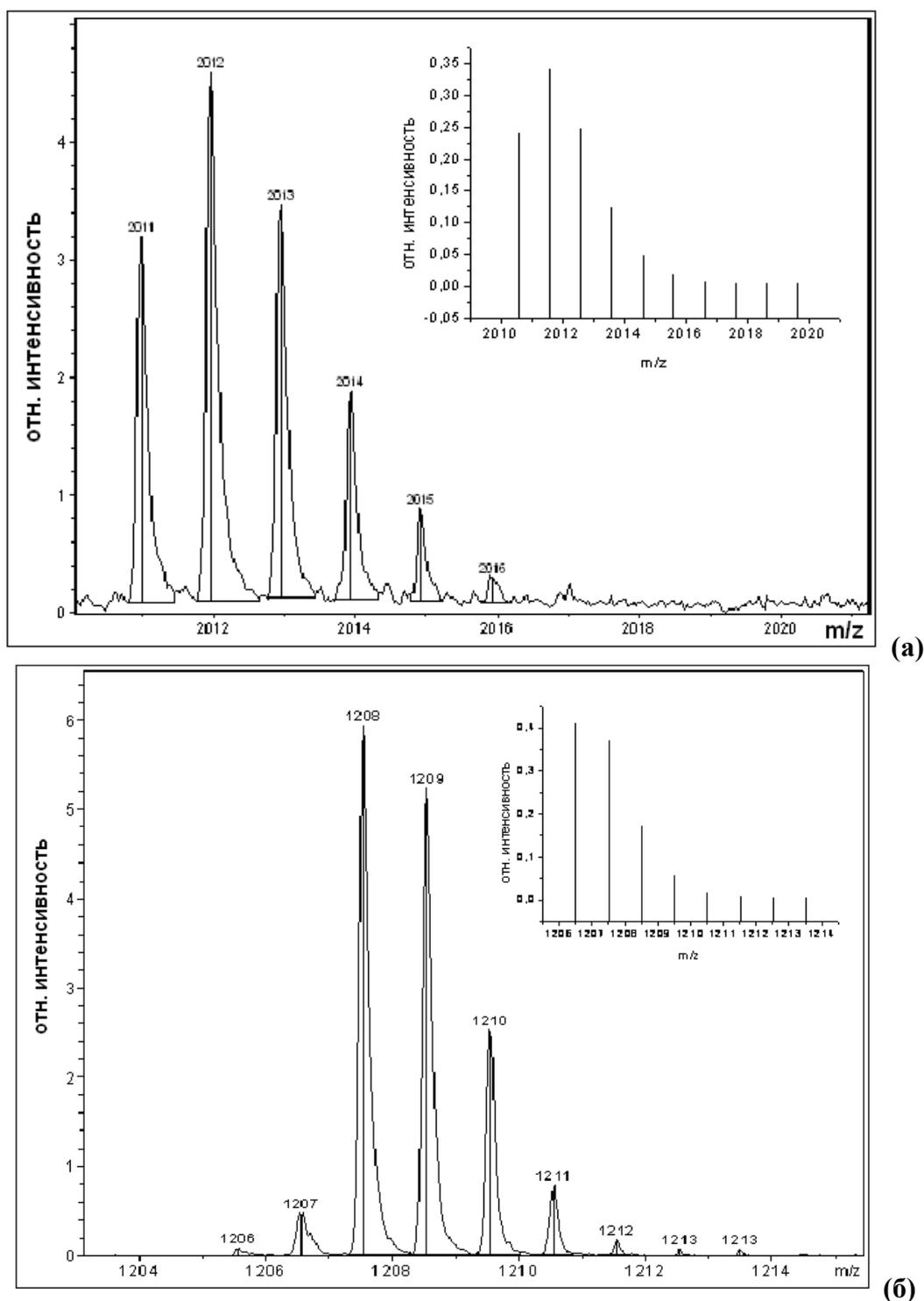


Рис. 2. MALDI-TOF-масс-спектры  $L^1$  (а) и  $L^2$  (б). На вставке в верхнем правом углу показано теоретически рассчитанное изотопное распределение.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Highly efficient porphyrin sensitizers for dye-sensitized solar cells / W. M Campbell [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2007. – Vol. 111, № 32. – P. 11760–11762.
2. Sensitization effect of porphyrin dye on the photocurrent of Al/polythiophene schottky-barrier cells / K. Takahashi [et al.] // J. Phys. Chem. B. – 2003. – Vol. 107, № 7. – P. 1646–1652.
3. Jasieniak, J. Characterization of a porphyrin-containing dye-sensitized solar cell / J. Jasieniak, M. Johnston, E. R. Waclawik. // J. Phys. Chem. B. – 2004. – Vol. 108, № 34. – P. 12962–12971.
4. Nelson, A. P. Umpolung of a metal–carbon bond: a potential route to porphyrin-based methane functionalization catalysts / A. P. Nelson, S. G. DiMaggio // J. Am. Chem. Soc. – 2000. – Vol. 122, № 35. – P. 8569–8570.
5. Nestler, O. A. Ruthenium porphyrin catalyst immobilized in a highly cross-linked polymer / O. A. Nestler, K. Severin // Org. Lett. – 2001. – Vol. 3, № 24. – P. 3907–3909.
6. Chou, Tse-Chuan. Epoxidation of oleic acid in the presence of benzaldehyde using cobalt(II) tetraphenylporphyrin as catalyst / Tse-Chuan Chou, Shan-Van Lee // Ind. Eng. Chem. Res. – 1997. – Vol. 36. – P. 1485–1490.
7. Марковский, Л. Н. Фосфорсодержащие макрогетероциклические соединения / Л. Н. Марковский, В. И. Кальченко // Журн. Всес. хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. – 1985. – Т. 30, № 5. – С. 487–499.
8. Gunter, J. M. Porphyrin-crown ether macrotricyclic co-receptors for bipyridinium cations / J. M. Gunter, M. R. Johnston // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1. – 1994. – P. 995–1008.
9. Gunter, J. M. Porphyrin-based molecular tweezers as a receptor for bipyridinium guests / J. M. Gunter, M. R. Johnston // Tetrahedron Lett. – 1992. – Vol. 33, № 13. – P. 1771–1774.
10. Tsukube, H. Porphyrinatoerbium–crown ether conjugate for synergistic binding and chirality sensing of zwitterionic amino acids / H. Tsukube, M. Wada, S. Shinoda // Chem. Commun. – 1999. – P. 1007–1008.
11. D'Souza, F. Design and studies on supramolecular ferrocene–porphyrin–fullerene constructs for generating long-lived charge separated states / F. D'Souza, R. Chitta, S. Gadde // J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110. – P. 25240–25250.
12. Hayvali, M. Synthesis and characterization of unsymmetrically tetrasubstituted porphyrin and their nickel(II) complexes with the crystal structure of 5,15-bis(4-aminophenyl)-10,20-diphenylporphyrinatonicel(II) / M. Hayvali, H. Gündüz, N. Gündüz // J. Mol. Strut. – 2000. – Vol. 525. – P. 215–226.
13. Synthesis and spectroscopic investigation of azoporphyrins / X. G. Liu [et al.] // Chin. Chem. Lett. – 2005. – Vol. 16, № 9. – P. 1181–1184.
14. Collman, J. P. Picket fence porphyrins. Synthetic models for oxygen binding hemoproteins / J. P. Collman [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 1975. – Vol. 97, № 6. – P. 1427–1439.
15. The use of <sup>1</sup>H NMR and UV-vis measurements for quantitative determination of *trans/cis* izomerization of a photo-response monomer and its copolymer / M. Momiruzzaman [et al.] // J. Appl. Polymer Sci. – 2006. – Vol. 100, № 2. – P. 1103–1112.
16. Мамардашвили, Н. Ж. Спектральные свойства порфиринов и их предшественников и производных / Н. Ж. Мамардашвили, О. А. Голубчиков // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 7. – С. 656–686.
17. Порфирины: структура, свойства, синтез / К. А. Аскарров, Б. Д. Березин, Р. П. Евстигнеева и др. – М. : Наука, 1985. – 333 с.
18. The chloroacetamido group as a new linker for the synthesis of hemoprotein analogues / J. P. Collman [et al.] // J. Org. Chem. Comm. – 1997. – Vol. 62, № 8. – P. 2308–2309.

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОДИСПЕРСИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЭКСТРАКТА БЕРЕСТЫ, ДЛЯ СОЛЮБИЛИЗАЦИИ ПЛОХО РАСТВОРИМЫХ В ВОДЕ ВЕЩЕСТВ

*В.В. Красильникова, аспирант, Н.И. Пахарькова, студент,*

*\*В.И. Попенко, ведущий научный сотрудник, А.П. Каплун, профессор  
кафедра Биотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*\*Институт молекулярной биологии им. В.А. Энгельгардта РАН*

*e-mail: wwkras@mail.ru*

**П**

редложен способ солюбилизации плохо растворимых субстанций с помощью нанодисперсий, полученных из тритерпеноидов бересты. Определены оптимальные соотношения субстанция/носитель для метилфеофорбида А, доксорубицина, силибинина и силимарина.

**Ключевые слова:** солюбилизация, нанодисперсия, тритерпеноиды бересты, метилфеофорбид А, доксорубицин, силимарин, силибинин

Многие лекарственные вещества мало-растворимы в воде (доксорубицин, гидрофобные фотосенсибилизаторы, флавоноиды и др.), что затрудняет их использование. Для солюбилизации плохо растворимых веществ используют несколько способов: комплексообразование с амфифильным полимером [1, 2], ассоциацию вещества с наночастицами (липосомы [3], жировые эмульсии [4], полимерные [5], керамические [6], твердые липидные наночастицы [7] и др.), циклодекстрины [7], получение смешанных мицелл с полимерными ПАВ [9], получение нанодисперсий (дисперсий нанокристаллов) [10].

Приготовление нанодисперсий считается одним из наиболее дешевых и технически

простых способов улучшения биодоступности плохо растворимых веществ, к тому же нанокристаллы – физически довольно устойчивая форма лекарства [11]. Кроме того, получение нанодисперсий является практически единственным способом, позволяющим добиться высокого соотношения вещество/носитель (в некоторых случаях оно составляет 1).

Ранее в нашей лаборатории был разработан простой способ получения стабильных нанодисперсий из БЭС (бересты экстракт сухой, представляющий собой смесь тритерпеноидов лупанового ряда: бетулина, лупеола, кофеата бетулина), размер частиц которых составляет 70–150 нм (рис. 1).

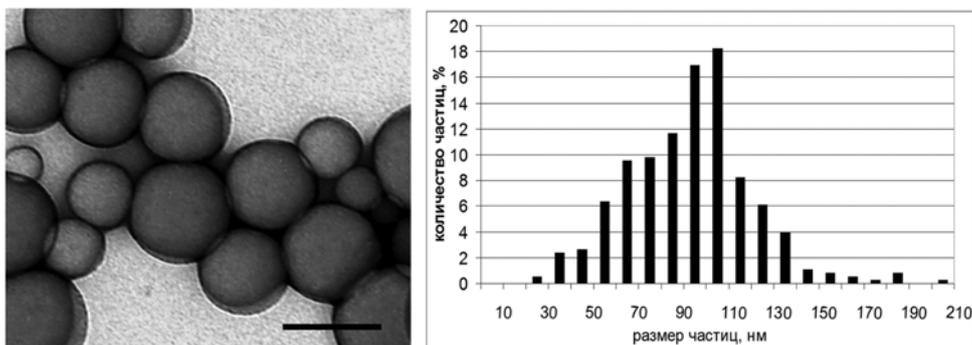


Рис. 1. Электронная микрофотография дисперсии БЭС и гистограмма распределения размеров частиц дисперсии.

Поверхностно-активные вещества довольно токсичны, в то время как дисперсии БЭС не содержат токсичных веществ. Так как БЭС представляет собой смесь гидрофобных веществ, такие дисперсии могут быть использованы для солюбилизации плохо растворимых веществ. Целью данной работы было определение максимальной и оптимальной эффективности включения несколь-

ких плохо растворимых лекарственных субстанций. Для этого исследовали зависимость размера частиц от доли включенного вещества и однородность морфологии частиц полученных дисперсий. За оптимальную эффективность принимали эффективность включения, при которой морфология частиц в полученной дисперсии относительно однородна и отсутствуют частицы несферической

формы, кристаллы.

В качестве модельных веществ были выбраны а) метилфеофорбид А (МФФА) – вещество, используемое в фотодинамической терапии опухолей; б) доксорубин (ДР) – противоопухолевый препарат; в) силимарин (СЛМ) – гепатопротекторная субстанция; г) основной компонент СЛМ – силибинин (СБ).

а) Метилфеофорбид А – гидрофобный фотосенсибилизатор, при включении которого в липосомы максимальное соотношение

вещество/носитель составило 0.013. Получали нанодисперсии с соотношением МФФА/БЭС (по массе) 0.1, 0.2 и 0.4. Из электронных микрофотографий дисперсий видно, что при соотношениях МФФА/БЭС, равных 0.1 и 0.2, дисперсия морфологически однородна (рис. 2А, Б), в то время как в случае соотношения МФФА/БЭС, равного 0.4, в дисперсии образуются помимо сферических частиц также кристаллы, по форме напоминающие «доски» (рис. 2В).

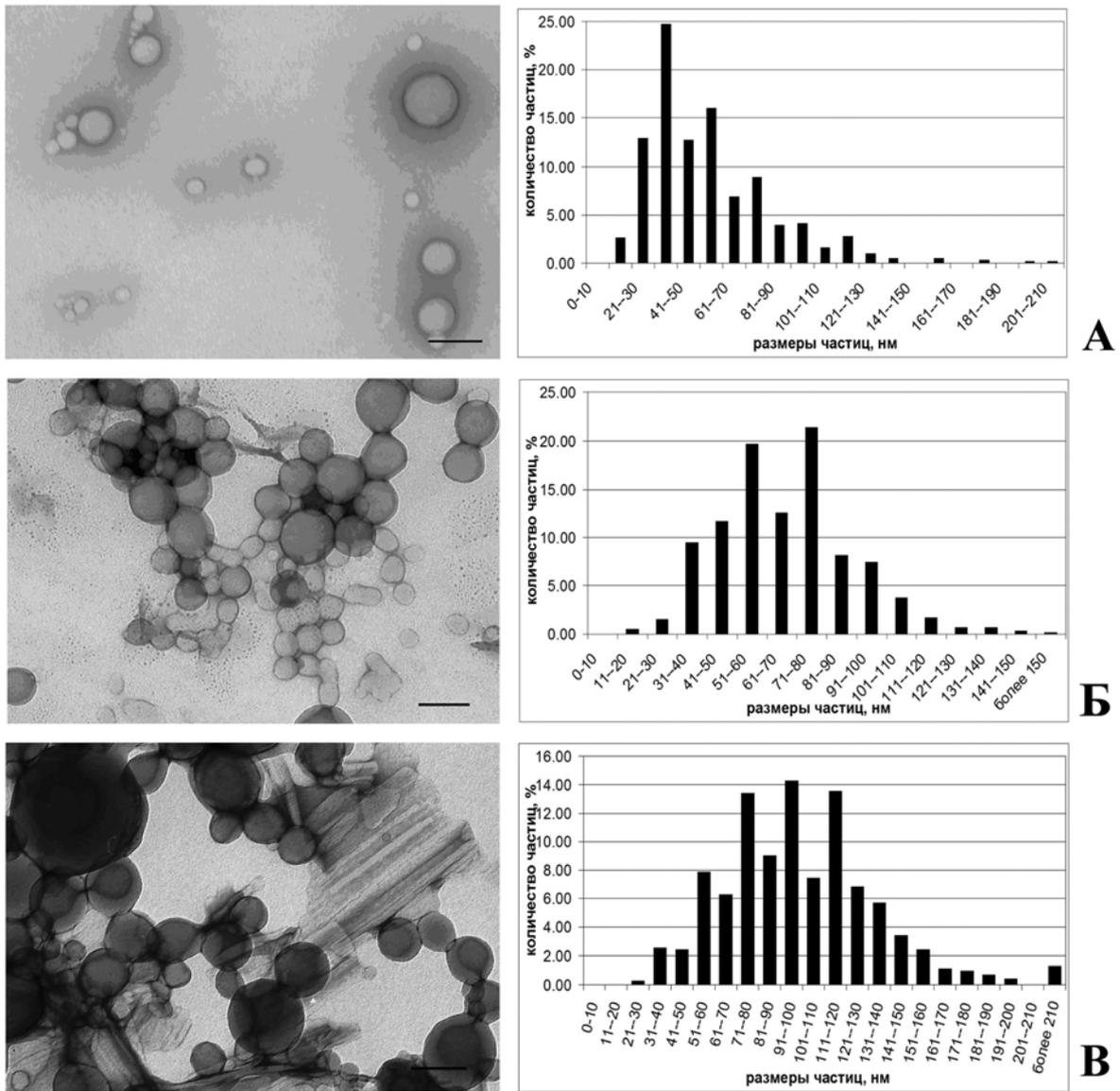


Рис. 2. Электронные микрофотографии (масштабный отрезок 100 нм) и гистограммы распределения размеров сферических частиц дисперсий, полученных из БЭС с различным соотношением МФФА/БЭС: А – 0.1; Б – 0.2; В – 0.4.

Кристаллы такой формы характерны для бетулина, являющегося одним из компонентов БЭС; очевидно, при таком соотношении МФФА/БЭС часть бетулина выкристаллизовывается из частиц. Наличие кристаллов бетулина в дисперсии может способствовать ухудшению ее агрегационной устойчивости. На основе электронных микрофотографий

дисперсий был произведен расчет средних размеров сферических частиц и распределения размеров частиц (см. гистограммы на рис. 2). Средний размер сферических частиц дисперсий с соотношением МФФА/БЭС 0.1 составляет 56 нм, для МФФА/БЭС 0.2 – 68 нм, для МФФА/БЭС 0.4 – 101 нм. Также из гистограмм видно, что при увеличении количества

включенного МФФА диапазон размеров частиц дисперсии становится более широким.

Оптимальным соотношением выбрано соотношение МФФА/БЭС, равное 0.2 – максимальное соотношение, при котором в полученной дисперсии не образуются «доски» кристаллов.

б) Доксорубицин загружали в соотношении ДР/БЭС 0.02, 0.05, 0.1 и 0.2. Так как ДР все же

частично растворим в воде, определяли эффективность включения и реальное соотношение ДР/БЭС в частицах. Для отделения частиц от невключившегося вещества применяли гель-эксклюзионную хроматографию (колонка NAR-5) с последующим анализом фракций при 495 нм (поглощение ДР) и 600 нм (контроль рассеивания света); полученные результаты представлены в табл. 1.

Таблица 1. Эффективность включения ДР и соотношение ДР/БЭС в частицах для дисперсий БЭС с различными исходными нагрузками.

Исходное соотношение ДР/БЭС	Эффективность включения ДР в частицы, %	Соотношение ДР/БЭС в частицах
0.02	100	0.020
0.05	79	0.039
0.10	67	0.067
0.20	73	0.170

Для дисперсии с минимальной эффективностью включения ДР были получены электронные микрофотографии, на основе которых вычислен средний размер сферических частиц в

дисперсии – 109 нм. Следует отметить, что помимо сферических частиц в дисперсии присутствуют также кристаллы, очевидно, не включившегося в наночастицы доксорубицина (рис. 3).

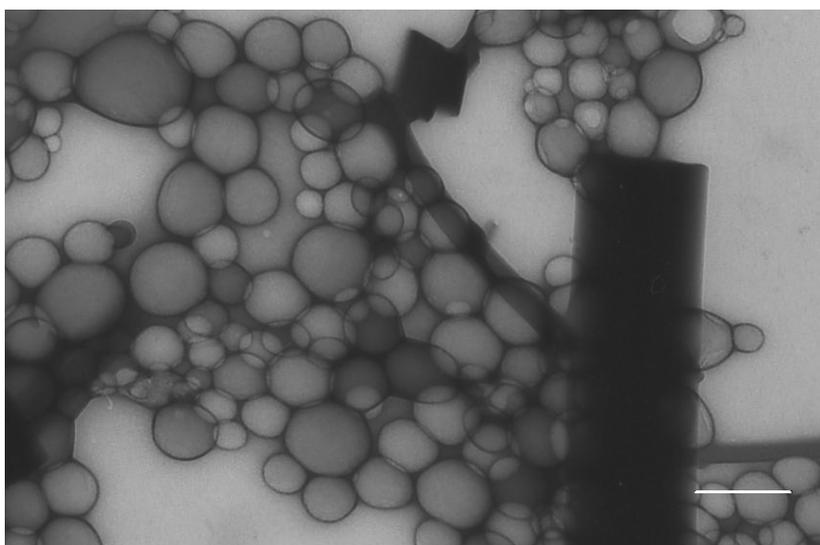


Рис. 3. Электронная микрофотография дисперсии, полученной из БЭС с соотношением ДР/БЭС 0.1, масштабный отрезок 200 нм.

Соотношение ДР/БЭС 0.02 принято за оптимальное, так как в данном случае достигается максимальная эффективность включения ДР – 100%.

в), г) Силимарин – комплекс флавоноидов [12], основным компонентом которого является силибинин. Получали дисперсии БЭС с силимарином и с силибинином, исходное соотношение лекарственная субстанция/носитель составляет 0.02, 0.05, 0.1 и 0.2. Эффективность включения и реальное соотношение вещество/носитель определяли, отделяя частицы от невключившегося вещества при помощи гель-эксклюзионной хроматографии на колонке NAR-5. Было установлено, что как для СЛМ, так и для СБ эффективность

включения составляет 100%, за исключением дисперсий с долей исходно загружаемого вещества (от БЭС) 0.1, в этом случае эффективность включения для СЛМ составляет 76%, для СБ – 71%. Средний размер сферических частиц полученных дисперсий для соотношения СБ/БЭС 0.02 составил 111 нм, для СБ/БЭС 0.05 – 152 нм, для СБ/БЭС 0.1 – 77 нм, для СБ/БЭС 0.2 – 98 нм, однако следует учитывать, что в случае дисперсий с наибольшими нагрузками (соотношение СБ/БЭС 0.1 и 0.2) помимо сферических частиц присутствовали также и кристаллы, причем в дисперсии с соотношением СБ/БЭС 0.1 их существенно больше (рис. 4).

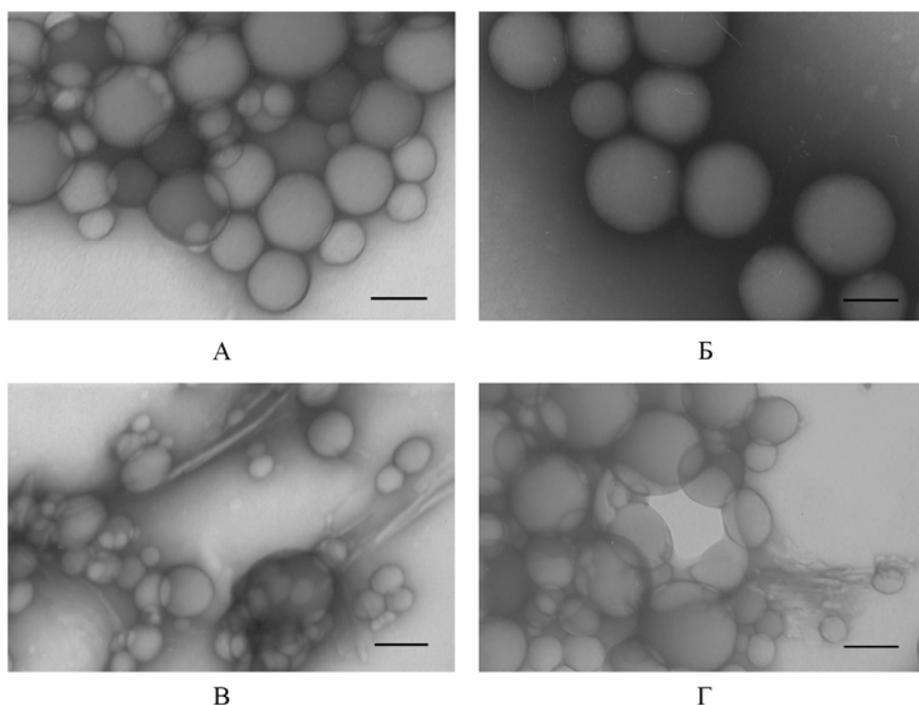


Рис. 4. Электронные микрофотографии (масштабный отрезок 100 нм) дисперсий, полученных из БЭС с различным соотношением СБ/БЭС:

А – 0.02; Б – 0.05; В – 0.1; Г – 0.2.

Оптимальным соотношением субстанции/БЭС для СЛМ и СБ было выбрано соотношение 0.05, для которого характерны максимальная эффективность включения – 100% и отсутствие кристаллов в дисперсии.

Следует отметить, что как для ДР, так и для СЛМ и СБ при соотношении субстанции/БЭС 0.1 наблюдается спад эффективности включения, причем при дальнейшем увеличении соотношения субстанции/БЭС (точка 0.2) эффективность включения снова возрастает. Наличие кристаллов в дисперсии при соотношении 0.1 и 0.2 говорит о неполном включении вещества в частицы. Такое явление можно объяснить за счет особенностей метода определения эффективности включения – используется разделение на фракции частиц и невключившегося вещества с помощью гель-фильтрации. В таком случае возможно, что невключившееся вещество само образует кристаллы, причем кристаллы с размером, существенно меньшим, чем частицы БЭС, выходят с колонки в отдельной фракции, а сравнимые по размерам с частицами БЭС кристаллы – в той же фракции, что и частицы БЭС. При этом рассчитанная эффективность включения оказывается завышенной. Возможно, что в точке 0.1 образуются более мелкие кристаллы или мицеллы, а в точке 0.2 – более крупные кристаллы.

Из полученных результатов видно, что дисперсии БЭС могут быть использованы для солюбилизации плохо растворимых в воде веществ различной природы. Дисперсии с

оптимальной эффективностью включения (для всех субстанций составляет 100%), в которых не наблюдается частиц, отличных от сферических, получают при начальной доле загружаемых субстанций от 0.05 до 0.2. Использование дисперсий БЭС является уникальным случаем, когда солюбилизация плохо растворимого в воде вещества достигается без ПАВ. Также следует упомянуть, что применение нанодисперсий БЭС позволит использовать пассивное нацеливание лекарственных субстанций при внутривенном введении. Кроме того, вероятным плюсом такой формы является биологическая активность самого БЭС и дисперсий на его основе, к примеру, гепатопротекторные свойства БЭС могут быть полезны при применении частиц с ДР, использование которого отрицательным образом сказывается на работе печени.

#### Экспериментальная часть

**Получение нанодисперсий.** К 5 мг БЭС (предоставлен фирмой «Березовый мир») добавляли ТГФ («Химмед», хч) и раствор субстанции (метилфеофорбид А – предоставлен д.х.н. Г.В. Пономаревым, ГУ НИИ биомедицинской химии РАМН, доксорубин (Merck), силимарин или силибинин (ВИЛАР)) в ТГФ (3 мг/мл) в объемах, указанных в табл. 2. При интенсивном перемешивании в полученный раствор пипеткой впрыскивали 25 мл воды. Дисперсию перемешивали еще в течение 5 мин. Полученную дисперсию обрабатывали на ультразвуковой бане Sonogex ТК-52 (Bandelin, Германия), затем удаляли

растворитель и концентрировали на роторном испарителе Laborota 4000 (Heidolph Instruments, Германия) при температуре не выше 40°C.

Таблица 2. Объемы ТГФ и раствора субстанции в ТГФ (3 мг/мл), добавляемые к БЭС, в зависимости от соотношения вещество/БЭС.

Доля субстанции	0.02	0.05	0.1	0.2	0.4
Объем раствора субстанции, мл	0.03	0.08	0.17	0.33	0.66
Объем ТГФ, мл	0.97	0.92	0.83	0.67	0.34

**Определение степени включения субстанций в наночастицы.**

На колонку NAP-5 (Amersham, США) наносили 500 мкл дисперсии. Элюировали дистиллированной водой, собирали 12 фракций по 1 мл. Измеряли оптическое поглощение каждой фракции при 495 нм (контроль ДР), 290 (контроль СЛМ, СБ) и 600 нм (спектрофото-метр DU®-7, Beckman, США). Объединяли фракции с вышедшими наночастицами и с не включившимся веществом, измеряли их объем и оптическое поглощение, рассчитывали процент включившейся субстанции от массы

БЭС по формуле:  $E = \frac{D \cdot M \cdot V}{\varepsilon \cdot \omega \cdot m_{\text{нан}}} \cdot 100\%$ , где

D – оптическая плотность фракции не включившегося вещества (на характеристической длине волны), M – молекулярная масса вещества, V – объем фракции не включившегося вещества, ε – мольный коэффициент экстинкции, ω – выход колонки (определяется

при калибровке колонки по соотношению количества вещества, вышедшего с колонки, к количеству нанесенного на колонку вещества),  $m_{\text{нан}}$  – масса вещества, нанесенного на колонку.

**Электронные микрофотографии.** 10 мкл дисперсии наносили на свежееионизированную коллодий-угольную пленку-подложку, через 3 мин избыток влаги удаляли фильтровальной бумагой и препараты контрастировали 1% водным раствором ацетата уранила в течение 2 мин. Избыток контрастера удаляли фильтровальной бумагой, препараты высушивали на воздухе и изучали в электронном микроскопе JEM-100СХ (JEOL, Япония) при ускоряющем напряжении 80 кВ и приборном увеличении 10000–50000 х.

*Часть работы выполнялась в рамках проекта РНП 2.1.1.3243 аналитической ведомственной целевой программы «Развитие научного потенциала высшей школы (2006–2008 гг.)».*

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Соловский, М. В. Соли антибиотика гентамицина с карбоксилсодержащими сополимерами N-винилпирролидона / М. В. Соловский, Н. В. Никольская, В. М. Денисов // Хим.-фарм. журн. – 2000. – Т. 34, № 11. – С. 21–24.
2. Boas, U. Dendrimers in drug research / U. Boas, P. M. Heegaard // Chem. Soc. Rev. – 2004. – Vol. 33, № 1. – P. 43–63.
3. Wells, J. Localized delivery to CT-26 tumors in mice using thermosensitive liposomes / J. Wells, A. Sen, S. W. Hui // Int. J. Pharm. – 2003. – Vol. 261. – P. 105–114.
4. Microemulsion formation for enhanced absorption of poorly soluble drugs. I. Prescription design / K. Kawakami, T. Yoshikawa, Y. Moroto, E. Kanaoka, K. Takahashi, Y. Nishihara, K. Masuda // J. Control. Release. – 2002. – Vol. 81. – P. 65–74.
5. Study of the drug release mechanism from tyrophostin AG-1295-loaded nanospheres by *in situ* and external sink methods / M. Chorny, I. Fishbein, H. D. Danenberg, G. Golomb. // J. Control. Release. – 2002. – Vol. 83. – P. 401–414.
6. Sahoo, S. K. Nanotech approaches to drug delivery and imaging / S. K. Sahoo, V. Labhasetwar // Drug Deliv. Today. – 2003. – Vol. 8, № 24. – P. 1112–1120.
7. Trotta, M. Preparation of solid lipid nanoparticles by a solvent emulsification-diffusion technique / M. Trotta, F. Debernardi, O. Caputo // Int. J. Pharm. – 2003. – Vol. 257. – P. 153–160.
8. Gal-Fuzy, M. Cyclodextrin-stabilized volatile substances for inhalation therapy. / M. Gal-Fuzy, L. Szejtli, J. Harangi // J. Pharmazie. – 1985. – Vol. 39. – P. 558–559.
9. Lukyanov, A. N. Micelles from lipid derivatives of water-soluble polymers as delivery systems for poorly soluble drugs / A. N. Lukyanov, V. P. Torchilin. // Adv. Drug Deliv. Rev. – 2004. – Vol. 56. – P. 1273–1289.
10. Kushida, I. Improvement of dissolution and oral absorption of ER-34122, a poorly water-soluble dual 5-lipoxygenase/cyclooxygenase inhibitor with anti-inflammatory activity by preparing solid dispersion / I. Kushida, M. Ichikawa, N. Asakawa // J. Pharm. Sci. – 2002. – Vol. 91, № 1. – P. 258–266.
11. Preparation of clofazimine nanosuspension for intravenous use and evaluation of its therapeutic efficacy in murine *Mycobacterium avium* infection / K. Peters, S. Leitzke, J. E. Diederichs, K. Borner, H. Hahn, R. H. Müller, S. Ehlers // J. Antimicrob. Chemother. – 2000. – Vol. 45. – P. 77–83.
12. Машковский, М. Д. Лекарственные средства, 15-е изд. / М. Д. Машковский. – М.: РИА «Новая волна», 2007. – С. 526.

## СТАБИЛЬНОСТЬ 3', 5'-О-(ТЕТРАИЗОПРОПИЛДИСИЛОКСАН-1,3-ДИИЛ)НУКЛЕОЗИДОВ В ПРИСУТСТВИИ КИСЛОТ ЛЬЮИСА

*И.В. Куликова, младший научный сотрудник, Д.А. Мурадова, студент,*

*С.Н. Михайлов, зав. лабораторией*

*Институт молекулярной биологии РАН им. В.А. Энгельгардта*

e-mail: [smikh@eimb.ru](mailto:smikh@eimb.ru)

**Т**риметилсилилтрифторметансульфонат в 1,2-дихлорэтаноле при 0 °С эффективно катализирует изомеризацию 3',5'-О-(тетраизопропилдисилоксан-1,3-диил)- (или TIPDS-)нуклеозидов в 2',3'-О-TIPDS-производные с выходами 55–90%. В присутствии тетрахлорида олова и эфира трехфтористого бора 3',5'-О-TIPDS-нуклеозиды оказались существенно более стабильны.

**Ключевые слова:** защитные группы нуклеозидов, изомеризация, 3',5'-О-(тетраизопропилдисилоксан-1,3-диил)нуклеозиды, триметилсилилтрифторметан-сульфонат.

### Введение

Тетраизопропилдисилоксан-1,3-диил-защитная группа (TIPDS), разработанная Маркевичем [1, 2], широко используется для одновременной защиты 3'- и 5'-гидроксигрупп рибонуклеозидов, что дает возможность осуществлять различные превращения 2'-гидроксигруппы, такие как восстановление, дезоксигенирование, окисление, алкилирование, гликозилирование, селективную постановку защитных групп, получение 2'-амино-2'-дезоксинуклеозидов, и прочее. Эта группа может быть отнесена к одним из наиболее популярных и удобных в использовании защитных групп в химии нуклеозидов. Предполагается, что реакция 1,3-дихлортетраизопропилдисилоксана с рибонуклеозидом начинается с силилирования первичной 5'-гидроксигруппы, после чего происходит взаимодействие с 3'-гидроксильной группой и образование восьмичленного цикла. При реакции с 5'-О-защищенными рибонуклеозидами образуются 2',3'-О-производные [1, 4, 5]. TIPDS-защитная группа удаляется действием фторид-ионов, обычно используют  $VCl_4 \cdot 3H_2O$  в тетрагидрофуране [6].

### Обсуждение результатов

Ранее, в ходе исследований по синтезу дисахаридных нуклеозидов [7–10], был осуществлен простой и эффективный синтез 2'-О-β-D-рибофуранозилнуклеозидов, заключающийся в конденсации 1-О-ацетил-2,3,5-три-О-бензоил-β-D-рибофуранозы (в небольшом избытке) с N-защищенными 3',5'-О-TIPDS-нуклеозидами в присутствии  $SnCl_4$ .

Реакция протекала в мягких условиях (0 °С, 1,2-дихлорэтан (ДХЭ), 2 ч для

пиримидиновых нуклеозидов, 7–16 ч для пуриновых производных), выходы целевых соединений составляли 74–82%. Реакция проходила стереоспецифично и приводила к образованию 1,2-транс-рибонуклеозидов. В реакции были успешно использованы другие полностью ацилированные производные фураноз и пираноз (D- и L-арабинофуранозы, D-рибопиранозы и D-эритрофуранозы) [7–10].

Рибозилирование пиримидиновых 2',3'-ди-О-ацилнуклеозидов в тех же условиях позволило получить соответствующие 5'-О-β-D-рибофуранозилнуклеозиды с выходами 74–78% [11]. Подобные результаты были получены при замене  $SnCl_4$  на триметилсилилтрифторметансульфонат (TMSOTf) [11].

На следующем этапе была исследована возможность использования данного катализатора при синтезе 2'-О-β-D-пентафуранозилнуклеозидов. Следует отметить, что TMSOTf широко используется в химии нуклеозидов и имеет ряд существенных преимуществ перед тетрахлоридом олова [12]. Однако, конденсация 1-О-ацетил-2,3,5-три-О-бензоил-β-D-рибофуранозы (в небольшом избытке) с 3',5'-О-TIPDS-уридином (**1a**) при 0 °С в ДХЭ в присутствии TMSOTf давала смесь двух продуктов. Основным продуктом по спектральным характеристикам был идентичен полученному ранее защищенному 2'-О-рибофуранозилуридину [3, 13], побочным продуктом предположительно являлся соответствующий 5'-О-рибофуранозил-изомер. Образование 5'-О-рибофуранозилнуклеозидов может быть объяснено изомеризацией TIPDS-защитной группы из положения 3',5'- в положение 2',3'- в присутствии TMSOTf (схема 1).

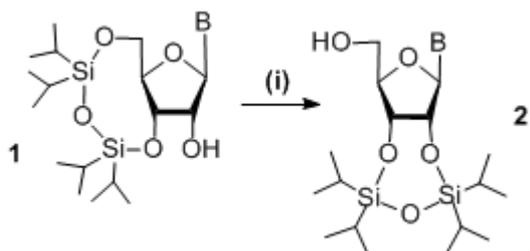


Схема 1. Миграция TIPDS-группы в присутствии TMSOTf.

**a** B=Ura, **b** B=Ade<sup>Bz</sup>, **c** B=Cyt<sup>Bz</sup>, **d** B=Gua<sup>iBu</sup>, **e** B=Ade, **f** B=Cyt.

(i) TMSOTf, ДХЭ, N<sub>2</sub>, 1.5–4 ч при 0°C.

Ранее было показано, что в безводной кислой среде (мезитилсульфоуксусная кислота, диметилформамид, 20 °С, 6–10 ч, выход 30–60%) 3',5'-*O*-TIPDS-нуклеозиды, с термодинамически менее стабильным восьмичленным

циклом, изомеризуются в 2',3'-*O*-TIPDS-нуклеозиды с более стабильным семичленным циклом [14]. Для более детального исследования данного процесса, нами была изучена изомеризация 3',5'-*O*-TIPDS-нуклеозидов **1a–f** в присутствии TMSOTf. При воздействии на нуклеозиды **1a–f** 2–3-х-кратного избытка TMSOTf в 1,2-дихлорэтане (ДХЭ) при 0°C в атмосфере азота изомеризация протекала достаточно быстро (1.5–4 ч). Соответствующие 2',3'-*O*-TIPDS-производные **2a–f** удавалось выделить с выходом 55–90% (табл. 1). Важно отметить, что в случае пуриновых нуклеозидов выходы были существенно выше, до 90%. В случае уридинового производного реакция сопровождалась образованием значительного количества продуктов разложения (до 20%).

Таблица 1. Изомеризация 3',5'-*O*-TIPDS-нуклеозидов **1** в присутствии TMSOTf (ДХЭ, 0° С). Условия реакции, выходы 2',3'-*O*-TIPDS-нуклеозидов **2** после хроматографического выделения, значения *R<sub>f</sub>* **1** и **2**.

Основание, В	Количество TMSOTf, экв.	Время реакции, ч	Выход <b>2</b> , %	<i>R<sub>f</sub></i> <b>1</b>	<i>R<sub>f</sub></i> <b>2</b>
<b>a</b> B=Ura	2	1.5	<b>55</b>	0.35 (A)	0.24 (A)
<b>b</b> B=Ade <sup>Bz</sup>	3	3.0	<b>90</b>	0.36 (A)	0.41 (A)
<b>c</b> B=Cyt <sup>Bz</sup>	2	4.0	<b>60</b>	0.34 (A)	0.43 (A)
<b>d</b> B=Gua <sup>iBu</sup>	3	2.0	<b>74</b>	0.30 (A)	0.28 (A)
<b>e</b> B=Ade	3	4.0	<b>72</b>	0.28 (B)	0.29 (B)
<b>f</b> B=Cyt	3	2.0	<b>55</b>	0.16 (B)	0.12 (B)

Система А: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – EtOH, 98 : 2; система Б: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> – EtOH, 95 : 5.

Полученные данные согласуются с предложенным ранее механизмом изомеризации [15], по которому сначала под воздействием кислоты происходит разрыв связи Si–O при первичной 5'-гидроксигруппе, после чего происходит образование 2',3'-*O*-

TIPDS-нуклеозидов. Равновесие смещено в сторону 2',3'-производных **2** за счет большей термодинамической стабильности образующегося семичленного внутримолекулярного цикла по сравнению с восьмичленным в исходных нуклеозиде **1** (схема 2).

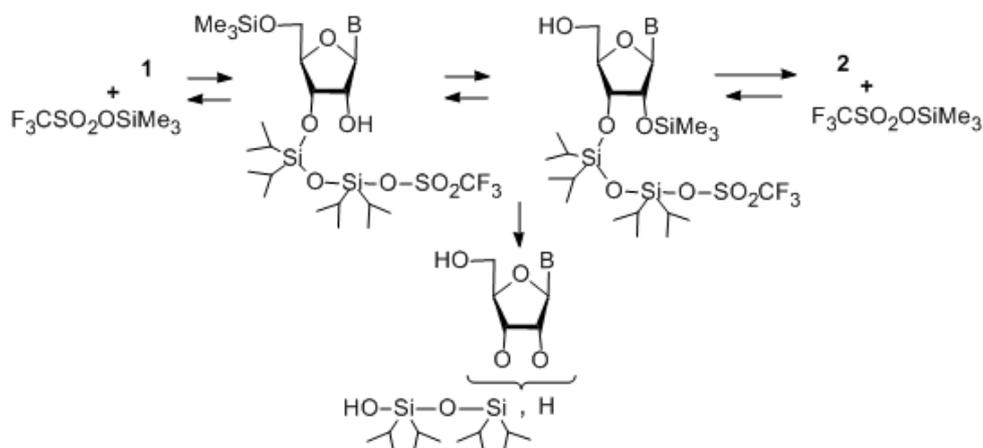


Схема 2. Предполагаемый механизм миграции TIPDS-группы в присутствии TMSOTf и образование продуктов разложения.

Структура полученных изомеров **2a-f** была подтверждена данными  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектроскопии. Был проведен сравнительный анализ ЯМР-спектров исходных 3',5'-*O*-TIPDS-нуклеозидов **1a-f** и продуктов изомеризации **2a-f** (см. табл. 3 и 4). Сигналы вторичных 2'-гидроксигрупп в спектрах нуклеозидов **1a-f** находятся в области более слабого поля (дуплет, 5.60–5.69 м.д.) и характеризуются константам спин-спинового взаимодействия (КССВ)  $J_{2',\text{OH}}=3.9\text{--}4.8$  Гц. За счет спин-спинового взаимодействия с обоими протонами  $\text{CH}_2$ -группы свободные первичные 5'-гидроксигруппы нуклеозидов **2a-f** в спектрах проявляются в виде дуплета дуплетов или триплета в области 5.15–5.33 м.д. Сравнение КССВ показало, что для 3',5'-*O*-TIPDS-нуклеозидов **1a-f** константы  $J_{1',2'}$  достаточно малы [16], в то же время  $J_{3',4'}$  имеют значения в районе 8 Гц. В случае 2',3'-*O*-TIPDS-нуклеозидов **2a-f**  $J_{1',2'}$  и  $J_{3',4'}$  имеют более близкие значения, при этом сумма КССВ  $J_{1',2'}$  и  $J_{3',4'}$  для нуклеозидов обеих серий **1a-f** и **2a-f** примерно одинакова, 9.0–9.6 Гц [17]. Из спектров также видно, что TIPDS-группа сдвигает сигналы соседних протонов в область слабого поля на 0.3–0.6 м.д. Та же закономерность сохраняется и для  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектров: в случае С-2'-атома сдвиг на 1.4–2.5 м.д., для С-5' – на 0.05–0.7 м.д. Кроме того, сигнал атома С-4' в случае нуклеозидов **1** расположен в более сильном поле, по

сравнению с нуклеозидами **2**, причем эта разница более существенна для пуриновых нуклеозидов (около 5.0 м.д.).

Было изучено влияние температуры, катализатора и соотношения реагентов на протекание реакции изомеризации. При 0 °С изомеризация нуклеозидов **1** в присутствии 1 экв. TMSOTf шла существенно медленнее. При увеличении времени взаимодействия (до 24 ч) и температуры (24 °С) наблюдалось образование продуктов разложения с более низкими значениями  $R_f$  0.25–0.15 (система А), предположительно 3'- и 2'-*O*-TIPDS-производных (схема 2) [1].

Также было показано, что превращение **1** → **2** может катализироваться трифторметансульфоновой кислотой (TfOH) (ДХЭ, 0 °С, 24 ч), но этот катализатор менее эффективен, поскольку вызывает образование существенного количества продуктов разложения (до 75%) (табл. 2). Процесс изомеризации **1** был изучен и в присутствии таких кислот Льюиса как тетрахлорид олова и эфира трифтористого бора (1 экв. катализатора, ДХЭ, 0 °С, 24 ч) (табл. 2). Образование продукта миграции **2a**, сопровождавшееся разложением, наблюдалось только в случае уридинового производного **1a**. В случае остальных нуклеозидов **1b,c** (табл. 2) по данным ТСХ обнаруживались следовые количества (<2%) продуктов миграции **2b,c** (табл. 2).

Таблица 2. Изомеризация 3',5'-*O*-TIPDS-нуклеозидов **1** в присутствии различных кислот Льюиса (1 экв. катализатора, ДХЭ, 0 °С, 24 ч). Процентное соотношение нуклеозидов **1**, **2** и продуктов разложения, определенное при помощи ТСХ и  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектроскопии.

Исх. соединение	Кислота Льюиса	<b>2</b> , %	<b>1</b> , %	Продукты разложения, %
<b>1a</b>	TMSOTf	40	50	10
<b>1b</b>	TMSOTf	45	50	5
<b>1a</b>	TfOH	15	10	75
<b>1c</b>	TfOH	10	50	40
<b>1a</b>	$\text{BF}_3 \cdot \text{EtOEt}$	7	75	18
<b>1b</b>	$\text{BF}_3 \cdot \text{EtOEt}$	0	80	20
<b>1a</b>	$\text{SnCl}_4$	35	60	5
<b>1b</b>	$\text{SnCl}_4$	2	95	3
<b>1c</b>	$\text{SnCl}_4$	0	97	3

### Выводы

3',5'-*O*-(Тетраизопропилдисилоксан-1,3-диил)нуклеозиды **1** в присутствии триметилсилилтрифторметансульфоната эффективно изомеризуются в 2',3'-*O*-TIPDS-производные **2**. В присутствии тетрахлорида олова и эфира

трифтористого бора 3',5'-*O*-TIPDS-нуклеозиды **1** значительно более стабильны. Только в случае уридинового производного **1a** наблюдалось образование заметного количества продукта изомеризации **2a**.

### Экспериментальная часть

Хроматографическую очистку соединений проводили на открытых колонках с силикагелем Kieselgel 60 (0.063–0.200 мм, Merck). ТСХ проводили на пластинках Alugram SIL G/UV<sub>254</sub> (Macherey-Nagel), пятна детектировали в УФ-свете. Элюирующие системы (соотношение по объему): метиленхлорид – этанол, 98 : 2 (А); метиленхлорид – этанол, 95 : 5 (Б). Спектры ЯМР регистрировали на спектрометре Bruker Avance 300 NMR (Германия) при 27 °С. Измерения химических сдвигов проводили по шкале δ в м.д. относительно сигналов растворителя (<sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C), растворитель DMSO-d<sub>6</sub>. Масс-спектры регистрировали на приборе Q-Tof-2, Micromass (Великобритания).

**3',5'-O-(1,1,3,3-Тетраизопропилдисилоксан-1,3-диил)нуклеозиды (1)** получали по описанным в литературе методикам [1, 2].

**2',3'-O-(1,1,3,3-Тетраизопропилдисилоксан-1,3-диил)уридин (2а)**

К раствору 620 мг (1.28 ммоль) нуклеозида **1а** в 20 мл безводного ДХЭ, охлажденному до 0 °С, в токе азота добавляли 1.28 мл (2.56 ммоль) 2 М раствора триметилсилилтрифторметансульфоната (TMSOTf) в ДХЭ. Реакционную массу перемешивали 1.5 ч при 0 °С, разбавляли 50 мл метиленхлорида, промывали 10% водным раствором NaHCO<sub>3</sub> (20 мл), водой (2x20 мл), высушивали Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривали в вакууме. Остаток хроматографировали на колонке с силикагелем, элюировали смесью метиленхлорид – этанол, 98 : 2. Выход **2а** (белый порошок): 330 мг (55%). Масс-спектр: вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>38</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>2</sub> – H<sup>+</sup> 485.2139, найдено 485.2140.

**N<sup>6</sup>-Бензоил-2',3'-O-(1,1,3,3-тетраизопропилдисилоксан-1,3-диил)аденозин (2б)**

Получали в соответствии с методикой получения соединения **2а**, используя 620 мг (1.01 ммоль) **1б** и 1.51 мл (3.03 ммоль) 2 М раствора TMSOTf в ДХЭ. Реакционную массу перемешивали при 0 °С 3 ч. При хроматографическом разделении продукт элюировали смесью метиленхлорид – этанол, 99 : 1. Выход **2б** (белый порошок): 558 мг (90%). Масс-спектр: вычислено для C<sub>29</sub>H<sub>43</sub>N<sub>5</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> + H<sup>+</sup> 614.2830, найдено 614.2828.

**N<sup>4</sup>-Бензоил-2',3'-O-(1,1,3,3-тетраизопропилдисилоксан-1,3-диил)цитидин (2с)**

Получали в соответствии с методикой получения соединения **2а**, используя 564 мг (0.96 ммоль) **1с** и 0.96 мл (1.92 ммоль) 2 М раствора TMSOTf в ДХЭ. Реакционную массу перемешивали при 0 °С 4 ч. При хроматографическом разделении продукт элюировали смесью метиленхлорид – этанол,

99 : 1. Выход **2с** (белый порошок): 335 мг (60%). Масс-спектр: вычислено для C<sub>28</sub>H<sub>43</sub>N<sub>3</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>2</sub> – H<sup>+</sup> 588.2561, найдено 588.2561.

**N<sup>2</sup>-Изобутироил-2',3'-O-(1,1,3,3-тетраизопропилдисилоксан-1,3-диил)гуанозин (2д)**

Получали в соответствии с методикой получения соединения **2а**, используя 603 мг (1.01 ммоль) **1д** и 1.51 мл (3.03 ммоль) 2 М раствора TMSOTf в ДХЭ. Реакционную массу перемешивали при 0 °С 2 ч. При хроматографическом разделении продукт элюировали смесью метиленхлорид – этанол, 98 : 2. Выход **2д** (белый порошок): 446 мг (74%). Масс-спектр: вычислено для C<sub>26</sub>H<sub>45</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>Si<sub>2</sub> – H<sup>+</sup> 594.2779, найдено 594.2772.

**2',3'-O-(1,1,3,3-Тетраизопропилдисилоксан-1,3-диил)аденозин (2е)**

Получали в соответствии с методикой получения соединения **2а**, используя 550 мг (1.08 ммоль) **1е** и 1.51 мл (3.03 ммоль) 2 М раствора TMSOTf в ДХЭ. Реакционную массу перемешивали при 0 °С 4 ч. При хроматографическом разделении продукт элюировали смесью метиленхлорид – этанол, 97 : 3. Выход **2е** (белый порошок): 396 мг (72%). Масс-спектр: вычислено для C<sub>22</sub>H<sub>39</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>Si<sub>2</sub> – H<sup>+</sup> 508.2411, найдено 508.2412.

**2',3'-O-(1,1,3,3-Тетраизопропилдисилоксан-1,3-диил)цитидин (2ф)**

Получали в соответствии с методикой получения соединения **2а**, используя 500 мг (1.03 ммоль) **1ф** и 1.51 мл (3.03 ммоль) 2 М раствора TMSOTf в ДХЭ. Реакционную массу перемешивали при 0 °С 2 ч. При хроматографическом разделении продукт элюировали смесью метиленхлорида – этанол, 95 : 5. Выход **2ф** (белый порошок): 275 мг (55%). Масс-спектр: вычислено для C<sub>21</sub>H<sub>39</sub>N<sub>3</sub>O<sub>6</sub>Si<sub>2</sub> – H<sup>+</sup> 484.2299, найдено 484.2299.

**Исследование изомеризации 3',5'-O-(тетраизопропилдисилоксан-1,3-диил)-нуклеозидов (1) в присутствии различных кислот Льюиса (табл. 2)**

К раствору нуклеозида **1** (0.5 ммоль) в ДХЭ (10 мл) в токе азота добавляли катализатор (0.5 ммоль). Реакционную массу перемешивали 24 ч при 0 °С, разбавляли 20 мл ДХЭ, промывали 10% водным раствором NaHCO<sub>3</sub> (10 мл), водой (2x20 мл), высушивали Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривали в вакууме. Соотношение нуклеозидов **1**, **2** и продуктов разложения определяли при помощи <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии и ТСХ в системах метиленхлорид – этанол, 98 : 2 и 95 : 5.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 08-04-00995) и ИИТАС (проект № 05-109-4987).*

Таблица 3. Хим. сдвиги ( $\delta$ , м.д.) и константы спин-спинового взаимодействия ( $J$ ц) в  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектрах 3',5'-*O*-TIPDS-нуклеозидов **1a–f** и 2',3'-*O*-TIPDS-нуклеозидов **2a–f** (300 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ , 27 °С).

Хим. сдвиг, м.д. (КССВ, Гц)	Urd		Ado <sup>Bz</sup>		Ctd <sup>Bz</sup>		Guo <sup>iBu</sup>		Ado		Ctd	
	1a	2a	1b	2b	1c	2c	1d	2d	1e	2e	1f	2f
H-1' ( $J_{1,2'}$ )	5.54 д (0.6)	5.79 д (4.1)	5.99 д (1.0)	6.13 д (5.7)	5.64 д (<1)	5.86 д (2.6)	5.79 д (1.1)	5.83 д (6.5)	5.87 д (<1)	5.96 д (5.9)	5.55 д (<1)	5.79 д (3.7)
H-2' ( $J_{2,3}$ )	4.13 м (4.7)	4.52 дд (4.4)	4.63 ддд (5.2)	5.25 дд (4.9)	4.11 м (НО)*	4.56 дд (4.3)	4.31 ддд (4.9)	4.95 дд (4.9)	4.52 ддд (5.1)	5.07 дд (4.4)	3.93 т (4.4)	4.41 дд (4.4)
H-3' ( $J_{3,4'}$ )	4.16 дд (8.3)	4.37 дд (5.0)	4.81 дд (8.2)	4.68 дд (4.0)	4.11 м (НО)	4.38 дд (7.1)	4.35 дд (7.9)	4.58 дд (3.1)	4.80 дд (8.3)	4.63 дд (4.4)	4.08 дд (9.0)	4.34 дд (5.9)
H-4' ( $J_{4',5'a}$ )	3.98 ддд (2.2)	3.94 ддд (3.3)	4.03 м (НО)	4.09 ддд (4.8)	4.11 м (<1)	4.01 ддд (2.9)	4.04 ддд (3.0)	4.01 ддд (5.2)	3.99 ддд (3.1)	4.06 ддд (4.0)	4.00 ддд (1.0)	3.91 ддд (3.1)
H-5'a ( $J_{5'a,5'b}$ )	4.13 м (-13.0)	3.71 ддд (-12.2)	4.03 м (-12.5)	3.73 ддд (-12.0)	4.24 дд (-13.2)	3.84 ддд (-12.4)	4.12 дд (-12.9)	3.63 ддд (-11.9)	4.06 дд (-12.3)	3.70 ддд (-11.8)	4.15 дд (-12.8)	3.71 ддд (-12.1)
H-5'b ( $J_{4',5'b}$ )	3.91 дд (2.5)	3.58 ддд (3.0)	3.93 дд (2.5)	3.62 ддд (4.0)	3.95 дд (<1)	3.64 ддд (3.0)	3.95 дд (2.6)	3.56 ддд (4.6)	3.93 дд (2.1)	3.58 ддд (4.4)	3.91 дд (2.5)	3.57 ддд (3.4)
<b>2'-ОН</b> ( $J_{2,2'-\text{OH}}$ )	<b>5.58</b>	<b>5.25</b>	<b>5.67</b>	<b>5.15</b>	<b>5.80</b>	<b>5.32</b> дд	<b>5.69</b>	<b>5.16</b>	<b>5.62</b>	<b>5.33</b>	<b>5.57</b>	<b>5.15</b> т
<b>5'-ОН</b> ( $J_{5'a,5'\text{OH}}$ , $J_{5'b,5'\text{OH}}$ )	<b>(4.4)</b>	<b>(5.0,</b> <b>5.0)</b>	<b>(4.6)</b>	<b>(5.2,</b> <b>5.2)</b>	<b>(3.9)</b>	<b>5.0)</b>	<b>(4.8)</b>	<b>(5.5,</b> <b>5.5)</b>	<b>(4.6)</b>	<b>(5.3,</b> <b>5.9)</b>	<b>(4.4)</b>	<b>5.3)</b>
H-6 ( $J_{6,5}$ ) / H-8	7.68 (8.0)	7.95 (8.1)	8.65 с	8.78 с	8.21 (7.5)	8.51 (7.4)	8.05 с	8.32 с	8.21 с	8.38 с	7.70 (7.5)	7.88 (7.5)
H-5 / H-2	5.52 д	5.64 д	8.52 с	8.76 с	7.37 д	7.34 д	--	--	8.08 с	8.13 с	5.68 д	5.71 д
NH	11.36 уш.с	11.33 с	11.22 уш.с	11.23 с	11.27 уш.с	11.22 уш.с	12.12 уш.с	11.61 уш.с	7.33 уш.с	7.23 уш.с	7.15 уш.с	7.07 уш.с
Bz, <i>o</i> -/ <i>p</i> -/ <i>m</i> -	--	--	8.02 д (2H, $J$ 7.2)/7.63 т (1H)/7.57 т (2H)				--	--	--	--	--	--
<i>i</i> Bu, 1H/Me							2.78 септ (1H, $J$ 6.9), 1.12 д (6H)					
<i>i</i> Pr							1.15–0.95 м (28H)					

\*НО – не определено

Таблица 4. Хим. сдвиги ( $\delta$ , м.д.) в  $^{13}\text{C}$ -ЯМР-спектрах 3',5'-*O*-TIPDS-нуклеозидов **1a–f** и 2',3'-*O*-TIPDS-нуклеозидов **2a–f** (300 МГц,  $\text{DMSO-}d_6$ , 27 °С).

$\delta$ , м.д.	Urd	Ado <sup>Bz</sup>		Ctd <sup>Bz</sup>		Guo <sup>iBu</sup>		Ado		Ctd		
	1a	2a	1b	2b	1c	2c	1d	2d	1e	2e	1f	2f
C-2	150.60	150.95	151.90	152.62	154.62	154.83	148.75	149.54	139.20	139.71	155.76	155.06
C-4	163.66	163.62	150.99	150.96	163.64	163.55	148.48	148.79	148.62	149.16	166.71	165.57
C-5	101.41	102.10	126.44	126.29	96.06	96.55	120.85	120.68	119.25	119.25	93.84	93.92
C-6	140.26	140.57	151.90	152.23	144.18	145.32	155.29	155.25	156.09	156.14	140.77	141.04
C-8	--	--	143.55	143.39	--	--	136.68	137.78	152.48	152.56	--	--

$\delta$ , м.д	1a	2a	1b	2b	1c	2c	1d	2d	1e	2e	1f	2f
C-1'	90.98	88.94	90.01	88.04	91.77	90.91	88.63	86.56	89.33	87.79	91.28	89.54
C-2'	73.98	76.18	73.86	76.07	74.27	76.75	74.47	75.90	73.64	75.45	74.57	75.96
C-3'	69.25	71.87	70.35	72.82	68.52	71.24	69.97	72.68	69.81	72.59	68.94	71.45
C-4'	81.34	85.00	81.43	86.26	81.38	84.66	81.68	86.32	80.75	85.84	81.01	83.96
C-5'	60.68	60.22	61.21	61.16	60.26	59.58	61.07	61.24	60.80	61.08	60.44	59.87

## ЛИТЕРАТУРА:

1. Markiewicz, W. T. Tetraisopropyldisiloxane-1,3-diyl, a group for simultaneous protection of 3'- and 5'-hydroxy functions of nucleosides / W. T. Markiewicz // J. Chem. Res. (S). – 1979. – P. 24–25; (M). – 1979. – P. 187–194.
2. Markiewicz, W. T. Simultaneous protection of 3'- and 5'-hydroxyl groups of nucleosides. In Nucleic Acid Chemistry. Improved and New Synthetic Procedures and Techniques / W. T. Markiewicz, M. Wiewiorowski // Ed. L. B. Townsend, R. S. Tipson. J. Wiley & Sons. – New York, 1986; Part 3. – P. 229–231.
3. An efficient synthesis and physico-chemical properties of 2'-*O*-*D*-ribofuranosyl nucleosides, minor tRNA components / S. N. Mikhailov, E. V. Efimtseva, G. V. Gurskaya, V. E. Zavodnik, A. De Bruyn, J. Rozenski, P. Herdewijn // J. Carbohydr. Chem. – 1997. – Vol. 16, № 1. – P. 75–92.
4. Markiewicz, W. T. Protection of vicinal *trans*-diol with tetraisopropyldisiloxane-1,3-diyl group / W. T. Markiewicz // Chemica Scripta. – 1986. – Vol. 26. – P. 123–125.
5. The reaction of 1,3-dichloro-1,1,3,3-tetraisopropyldisiloxane with cytosine arabinoside and 1-(6-deoxy- $\alpha$ -*L*-talofuranosyl)uracil / W. T. Markiewicz, N. Sh. Padyukova, Z. Samek, J. Smrt // Collection Czech. Chem. Comm. – 1980. – Vol. 45. – P. 1860–1865.
6. Wuts, P. G. 1,3-(1,1,3,3-Tetraisopropyldisiloxanylidene) derivative. In Greene's Protective Groups in Organic Synthesis / P. G. M. Wuts, T. W. Greene // Ed. J. Wiley & Sons. – Hoboken, 2007. – P. 356–360.
7. Efimtseva, E. V. Disaccharide nucleosides and oligonucleotides on their basis. New tools for the study of enzymes of nucleic acid metabolism. / E. V. Efimtseva, S. N. Mikhailov // Biochemistry (Moscow). – 2002. – Vol. 67. – P. 1136–1384.
8. Synthesis of RNA containing *O*- $\beta$ -*D*-ribofuranosyl-(1"-2")-adenosine-5"-phosphate and 1-methyladenosine, minor components of tRNA. In Frontiers in Nucleosides and Nucleic Acids / K. Nauwelaerts, E. V. Efimtseva, S. N. Mikhailov, P. Herdewijn // Ed. R. F. Schinazi, D. C. Liotta. IHL Press. – Tucker USA, 2004. – P. 187–220.
9. Ефимцева, Е. В. Дисахаридные нуклеозиды / Е. В. Ефимцева, С. Н. Михайлов // Успехи химии. – 2004. – Т. 73. – С. 435–448.
10. Efimtseva, E. V. Disaccharide nucleosides and their incorporation into oligonucleotides / E. V. Efimtseva, I. V. Kulikova, S. N. Mikhailov // Current Org. Chem. – 2007. – Vol. 11, № 4. – P. 337–354.
11. Formation of trisaccharide nucleosides during disaccharide nucleoside synthesis / S. N. Mikhailov, A. A. Rodionov, E. V. Efimtseva, B. S. Ermolinsky, M. V. Fomitcheva, N. Sh. Padyukova, K. Rothenbacher, E. Lescrinier, P. Herdewijn // Eur. J. Org. Chem. – 1998. – P. 2193–2199.
12. Vorbrüggen, H. Silyl Hilbert-Jonson reaction in the presence of Friedel-Crafts catalysts. In Handbook of Nucleoside Synthesis / H. Vorbrüggen, C. Ruh-Pohlenz // Ed. J. Wiley & Sons. – New York, 2001. – P. 10–33.
13. Mikhailov, S. N. Synthesis of 2'-*O*- $\beta$ -*D*-ribofuranosyl nucleosides. In Current Protocols in Nucleic Acid Chemistry / S. N. Mikhailov, E. V. Efimtseva, A. A. Rodionov, G. V. Bobkov, I. V. Kulikova, P. Herdewijn // Ed. J. Wiley & Sons. – Hoboken, 2006. – Suppl. 27, Unit 1.14.1–1.14.19.
14. Acid-catalysed isomerization of the tetraisopropyldisiloxane-1,3-diyl group. Simultaneous protection of two secondary alcoholic function / C. H. M. Verdegaal, P. L. Jansse, J. F. M. de Rooij, J. H. van Boom // Tetrahedron Lett. – 1980. – Vol. 21. – P. 1571–1574.
15. Markiewicz, W. T. Transformation of rings containing tetraisopropyldisiloxane-1,3-diyl group – an equilibrium process enlarging the scope of applications of the group / W. T. Markiewicz, A. Bartoszek // Bull. Polish Acad. Sci. – 1984. – Vol. 32. – P. 453–461.
16. Nucleic acid compounds. 41. Restricted furanose conformations of 3',5'-*O*-(1,1,3,3-tetraisopropyldisilox-1,3-diyl)nucleosides provide a convenient evaluation of anomeric configuration / M. J. Robins, J. S. Wilson, L. Sawyer, M. N. G. James // Can. J. Chem. – 1983. – Vol. 61. – P. 1911–1920.
17. Davies, D. B. Conformations of nucleosides and nucleotides / D. B. Davies // Progress NMR Spectroscopy. – 1978. – Vol. 12. – P. 135–225.

## СИНТЕЗ И ХАРАКТЕРИСТИКА ФОТОАКТИВНЫХ АРИЛАЗИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ПЕПТИДОВ СЕМАКСА И PRO-GLY-PRO

К.В. Мартынова, аспирант, \*И.Ю. Нагаев, старший научный сотрудник,

\*С.И. Шрам, старший научный сотрудник,

В.И. Швец, зав. кафедрой, \*Н.Ф. Мясоедов, зам. директора по науке

кафедра Биотехнологии МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\* Институт молекулярной генетики РАН

e-mail: sateral@rambler.ru

Осуществлен синтез *p*-азидотетрафторбензойных производных пептидов семакса и Pro-Gly-Pro. Показано, что полученные фотоаффинные арилазидные зонды обладают цитопротективным действием на культивируемые клетки PC12 в условиях окислительного процесса

**Ключевые слова:** фотоактивный зонд; фотолиз; цитопротективная активность; семакс.

### Введение

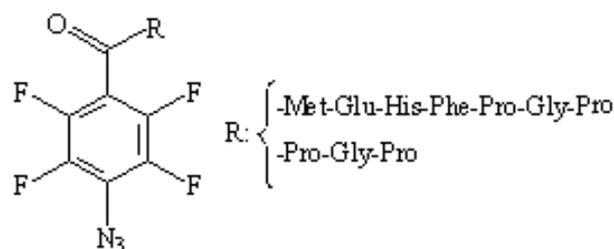
Одним из подходов для поиска биологически мишеней пептидов является метод фотоаффинного мечения, в основе которого лежит направленная доставка фотоактивного радиоактивно меченого аналога природного лиганда – пептида (так называемого фотоактивного зонда, ФАЗ) к участку связывания в изучаемом белке, последующая фотоактивация и ковалентная сшивка зонда в активном центре мишени [1]. Мы предлагаем использовать данный метод для поиска мишеней пептидов семакса (Met-His-Glu-Phe-Pro-Gly-Pro) и Pro-Gly-Pro на нервных клетках. Эта задача является актуальной, поскольку в настоящее время в ряде лабораторий проводятся исследования механизма действия этих пептидов на мозг, но их молекулярные мишени еще не выявлены [2–6].

Целью данной работы являлись синтез и сравнительное исследование биологического действия фотоактивных арилазидных производных пептидов семакса и Pro-Gly-Pro.

### Обсуждение результатов

#### Синтез фотоактивных зондов

Выбор арилзамещенных соединений в качестве фотоактивируемых предшественников зондов был связан с их широкой распространенностью, относительной простотой получения и доступностью исходных соединений. В работе мы использовали фторированные арилазиды, поскольку присутствие электроноакцепторных заместителей в бензольном кольце позволяет увеличить скорость фотолиза, что значительно снижает вероятность повреждения биологического объекта [7].



Модификацию незащищенного пептида семакса по *N*-концевой аминогруппе осуществляли *N*-оксисукцинимидным эфиром *p*-азидотетрафторбензойной кислоты (АТФБК). Выход модифицированного пептида, согласно данным ВЭЖХ, составил 33% (относительно исходного количества семакса).

Использование метода активированных эфиров, а также метода смешанных ангидридов (с тионилхлоридом в качестве активирующего агента) не привело к успеху в синтезе зонда на основе незащищенного Pro-Gly-Pro вследствие низкой химической реактивности вторичной аминогруппы остатка пролина, а также образования большого количества побочных продуктов. Поэтому в качестве исходного соединения был взят пептид, защищенный по карбоксилу бензильной группой (OBzl). Модификацию Pro-Gly-Pro-OBzl проводили кабодимидным методом в тетрагидрофуране (ТГФ) с использованием 1-гидроксibenзотриазола для предотвращения рацемизации. Выход защищенного производного составил 75.5% (в пересчете на АТФБК). Защитную группу удаляли щелочным гидролизом в метаноле. Целевой продукт был получен с выходом 64% (относительно исходного количества кислоты).

Модифицированные пептиды были проанализированы с помощью ВЭЖХ и масс-

спектрометрии. При облучении УФ-светом в растворе 50% водного метанола арилизиды легко подвергались фотолизу, что сопровождалось снижением интенсивности характерных для фторированных арилизидов пиков поглощения в области 260 нм (рис. 1). Полученные результаты фотолиза согласуются с данными, полученными Дрейком и соавт. [8]. Согласно данным ВЭЖХ, в указанных

условиях полный фотолиз полученных соединений протекал за 120 с, что существенно меньше времени, требуемого для фотолиза ранее синтезированного в нашей лаборатории *n*-азидобензойного производного семакса [9]. Это свойство важно, поскольку с уменьшением времени облучения снижается вероятность повреждения биологических образцов.

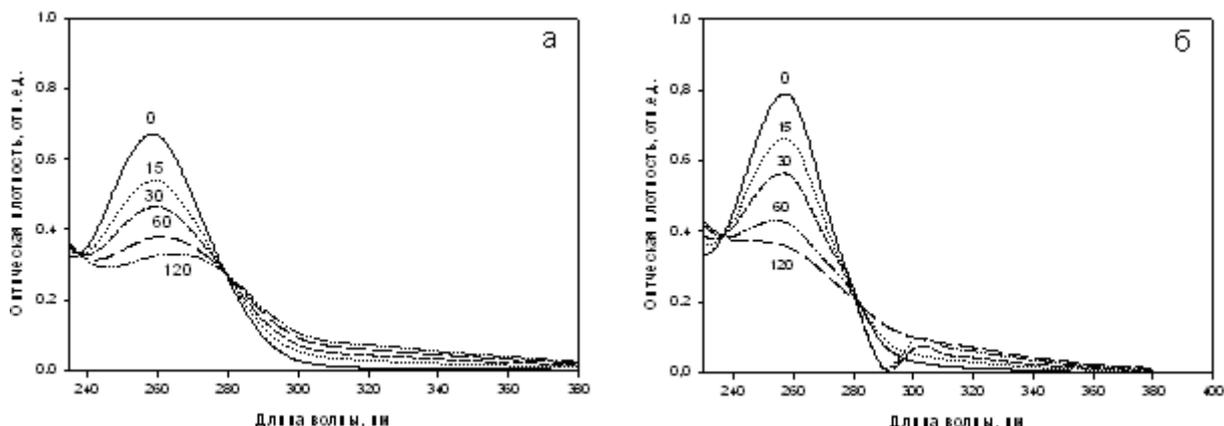


Рис. 1. Изменение спектров поглощения ФАЗ семакса (а) и Pro-Gly-Pro (б) при облучении УФ-светом. Концентрация образцов – 38.5 мкг/мл. Числа на спектрах – время облучения (в секундах).

**Оценка биологической активности фотоактивных зондов**

Известно, что успех процедуры фотоаффинного мечения зависит от того, сохраняет ли фотоактивное производное способность к связыванию с рецептором, свойственную исходному прототипу [10]. Поэтому одним из основных требований, предъявляемым к ФАЗ, является сохранение структурных параметров, необходимых для распознавания пептида рецептором. Поскольку молекулярные Мишени семакса и Pro-Gly-Pro неизвестны, то для сравнения фотоактивных зондов и пептидов-прототипов могут быть использованы биологические тесты.

Ранее нами было показано, что семакс и Pro-Gly-Pro оказывают цитопротективное

действие на культуру клеток феохромоцитомы крысы PC12 [11] в условиях окислительного стресса, вызванного 30-минутной инкубацией в среде с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [12, 13]. Такое воздействие приводило к развитию некротических процессов, в частности, к нарушению целостности клеточной мембраны, обнаруживаемому уже через несколько часов после индукции окислительного стресса. В данной работе этот тест был использован нами для количественной оценки активности полученных арилизидных производных пептидов.

На первом этапе проводили сравнительное исследование цитопротективной активности семакса и Pro-Gly-Pro и их фотоактивных производных в концентрации 10 мкМ. Также оценивали аддитивность действия ФАЗ.

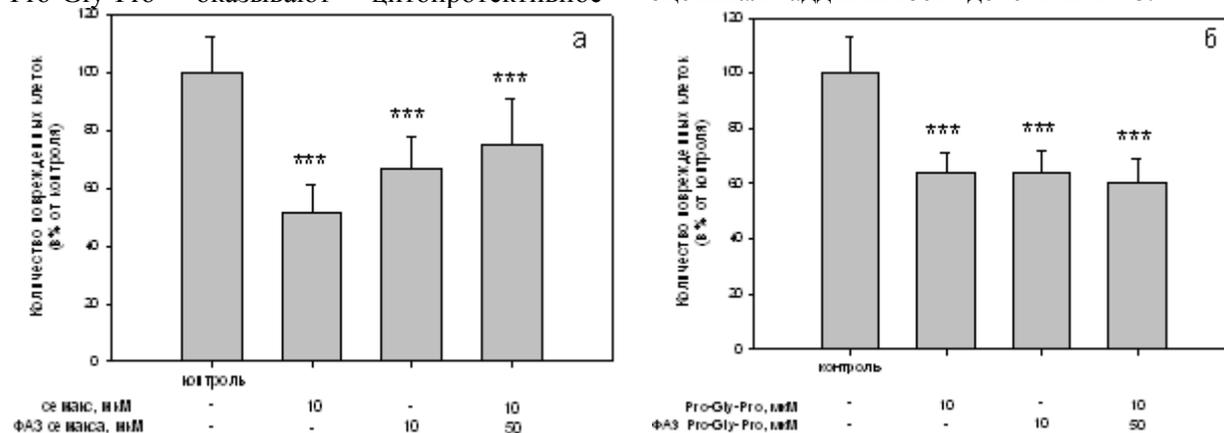


Рис. 2. Сравнение цитопротективной активности семакса (а), Pro-Gly-Pro (б) и их фотоактивных производных в культуре PC12 в условиях окислительного стресса. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 1.5 мМ, 30 мин. \*\*\*p<0.001 по сравнению с контролем (t-тест Стьюдента для выборок с равными дисперсиями).

Было показано, что зонд на основе семакса в концентрации 10 мкМ обладает меньшей цитопротективной активностью, чем исходный пептид (рис. 2). При этом в концентрации 50 мкМ он снижал эффект семакса (10 мкМ) примерно в 1.5 раза. Фотоактивное производное Pro-Gly-Pro в концентрации 10 мкМ демонстрировало такую же активность, как и исходный пептид (рис. 2 б), а в концентрации 50 мкМ даже несколько увеличивало эффективность действия Pro-Gly-Pro (10 мкМ).

Также определяли цитопротективную активность ФАЗ в диапазоне концентраций 0.2–100 мкМ. Достоверное снижение процента поврежденных клеток для обоих модифицированных пептидов наблюдали уже при концентрации 0.2 мкМ (табл. 1). Однако при больших концентрациях характер действия зондов различался. Так, с увеличением концентрации производного семакса до 10 мкМ наблюдали снижение его цитопротективной активности, а при концентрации 50 мкМ процент некротических клеток даже увеличивался по сравнению с контролем. В то же время фотоактивное производное Pro-Gly-Pro во всех протестированных концентрациях достоверно снижало количество поврежденных клеток.

Таблица 1. Зависимость цитопротективного действия ФАЗ семакса и Pro-Gly-Pro от концентрации.

Концентрация ФАЗ, мкМ	Количество поврежденных клеток (в % от контроля)
<b>ФАЗ семакса</b>	
0.2	74± 4.8***
10	86±9.6*
50	114±5.1**
<b>ФАЗ Pro-Gly-Pro</b>	
0.2	69±12.5**
1	71±7.9**
10	61±7.7*
100	63±3.1*

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – 1.5 мМ, 30 мин. Контроль – инкубация клеток после окислительного стресса без ФАЗ

\*p<0.05, \*\*p<0.01, \*\*\*p<0.001 по сравнению с контролем (t-тест Стьюдента для выборок с равными дисперсиями).

Снижение активности ФАЗ семакса с увеличением концентрации могло быть вызвано цитотоксическим действием АТФБ-группы, обладающей высокой липофильностью. Для проверки этого предположения исследовали действие АТФБК в концентрациях 10 и 50 мкМ, а также ее смесей с семаксом на культуру РС12 в условиях окислительного стресса.

Согласно данным, приведенным в табл. 2, АТФБК не обладала цитотоксическим действием в указанных концентрациях, однако,

значительно снижала цитопротективную активность семакса.

Таблица 2. Действие *n*-азидотетрафторбензойной кислоты на клетки РС12 в условиях окислительного стресса.

Концентрация вещества, мкМ	Количество поврежденных клеток (в % от контроля)
<b>Семакс</b>	
10	68±9.0**
50	62±11.1**
<b>АТФБК</b>	
10	113±19.7
50	92±20.1
<b>АТФБК + семакс, 1 : 1</b>	
10 : 10	80±8.0*
50 : 50	92±1.1

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 1.5 мМ – 30 мин. Контроль – инкубация клеток после окислительного стресса без добавок

\*p<0.05, \*\*p<0.01 по сравнению с контролем (t-тест Стьюдента для выборок с равными дисперсиями).

Таким образом, в результате проведенной работы были получены *n*-азидотетрафторбензойные производные пептидов семакса и Pro-Gly-Pro. Показано, что полученные соединения способны подвергаться фотолизу под действием УФ-света. Также было проведено сравнение биологической активности полученных соединений с активностью исходных пептидов. Показано, что модификация Pro-Gly-Pro существенно не повлияла на его цитопротективную активность, тогда как активность ФАЗ семакса оказалась существенно ниже активности исходного прототипа. Предположительно, такой эффект был обусловлен действием *n*-азидотетрафторбензойной группы. Способность полученных зондов подвергаться фотолизу под воздействием УФ-света, а также наличие у них, как и у исходных пептидов, цитопротективной активности указывает на возможность использования этих соединений в качестве фотоаффинных зондов для поиска и характеристики мишеней семакса и Pro-Gly-Pro.

#### Экспериментальная часть

В работе использовали 4-азидо-2,3,5,6-тетрафторбензойную кислоту (Sigma, США), дициклогексилкарбодиимид (DCC), 1-гидроксибензотриазол (НОВТ) (Fluka, Швейцария), а также сульфат магния (безв.), КОН, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>, NaCl, NaOH, триэтиламин (ТЕА) и растворители отечественного производства марки «чда» Растворители перед использованием перегоняли. Пептиды семакс, Pro-Gly-Pro и Pro-Gly-Pro-OBzl были любезно предоставлены Л.А. Андреевой из Отдела химии физиологически активных веществ Института молекулярной генетики РАН.

ТСХ проводили на силикагелевых пластинках Sorbfil-UF (ПБК ПЛАСТМАШ ИВС, Россия) в системе растворителей хлороформ-метанол, 9 : 1. Детекцию осуществляли с помощью УФ-лампы ЭЗАН (15 Вт,  $\lambda$  254 нм).

Масс-спектрометрический анализ проводили на приборе Finnigan LCQ Max (Finnigan, США) с ионизацией методом электроспрея.

ВЭЖХ-анализ проводили на приборе МИЛЛИХРОМ А02 (Миллихром, Россия). Использовали колонку Prontosil 12C<sub>18aq</sub> (2x75 мм, 5 мкм), элюент А – 0.2 М LiClO<sub>4</sub>, 0.05 М HClO<sub>4</sub>, элюент Б – метанол; градиент 30–100% за 30 мин; скорость элюции 0.2 мл/мин. Детекцию проводили одновременно на 5-ти каналах в диапазоне от 210 до 260 нм.

#### ***n*-Азидотетрафторбензоил-Met-His-Glu-Phe-Pro-Gly-Pro**

Получение *n*-азидотетрафторбензойного производного семакса проводили по методике [8]. Получено 1.3 мг продукта с выходом 33% относительно исходного количества семакса. Масс-спектр,  $m/z$ : 1031.2 ( $M^+$ ), MS/MS: 1031.3 ( $M^+ - H_2O$ ).

#### ***n*-Азидотетрафторбензоил-Pro-Gly-Pro**

Получение зонда на основе Pro-Gly-Pro проводили по методике [14], использованной для синтеза Вос-Phe-(трифторметилдиазирин)-*D*-Leu-OMe из Вос-Phe-(трифторметилдиазирин)-ОН и *H*-*D*-Leu-OMe.

#### ***n*-Азидотетрафторбензоил-Pro-Gly-Pro-OBzl**

124.6 мг (0.53 ммоль) *n*-азидотетрафторбензойной кислоты и 85.9 мг (0.64 ммоль) НОВТ растворили в 4 мл ТГФ, охладили до 0°C, добавили 131.3 мг (0.64 ммоль) DCC и перемешивали 60 мин при 0°C. Затем внесли в смесь 90 мкл ТЕА и раствор 228 мг (0.64 ммоль) Pro-Gly-Pro-OBzl в 2.2 мл ТГФ. Смесь перемешивали в течение 3-х суток при комнатной температуре. За ходом реакции следили с помощью ТСХ. По окончании реакции смесь отфильтровали, упарили и растворили в 34 мл этилацетата. Полученный раствор последовательно промывали равными объемами (3x3.3 мл) воды, 10% KHSO<sub>4</sub>, воды, 5% NaHCO<sub>3</sub>, воды и насыщенного раствора NaCl. Этилацетатный экстракт высушили безв. MgSO<sub>4</sub>, затем отфильтровали и упарили. На последней стадии проводили дополнительную очистку – сухой остаток растворили в 3 мл этилацетата и высадили продукт гексаном. Полученный осадок сушили под вакуумом над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, парафином и KOH, несколько раз меняя осушители. Получено 231.1 мг целевого продукта с выходом 75.5% относительно исходного количества кислоты.  $R_f$  0.2. Масс-спектр,  $m/z$ : 577.1 ( $M^+$ ); MS/MS: 462.0 ( $M^+ - CH_2 - C_6H_6$ ).

#### **Удаление бензильной эфирной группы**

231.1 мг (0.4 ммоль) *n*-азидотетрафторбензоил-Pro-Gly-Pro-OBzl растворили в 2.35 мл метанола и при перемешивании добавили 440 мл 2 н. NaOH. Реакционную смесь перемешивали при комнатной температуре в течение часа, затем разбавили водой до 88 мл и отогнали метанол под вакуумом. Продукт экстрагировали 44 мл этилацетата. Водную фракцию охладили до 0°C, добавили 1 н. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до pH 3 и дважды экстрагировали 44 мл этилацетата. Объединенные экстракты промыли 59 мл воды и 59 мл насыщенного раствора NaCl, высушили безв. MgSO<sub>4</sub> и удалили растворитель на роторном испарителе. Полученный продукт сушили под вакуумом над P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, парафином и KOH, несколько раз меняя осушители. Получено 191.2 мг продукта с выходом 98% относительно исходного количества *n*-азидотетрафторбензоил-Pro-Gly-Pro-OBzl. ВЭЖХ-анализ: время удерживания 12.7 мин. Масс-спектр,  $m/z$ : 487.07 ( $M^+$ ); MS/MS: 469.07.04 ( $M^+ - H_2O$ ).

#### **Фотолиз *n*-азидотетрафторбензойных производных пептидов**

Облучение фотоактивных производных пептидов проводили с использованием УФ-лампы PHILIPS Hg TUV 15W/G15T8 (Нидерланды). Источник излучения располагался на расстоянии 15 см от образца, находящегося в кварцевой кювете толщиной 1 см. Время облучения измеряли на спектрофотометре U-2800 в диапазоне длин волн от 230 до 400 нм с шагом 10 нм, скоростью сканирования 100 нм/мин в кварцевой кювете 1x1 см.

#### **Культивирование клеток феохромоцитомы крысы PC12**

Исследования проводили с недифференцированной культурой клеток феохромоцитомы крысы PC12. Клетки PC12 культивировали во флаконах с площадью поверхности 25 см<sup>2</sup> (Corning, США) при 37°C в атмосфере 5% CO<sub>2</sub> в среде Игла в модификации Дульбекко – DMEM (БиолоТ, Россия), содержащей 5% сыворотки эмбрионов коров (БиолоТ, Россия) и 10% сыворотки лошади (БиолоТ, Россия), глутамин (2 мМ), стрептомицин (100 мкг/мл) и пенициллин (100 ед./мл) (ПанЭко, Россия).

#### **Повреждение клеток перекисью и определение количества некротических клеток**

Эксперименты на модели окислительного стресса проводили на 24-луночных культуральных планшетах (Corning, США). В лунки планшета, предварительно покрытые раствором поли-*L*-лизина (0.1 мг/мл) (Fluka, США), вносили по 1 мл суспензии клеток (30x10<sup>3</sup> клеток/мл) в полной среде для культиви-

рования и выдерживали 15–18 ч при 37 °С в атмосфере 5% CO<sub>2</sub>. Для индукции окислительного стресса клетки помещали в бессывороточную среду, вносили свежеприготовленный раствор H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> до конечной концентрации 1.5 мМ и инкубировали в течение 30 мин при 37 °С и 5% CO<sub>2</sub>. Затем заменяли среду с H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> на полную среду для культивирования, добавляли водно-этанольные растворы пептидов таким образом, чтобы концентрация этанола в среде культивирования не превышала 0.02%, и инкубировали в течение 4 ч. По окончании инкубации клетки окрашивали раствором красителя трипанового синего по методике [15], позволяющей выявлять клетки с некротическими повреждениями. Затем клетки фиксировали 2% параформальдегидом в течение 10 мин при комнатной температуре, промывали дистиллированной водой и рассматривали под световым микроскопом при увеличении ×100 или ×200. Определяли количество поврежденных клеток относительно контроля (инкуба-

ция без пептида – 100%). Каждый эксперимент повторяли не менее трех раз.

#### Статистический анализ данных

Анализ данных проводили с использованием программ Statistica 4.0 (StatSoft, США) и SigmaPlot 7.0 (SYSTAT, США). Все результаты по цитопротективной активности пептидов представляли в виде «среднее ± среднее квадратичное отклонение», используя результаты трех независимых экспериментов, в каждом из которых производили три независимых измерения показателя цитопротективной активности (отношение числа некротических клеток к общему числу клеток).

*Работа выполнена при частичной поддержке программы фундаментальных исследований РАН «Молекулярная и клеточная биология» (руководитель проекта – акад. РАН Н.Ф. Мясоедов), программы Президента РФ «Ведущие научные школы» (проект № НШ-5638.2006.4) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-0401760-а).*

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Hatanaka, Y. Photoaffinity labeling in drug discovery and developments: chemical gateway for entering proteomic frontier / Y. Hatanaka, Y. Sadakane // *Curr. Topics in Med. Chem.* – 2002. – Vol. 2. – P. 271–288.
2. Semax, an analogue of adrenocorticotropin (4-10), binds specifically and increases levels of brain-derived neurotrophic factor protein in rat basal forebrain / O. V. Dolotov [et al.] // *J. Neurochem.* – 2006. – Vol. 97. Suppl. 1. – P. 82–86.
3. Изучение особенностей связывания нейропептида семакс, меченного по концевому остатку пролина, с плазматическими мембранами мозга крыс / Т. В. Вьюнова [и др.] // *Нейрохимия.* – 2006. – Т. 22, № 8. – С. 290–295.
4. Влияние семакса и его фрагмента Pro-Gly-Pro на кальциевый гомеостаз нейронов и их выживаемость в условиях глутаматной токсичности / Т. П. Сторожевых [и др.] // *Бюлл. эксп. биол. и мед.* – 2007. – Т. 143, № 5. – С. 538–541.
5. Semax, an analog of ACHTH(4-10) with cognitive effects, regulates BDNF and trkB expression in rat hippocampus / O. V. Dolotov [et al.] // *Brain Res.* – 2006. – Vol. 1117, № 1. – P. 54–60.
6. Binding of tripeptide Pro-Gly-Pro labeled at C-terminal proline residue to plasma membranes of rat forebrain / T. V. V'unova [et al.] // *Dokl. Biol. Sci.* – 2008. – Vol. 419. – P. 95–96.
7. Keana, J. F. W. New reagents for photoaffinity labeling: synthesis and photolysis of functionalized perfluorophenyl azides / J. F. W. Keana., S. X. Cai // *J. Org. Chem.* – 1990. – Vol. 55. – P. 3640–3647.
8. Application of an *N*-(4-azido-2,3,5,6-tetrafluorobenzoyl)tyrosine-substituted peptide as a heterobifunctional cross-linking agent in a study of protein *O*-glycosylation in yeast / R. R. Drake [et al.] // *Bioconjugate Chem.* – 1992. – Vol. 3. – P. 69–73.
9. Синтез фотоаффинного арилазидного производного семакса. / К. В. Мартынова [и др.] // *Вестник МИТХТ.* – 2007. – Т. 2, № 4. – С. 78–82.
10. Bayley, H. Photoaffinity labeling / H. Bayley, J. R. Knowles // *Methods in Enzymology.* – 1977. – Vol. 46. – P. 69–115.
11. Tischler, A. S. Morphologic and cytochemical properties of a clonal line of rat adrenal pheochromocytoma cells which respond to nerve growth factor / A. S. Tischler, L. A. Green // *Lab. Investigation.* – 1978. – Vol. 39. – P. 77–89.
12. Влияние пептида семакса на выживаемость культивируемых клеток феохромоцитомы крысы при окислительном стрессе / Э. Р. Сафарова [и др.] // *Бюлл. эксп. биол. и мед.* – 2003. – Т. 135. – С. 268–271.
13. Сафарова, Э. Р. Фармакологическое исследование цитопротекторного действия нейротропных пептидов : дисс...канд. биол. наук : 14.00.25; 03.00.03 / Сафарова Эльвира Рафиговна. – М. : ГУ НИИ фармакологии РАМН, 2003. – 131 с.
14. Синтез новых фотоактивных пептидов, родственных энкефалину / Н. В. Сумбатян [и др.] // *Вестник Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия.* – 2001. – Т. 42, № 4. – С. 287–290.
15. Животная клетка в культуре (Методы и применение в биотехнологии) / под ред. Л. П. Дьяконова. – М. : Компания «Спутник», 2000. – 399 с.

УДК 547.426.2.057

## СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ ЦИТОТОКСИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ГЕМОЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ КАТИОННЫХ ГЛИЦЕРОЛИПИДОВ АЛКИЛЬНОГО ТИПА

С.Г. Романова, аспирант, Г.А. Серебренникова, профессор,

\*А.А. Штиль, профессор

кафедра Химии и технологии биологически активных соединений

им. Н.А. Преображенского МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\* Государственное учреждение Российский онкологический научный центр

им. Н.Н. Блохина РАМН, Москва

e-mail: romfill@mail.ru

С

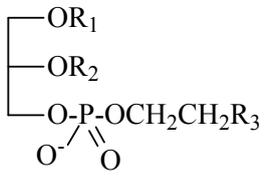
интезированы новые катионные глицеролипиды с простой эфирной связью – бесфосфорные аналоги эдельфозина. Изучены их цитотоксические свойства и гемолитическая активность.

**Ключевые слова:** глицеролипиды с простой эфирной связью, катионные глицеролипиды, биологическая активность.

Среди фосфорсодержащих глицеролипидов с простой эфирной связью, долгие годы удерживающих первенство по созданию лекарственных препаратов на их основе, наиболее известным является 1-*O*-октадецил-2-*O*-метил-*rac*-глицеро-3-фосфохолин (Edelfosine, ET-18-OMe) [1]. Изучение биологической активности эдельфозина показало, что соединение обладает противоопухолевыми свойствами *in vivo*. В основе механизма действия препарата лежит его селективность по отношению к неопластическим клеткам [2]. Такую специфику, или избирательность воздействия, учёные объясняют недостатком *O*-алкил-расщепляющего фермента в опухолевых клетках, что способствует накоплению

препарата прежде всего в них. При достижении определённой критической концентрации клетка погибает за счёт снижения её резистентности под цитотоксическим действием эдельфозина. Однако, сама структура механизма гибели клеток пока не установлена, известно только, что алкильные липиды способны накапливаться в определённых компартментах живых клеток. Они способны влиять на транспортную систему клетки, активацию образования цитокинов, индукцию апоптоза, а также взаимодействовать со многими клеточными ферментами, большинство из которых включено в процесс липидного метаболизма и/или сигнальный клеточный механизм [3].

Таблица 1. Противоопухолевая активность синтетических аналогов эдельфозина [4].

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	IC <sub>50</sub> , S180 ммоль/мл	IC <sub>50</sub> , MM46 ммоль/мл
		C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	4.0
	C <sub>19</sub> H <sub>39</sub>	CH <sub>3</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	8.1	11.0
	C <sub>22</sub> H <sub>45</sub>	CH <sub>3</sub>	N <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	24.6	38.2
	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	>50.0	>50.0
	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	CH <sub>3</sub>	NHCH <sub>3</sub>	48.3	46.5

С целью выявления закономерности строения вещества – проявляемые свойства проводился синтез структурных аналогов эдельфозина. Все полученные соединения отличались от ET-18-OMe длиной цепи алкильного остатка в положении С(1) глицеринового скелета и *N*-замещёнными аминоэтилфосфорильными остатками в положении С(3). Исследования проводили *in vitro* и *in vivo* на опухолевых клетках мышей

S180 и MM46 (табл. 1) [4].

В настоящее время активно продолжают работу, связанные с химическим синтезом и биологическими исследованиями новых агентов для химиотерапии опухолей. Прежде всего, это связано с желанием отойти от классических цитостатических и цитотоксических лекарственных средств, используемых в клинической практике, из-за недостаточной селективности последних.

Коммерческий препарат эдельфозин в качестве базовой основы представляет собой удобную модель для разработки химических модификаций, ведущих к усовершенствованию структуры и свойств соединения. Известно, что в клетках лейкоза человека он запускает сложный каскад реакций, приводящий к апоптозу, механизм действия которого пока до конца не изучен.

В последнее время все больше внимания привлекают бесфосфорные аналоги эдельфозина, что обусловлено разнообразием типов биологической активности, проявляемой этими липидами на фоне более доступных способов их получения. Среди этих соединений были обнаружены антагонисты фактора активации тромбоцитов, а также липиды с анти-ВИЧ-1 и противоопухолевым действием [5, 6]. Катионные глицеролипиды разнообразны по структуре, по типу радикалов, находящихся в положении С(1) и С(2), но общим для них является наличие положительно заряженной «головки», внутри-

молекулярно нескомпенсированной отрицательно заряженной группы и одного или нескольких длинноцепных заместителей в гидрофобной части молекулы.

Данная статья посвящена синтезу и изучению биологических свойств новых аналогов эдельфозина, принадлежащих к классу бесфосфорных катионных алкильных глицеролипидов. Ранее в нашей лаборатории были получены структурные гомологи липидов с простой эфирной связью, содержащие в качестве катионной «головки» пиридиниевое основание, присоединенное к глицериновому скелету через спейсерные группы различной длины [7]. В данной работе были синтезированы алифатические алкильные катионные глицеролипиды, также отличающиеся длиной спейсерного фрагмента, но содержащие остатки *N,N*-диметилэтанолamina (DMAE) и *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамина (TMEDA) в полярном домене (схема 1, табл.2).

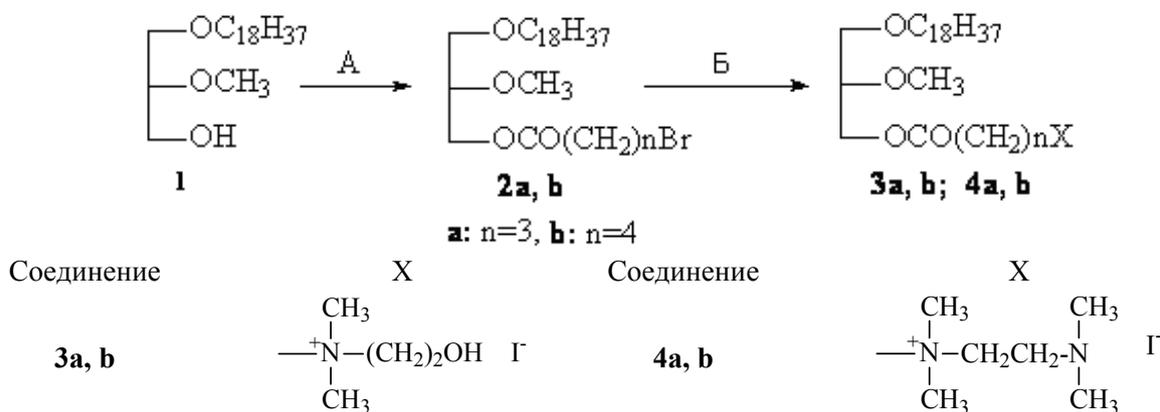


Схема 1. Синтез катионных глицеролипидов со спейсерами различной длины и разными катионными «головками»

Таблица 2. Реагенты и условия проведения реакций.

Стадия	Соединение	Реагенты	T, °C	Время, ч	Выход, %
A	<b>2a/2b</b>	Br(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> COCl, Py/CHCl <sub>3</sub>	20	0.5	91.2 / 90.6
B	<b>3a/3b</b>	DMAE, NaI/ ДМСО	55	4.5	64.2 / 62.9
B	<b>4a/4b</b>	TMEDA, NaI/ ДМСО	50	5.0	80.1 / 78.2

Данные <sup>1</sup>H-ЯМР-спектроскопии и элементного анализа (см. Эксперимент. часть) подтвердили структуру полученных глицеролипидов.

Для изучения структурно-функциональной зависимости синтезированных соединений были определены их цитотоксические

свойства. Исследование биологической активности проводили при помощи МТТ-теста<sup>1</sup> на линии клеток K562 (лейкоз человека). Данные по цитотоксичности соединений представлены в виде дозозависимых кривых на рис. 1, а также в табл. 3.



Рис. 1. Цитотоксичность алкильных глицеролипидов, контроль – эдельфозин. Время инкубации клеток с липидами – 72 ч.

Таблица 3. Значение  $IC_{50}$  синтезированных соединений.

липид	R при C(2)	спейсер	полярный домен	$IC_{50}$ , мМоль
Коммерческий препарат эдельфозин				$3.2 \pm 1.0$
<b>3a</b>	OCH <sub>3</sub>	OCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	<sup>+</sup> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	$3.9 \pm 1.2$
<b>3b</b>	OCH <sub>3</sub>	OCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	<sup>+</sup> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	$3.6 \pm 1.0$
<b>4a</b>	OCH <sub>3</sub>	OCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	<sup>+</sup> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	>50.0
<b>4b</b>	OCH <sub>3</sub>	OCO(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub>	<sup>+</sup> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	>50.0

<sup>1</sup>Водорастворимый витальный краситель – 3-(4,5-диметил-тиазол-2-ил)-2,5-дифенилтетразолий бромид (МТТ) – под действием митохондриальной дегидрогеназы живых клеток превращается в темно-синий формазан, растворимый только в органических растворителях. Фотометрическое измерение оптической плотности окрашенного раствора формазана позволяет определить количество живых клеток после инкубации с препаратом. Этот тест учитывает позднюю (конечную) стадию клеточной гибели, к которой сводится многообразие отдельных механизмов смерти [8].

Исходя из полученных данных (рис. 1, табл. 3) можно заключить, что наиболее токсичными для клеток лейкоза оказались липиды **3a** и **3b** ( $IC_{50}$   $3.9 \pm 1.2$ ;  $3.6 \pm 1.0$  мкМ). Соединения **4a** и **4b** оказались не активными. На основе представленных экспериментальных данных было показано, что строение

катионной «головки» оказывает существенное влияние на биологическую активность изучаемых соединений.

Для расширения представлений о свойствах синтезированных соединений была проведена оценка их гемолитической активности (рис. 2).

**Диаграмма гемолитической активности соединений**

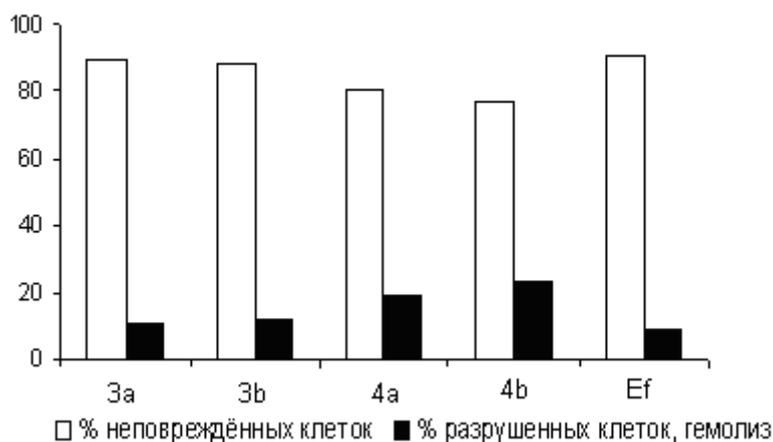


Рис. 2. Гемолитическая активность катионных глицеролипидов.

Обладая высоким цитотоксическим эффектом наряду с эдельфозином полученные соединения характеризуются низкой гемолитической активностью. В среднем доля повреждённых клеток крови при обработке катионными липидами для глицеролипидов **3a** и **3b** сопоставима с показателем для контрольного соединения и не превышает 10% барьера, что соответствует допустимым нормам при оценке гемолитической активности соединений [9]. Это позволяет считать рассматриваемые липиды перспективными для дальнейшего изучения соединениями с целью применения в медицинской практике.

#### Экспериментальная часть

##### Приборное оборудование и реактивы

В работе использовали перегнанные растворители и реагенты отечественного (Химмед, Акрус) и зарубежного (Merck, Германия) производства. Хроматографическое выделение и очистка веществ проводились на силикагеле Kieselgel 60 (40–63 мкм, Merck).

Идентификацию веществ осуществляли при помощи тонкослойной хроматографии на пластинках Kieselgel 60 (Merck, Германия) в системе хлороформ–метанол, 4:1. Вещества обнаруживали при помощи раствора фосфорномолибденовой кислоты с последующим прокаливанием.

<sup>1</sup>H-ЯМР спектры регистрировали на импульсном Фурье-спектрометре «Bruker MSL-200» (200 МГц) в дейтерохлороформе (CDCl<sub>3</sub>); внутренний стандарт – тетраметил-силан.

Измерения оптической плотности растворов проб при исследовании образцов на гемолитическую активность проводили на фотоколориметре КФК-3.

Клеточную линию K562 (клетки лейкоза человека) культивировали в условиях, описанных ранее [7].

##### Методики и протоколы

##### Химический синтез

Получение хлорангидридов 5-бромвалериановой и 4-броммасляной кислоты и синтез бромпроизводных **2a** и **2b** описаны в работе [7].

**rac-N-{5-[(2-Метокси-3-октадецилокси)-проп-1-ил]-оксипентаноил}-N,N-диметил-N-(β-гидроксиэтил)аммониййодид (3b).** К раствору 0.379 г (0.7274 ммоль) *rac*-1-О-октадецил-2-О-метил-3-О-(5-пентаноил)глицерина (**2b**) в 1.6 мл ДМСО добавили 0.33 г (2.18 ммоль) NaI и 0.09 мл (0.078 г; 0.873 ммоль) *N,N*-диметилэтанолamina. Реакционную массу выдерживали при 55 °С в течение 4.5 ч при периодическом перемешивании. Затем к охлаждённой реакционной массе добавили 20

мл хлороформа, промывали 1% раствором соляной кислоты (2x25 мл) до pH <7, водой (5x30 мл). Водный слой экстрагировали 15 мл хлороформа. Органическую фазу сушили Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, упаривали. Остаток хроматографировали на силикагеле, элюент хлороформ–метанол, 6 : 1. Выход **3b**: 0.30 г (62.9%). *R<sub>f</sub>* 0.56. Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (δ, м.д.): 0.83 (3H, т, *J* = 6.8 Гц, (CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>CH<sub>3</sub>); 1.24 (30H, уш.с, (CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>CH<sub>3</sub>); 1.49–1.56 (2H, м, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.78–1.84 (4H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>); 2.44 (2H, т, *J* = 6.9 Гц, OCOCH<sub>2</sub>); 3.38 (6H, с, N<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 3.43–3.47 (4H, м, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.58–3.69 (3H, м, N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>); 3.75–3.81 (2H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>); 4.09 (1H, дд, *J* = 5.9 Гц, *J* = 11.8 Гц, CHH<sub>a</sub>OCO); 4.13–4.22 (2H, м, N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH); 4.26 (1H, дд, *J* = 4.2 Гц, *J* = 11.8 Гц, CHH<sub>b</sub>O-CO). Найдено, %: С 53.5; Н 8.76; N 2.26; C<sub>31</sub>H<sub>64</sub>O<sub>5</sub>NI. Вычислено, %: С 53.71; Н 8.73; N 2.21.

##### **rac-N-{4-[(2-Метокси-3-октадецилокси)-проп-1-ил]-оксибутаноил}-N,N-диметил-N-(β-гидроксиэтил)аммониййодид (3a).**

Соединение **3a** получали как описано для соединения **3b**, исходя из раствора 0.365 г (0.7198 ммоль) *rac*-1-О-октадецил-2-О-метил-3-О-(4-бромбутаноил)глицерина (**2a**) в 1.5 мл ДМСО и 0.32 г (2.16 ммоль) NaI, 0.09 мл (0.077 г; 0.8647 ммоль) *N,N*-диметилэтанолamina. Выход **3a**: 0.382 г (64.2%). *R<sub>f</sub>* 0.58. Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (δ, м.д.): 0.85 (3H, т, *J* = 6.8 Гц, (CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>CH<sub>3</sub>); 1.26 (30H, уш.с, (CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>CH<sub>3</sub>); 1.51–1.55 (2H, м, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1.81 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>); 2.41 (2H, т, *J* = 6.9 Гц, OCOCH<sub>2</sub>); 3.36 (6H, с, N<sup>+</sup>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 3.43–3.47 (4H, м, CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 3.56–3.62 (3H, м, N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH; CH<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>); 3.78–3.82 (2H, м, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>); 4.11 (1H, дд, *J* = 5.9 Гц, *J* = 11.8 Гц, CHH<sub>a</sub>OCO); 4.12–4.23 (2H, м, N<sup>+</sup>CH<sub>2</sub>OH); 4.26 (1H, дд, *J* = 4.2 Гц, *J* = 11.8 Гц, CHH<sub>b</sub>O-CO). Найдено, %: С 55.91; Н 9.75; N 2.17; C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>O<sub>5</sub>NI. Вычислено, %: С 55.97; Н 9.70; N 2.24.

##### **rac-N-{5-[(2-Метокси-3-октадецилокси)-проп-1-ил]-оксипентаноил}-N,N-диметил-N-[2-(N,N-диметиламино)этил]аммониййодид (4b).**

Соединение **4b** получали как описано для соединения **3b**, исходя из раствора 0.230 г (0.4410 ммоль) *rac*-1-О-октадецил-2-О-метил-3-О-(5-бромпентаноил)глицерина (**2b**) в 0.6 мл ДМСО и 0.20 г (1.324 ммоль) NaI; 0.08 мл (0.06 г; 0.529 ммоль) *N,N,N<sub>i</sub>,N<sub>i</sub>*-тетраметилэтилендиамина. Выход **4b**: 0.142 г (78.2%). *R<sub>f</sub>* 0.56. Спектр <sup>1</sup>H-ЯМР (δ, м.д.): 0.89 (3H, т, *J* = 6.8 Гц, (CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>CH<sub>3</sub>); 1.22 (30H, уш.с, (CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>CH<sub>3</sub>); 1.52–1.56 (2H, м, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 2.24 (4H, м, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>N<sup>+</sup>); 2.29 (6H, с, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>); 2.36–2.38 (2H, м, OCOCH<sub>2</sub>);

2.73 (2H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+$ ); 3.21 (6H, с,  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ ); 3.32 (3H, с,  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ); 3.91 (1H, дд,  $J = 5.9$  Гц,  $J = 11.8$  Гц,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ); 4.15–4.25 (6H, м,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ); 4.28 (1H, дд,  $J = 4.2$  Гц,  $J = 11.8$  Гц,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ). Найдено, %: С 59.34; Н 10.32; N 2.11;  $\text{C}_{33}\text{H}_{69}\text{O}_4\text{N}_2\text{I}$ . Вычислено, %: С 59.37; Н 10.34; N 2.10.

**rac-N-{4-[(2-Метокси-3-октадецилокси)-проп-1-ил]-оксибутаноил}-N,N-диметил-N-[2-(N,N-диметиламино)этил]аммоний-иодид (4a).** Соединение **4a** получали как описано для соединения **3b**, исходя из раствора 0.186 г (0.357 ммоль) *rac*-1-О-октадецил-2-О-метил-3-О-(4-бромбутаноил)-глицерина (**2a**) в 0.4 мл ДМСО и 0.16 г (1.0707 ммоль) NaI; 0.10 мл (0.0490 г; 0.4282 ммоль) *N,N,N',N'*-тетраметилэтилендиамина. Выход **4a**: 0.104 г (80.1%).  $R_f$  0.59. Спектр  $^1\text{H}$ -ЯМР ( $\delta$ , м.д.): 0.87 (3H, т,  $J = 6.8$  Гц,  $(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ ); 1.25 (30H, уш.с,  $(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$ ); 1.52–1.56 (2H, м,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 2.26 (2H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+$ ); 2.31 (6H, с,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ); 2.35–2.39 (2H, м,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ); 2.71 (2H, м,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+$ ); 3.23 (6H, с,  $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ ); 3.34 (3H, с,  $\text{CH}_2\text{OCH}_3$ ); 3.93 (1H, дд,  $J = 5.9$  Гц,  $J = 11.8$  Гц,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ); 4.12–4.23 (6H, м,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2$ ); 4.26 (1H, дд,  $J = 4.2$  Гц,  $J = 11.8$  Гц,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ). Найдено, %: С 58.82; Н 10.24; N 2.17;  $\text{C}_{33}\text{H}_{67}\text{O}_4\text{N}_2\text{I}$ . Вычислено, %: С 58.90; Н 10.28; N 2.15.

#### Биологические испытания

Цитотоксичность соединений оценивали с помощью МТТ-теста [7, 8].

При исследовании на гемолитическую активность контрольные и опытные пробы инкубировали в течение 5 мин при 37 °С. Каждая опытная проба содержала 5 мл 0.154 М раствора хлорида натрия (рН 7.2), 20 мкл исследуемого вещества, растворенного в ДМСО, и 20 мкл цельной крови. Контрольная проба не содержала исследуемого вещества. После окончания инкубации пробы центрифугировали в режиме 600 g 10 мин и измеряли оптическую плотность надосадочной жидкости при  $\lambda$  540 нм (общий максимум для гемоглобина) и толщине поглощающего слоя 1 см (D1). Затем пробы подвергали полному гемолизу с помощью добавления тритона X-100 (20% водный раствор) в количестве 0.1 мл для каждой пробы и тщательного перемешивания. Проводили измерение оптической плотности надосадочной жидкости проб при той же длине волны (D2). Степень гемолиза выражали в % погибших клеток к общему количеству (% гемолизированных клеток =  $(D1/D2) \cdot 100\%$ ).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (№ 07-03-00632-а).

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Gajate, C. Biological activities, mechanisms of action and biomedical prospects of the antitumor ether phospholipid ET-18-OCH<sub>3</sub> (Edelfosine), a proapoptotic agent in tumor cells / C. Gajate, F. Mollinedo // *Curr. Drug Metab.* – 2002. – Vol.3. – P. 491–525.
2. Selective induction of apoptosis in cancer cells by the ether lipid ET-18-OCH<sub>3</sub> (Edelfosine): molecular structure requirements, cellular uptake, and protection by Bcl-2 and Bcl-X(L) / F. Mollinedo, J.L. Fernandez-Luna, C. Gajate, B. Martin-Martin, A. Benito, R. Martinez-Dalmau, M. Modolell // *Cancer Res.* – 1997. – Vol. 57. – P. 1320–1328.
3. Mollinedo, F. Early and selective induction of apoptosis in human leukemic cells by the alkyllysophospholipid ET-18-OCH<sub>3</sub> / F. Mollinedo, R. Martinez-Dalmau, M. Modolell // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* – 1993. – Vol. 192. – P. 603–609.
4. Civoli, F. Differentiation of HL-60 cells distinguishes between cytostatic and cytotoxic effects of the alkylphospholipid ET-18-OCH<sub>3</sub> / F. Civoli, S. B. Pauig, L. W. Daniel // *Cancer Chemother. Pharmacol.* – 1996. – Vol. 38. – P. 269–273.
5. Berdel, W. E. Synthetic alkyl-phospholipid analogs: a new class of antitumor agents / in *Phospholipids and Cellular Regulation* / W. E. Berdel, R. Andereesen, P. G. Murder. – Plenum Publishing Corporation, 1989. – P. 42–73.
6. Novel membrane-interactive ether lipid analogs that inhibit infectious HIV-1 production and induce defective virus formation / L. S. Kucera, N. Iyer, E. Leake, A. Raben, E. J. Modest, L. W. Daniel, C. Piantadosi // *AIDS Res. Hum. Retroviruses.* – 1990. – Vol. 6, № 4. – P. 491–496.
7. Синтез бесфосфорных пиридинсодержащих глицеролипидов с простой эфирной связью / С. Г. Романова, В. Г. Романов, Н. В. Плявник, Г. А. Серебренникова, А. А. Штиль / *Вестник МИТХТ.* – 2008. – Вып. 3, № 4. – С.53–57.
8. Mossman, T. Rapid colorimetric assay for cellular growth and survival: application to proliferation / T. Mossman // *J. Immunol. Methods.* – 1983. – Vol. 89. – P. 271–277.
9. Ермохин, В. А. Синтез и гемолитическая активность N-адамантоилзамещённых гетероциклических аминов и анилинов / В. А. Ермохин, П. П. Пурыгин, Н. А. Кленова // *Вестник СамГУ.* – 2004. – Вып. 4, № 34. – С. 138–144.

## ХИМИЯ И ТЕХНОЛОГИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

УДК 544.431.8

КОЛЕБАТЕЛЬНЫЙ РЕЖИМ В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО  
КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ ПРОПАРГИЛОВОГО СПИРТА

\*С.Н. Городский, старший научный сотрудник, А.В. Курдюков, студент,

О.Н. Темкин, профессор

кафедра Химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

\* центр коллективного пользования МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: gorodsky@yandex.ru

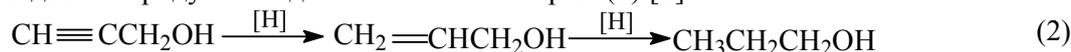
**В** системе  $KI - PdI_2 - CH_3OH$  в присутствии  $O_2$  обнаружен колебательный режим реакции карбенилирования нового субстрата – пропаргилового спирта, идентифицированы продукты реакции, определены границы колебательной области и предложен предварительный механизм процесса.

**Ключевые слова:** пропаргиловый спирт, реакция окислительного карбенилирования.

Пропаргиловый спирт (ПС) является исходным реагентом для синтеза ряда важных промыш-

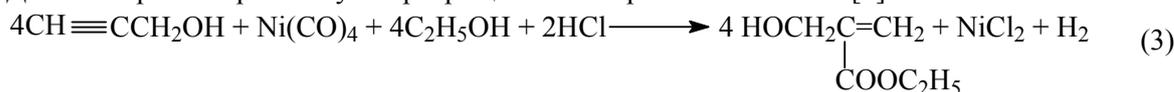


превращаемый последующим гидрированием в 2,4-гексадиен-1,6-диол, являющийся исходным продуктом для синтеза



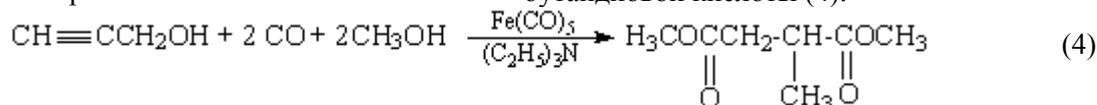
Получаемый из ПС пропаргилбромид ( $HC \equiv CHCH_2Br$ ) используется в качестве растворителя полиамидов и ацетатов целлюлозы, ингибитора коррозии, интермедиата в процессах получения витамина А и пестицидов [2].

Довольно разнообразны пути превращения



В водной среде в этих же условиях образуются  $\alpha$ -замещенные акриловые кислоты. В качестве источника активного водорода кроме воды и спиртов могут быть использованы также амины и тиолы. В реакции может быть использован как сам ПС, так и его ацетат. Наиболее интересным из продуктов карбенилирования явился эфир  $CH_2=C(CH_2OCH_3)COOH$ , полученный из ацетата ПС. Этот продукт при гидролизе в растворе  $Ba(OH)_2$  переходит в гидрокислоту, имеющую сильную тенденцию к полимеризации уже при экстрагировании водно-эфирной смесью. Образующийся полимер нерастворим в метаноле и ацетоне, но хорошо растворяется в воде.

Карбенилирование ПС в этаноле в



В присутствии катализатора Pd/C и HCl в метаноле при 100°C ПС

ленных продуктов. При окислительной димеризации ПС образуется 2,4-гексадиен-1,6-диол (1) [1]:

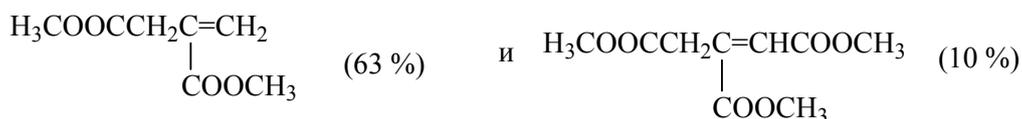
пластификаторов и эфиров. Гидрированием ПС получают аллиловый и *n*-пропиловый спирты (2) [1]:

ПС в реакциях карбенилирования. Так, в этанольных растворах карбонила никеля в присутствии неорганической кислоты при 40°C протекает стехиометрический процесс (3) с образованием  $\alpha$ -замещенных эфиров акриловой кислоты [3]:

присутствии  $H_2SO_4$  при 55°C при стехиометрических количествах  $Ni(CO)_4$  с последующей этерификацией приводит к образованию этил- $\alpha$ -(гидроксиэтил)акрилата с выходом 58% и этил-*транс*- $\gamma$ -гидроксикротоната с выходом 11% [4]. Последний продукт интересен тем, что при его образовании происходит формальное присоединение фрагментов муравьиной кислоты против правила Марковникова.

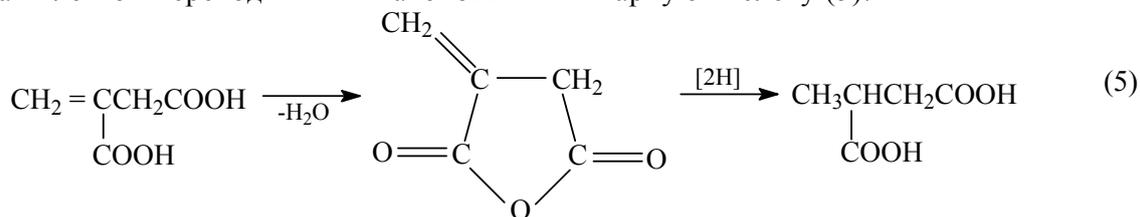
В работе [5] сообщается о получении еще одного продукта карбенилирования ПС. Процесс, протекающий в метаноле с добавлением триэтиламина в присутствии пентакарбонила железа, приводит к образованию диметилового эфира 2-метил-1,4-бутандиовой кислоты (4):

превращается в эфиры итаконовой и аконитовой кислот [6]:



Гидролиз эфиров позволяет получить итаконовую и аконитовую кислоты. Первая легко переходит в итаконовый

ангидрид, который, в свою очередь, при гидрировании превращается в метил-янтарную кислоту (5):



Наш интерес к системе KI – PdI<sub>2</sub> – CO – O<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>OH объясняется еще и тем, что в реакции окислительного карбонилирования фенил-ацетилена и метилацетилена в этой системе нами были обнаружены колебания концентраций интермедиатов [7–9]. Недавно в той же системе мы обнаружили колебательный режим реакции окислительного карбонилирования нового субстрата – диметил-этинилкарбинола [10].

Принимая во внимание все вышеизложенное, мы попытались отыскать нелинейные динамические эффекты в реакции карбонилирования ПС.

#### Экспериментальная часть

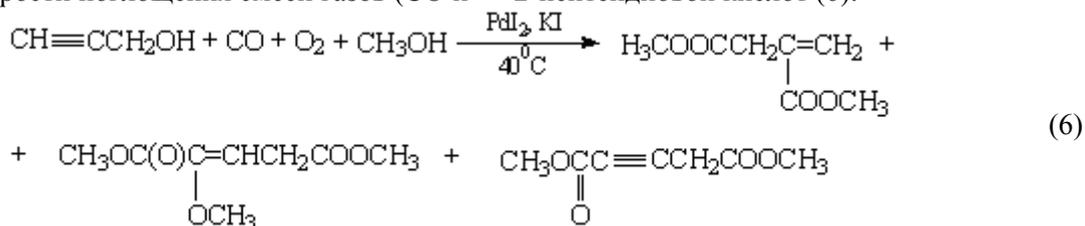
Изучение реакции карбонилирования ПС проводилось в закрытой системе в стеклянном реакторе, термостатированном при 40<sup>0</sup>С, с постоянным перемешиванием реакционного раствора. В течение опыта шло непрерывное фиксирование значений E<sub>p</sub> и pH раствора, а также скорости поглощения смеси газов (СО и

O<sub>2</sub>). Продукты реакции идентифицировали с помощью метода хромато-масс-спектрометрии. Использовали газовый хроматограф фирмы Agilent Technologies (США), оборудованный масс-детектором Agilent 5973N с капиллярной колонкой длиной 50 м и внутренним диаметром 0.32 мм, покрытой изнутри полиметилсилоксаном с толщиной слоя 0.52 мкм. Температура испарителя 150<sup>0</sup>С, температура колонки программировалась: 5 мин поддерживалась T = 50<sup>0</sup>С, далее в течение 12 мин температуру поднимали со скоростью 15<sup>0</sup>С/мин до T = 230<sup>0</sup>С, затем данная температура выдерживалась еще 5 мин.

Эксперименты проводились по стандартной методике, описанной в работе [7], с добавлением триэтиламина (см. ниже).

#### Обсуждение результатов

Среди продуктов были надежно идентифицированы диметилловые эфиры итаконовой, 2-пентин-1,5-диовой и 2-метокси-2-пентендиовой кислот (6):



Принимая во внимание литературные данные, приведенные выше, а также опыт изучения процессов карбонилирования алкинов в гомогенных каталитических системах [11, 12], можно предложить предварительную схему процесса, которая могла бы объяснить образование основных обнаруженных нами продуктов (схемы 1–4):

Схема 2. Механизм реакции образования диметилового эфира итаконовой кислоты:

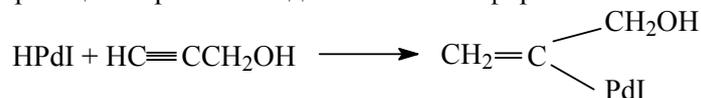
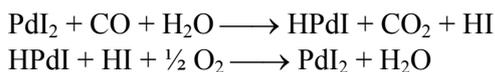
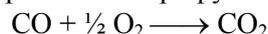
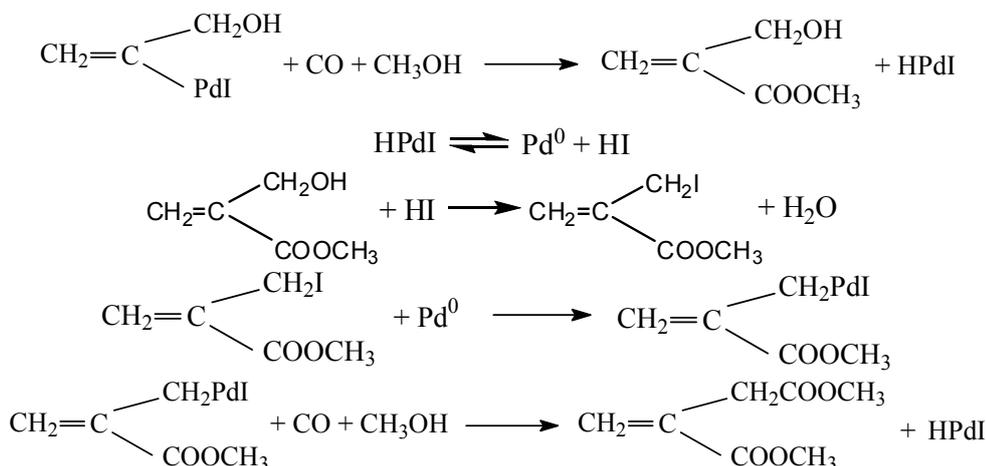


Схема 1. Механизм окисления монооксида углерода до диоксида:



Итоговое уравнение маршрута:





Итоговое уравнение маршрута:

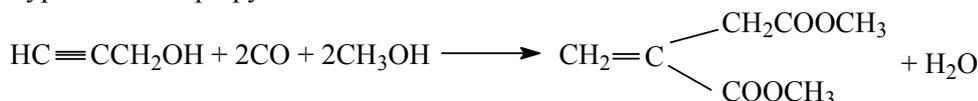
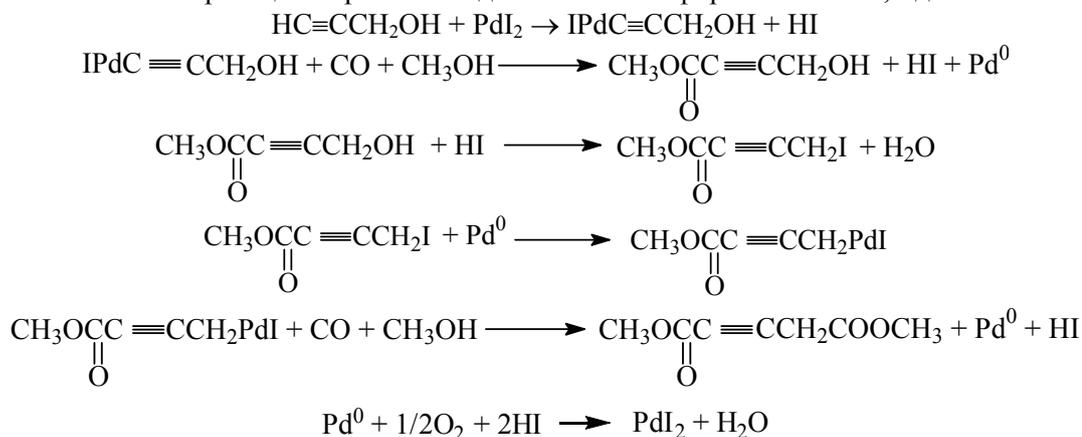


Схема 3. Механизм реакции образования диметилового эфира 2-пентин-1,5-диовой кислоты:



Итоговое уравнение маршрута:

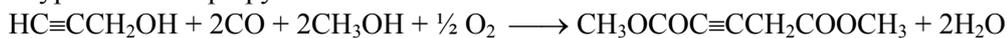
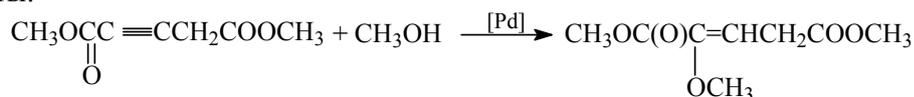


Схема 4. Механизм реакции образования диметилового эфира 2-метокси-2-пентен-1,5-диовой кислоты:



Предложенная схема подразумевает наличие в системе нескольких сопряженных процессов: реакции окисления CO до CO<sub>2</sub>, реакции аддитивного карбонилирования ПС до диметилового эфира итаконовой кислоты и реакции окислительного карбонилирования ПС до эфиров двух других дикислот. Такое протекание реакции явилось для нас неожиданным, поскольку ранее изученные нами реакции в сходных системах (KI – PdI<sub>2</sub> – CO – O<sub>2</sub> – фенилацетилен или метилацетилен;

LiBr – PdBr<sub>2</sub> – CO – O<sub>2</sub> – фенилацетилен или метилацетилен; LiBr – PdBr<sub>2</sub> – H<sub>2</sub>O – (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CO – CO) [7–9] относились к процессам исключительно окислительного карбонилирования алкинов. Опираясь на эту аналогию, мы сделали попытку обнаружить и в этой системе колебания концентраций интермедиатов.

Эта попытка увенчалась успехом: в ходе процесса были зафиксированы четкие колебания E<sub>рт</sub> и pH, а также ступенчатое поглощение смеси газов. Эксперименты проводились по стандартной методике, описанной в работе [7]. Главное отличие от нее состояло в том, что для того, чтобы начались периодические колебания значений pH и E<sub>рт</sub>, нам приходилось добавлять в реакционную систему порции основания, в качестве которого мы использовали триэтиламин (ТЭА). ТЭА, повышая pH, способствует восстановлению PdI<sub>2</sub>, поэтому имеет место зависимость появления колебаний от присутствия в системе ТЭА, что было продемонстрировано в многочисленных опытах. Типичный эксперимент в изучаемой системе выглядел следующим образом (рис. 1):

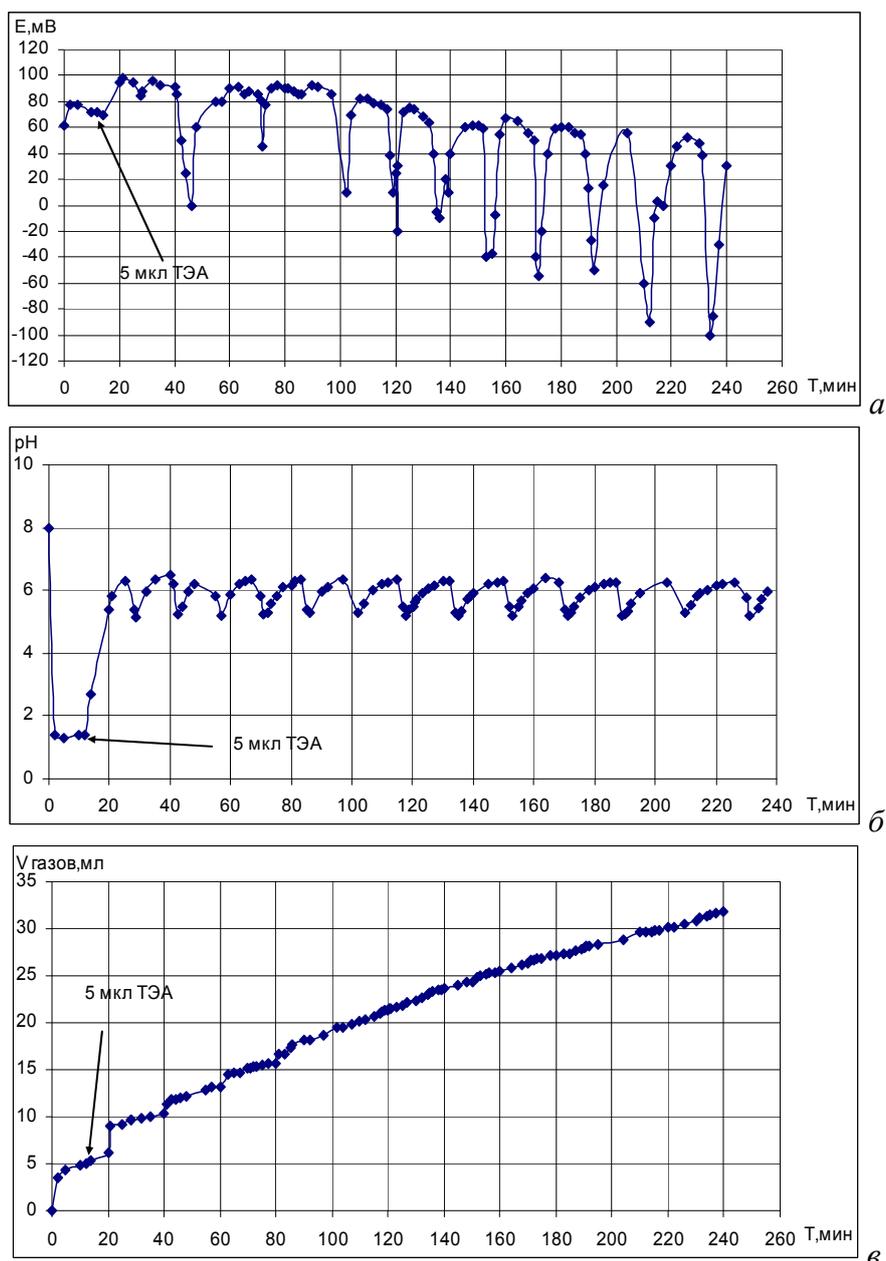


Рис. 1. Изменения потенциала платинового электрода ( $E_{Pt}$ ) (а), pH (б) и объема поглощенных газов (в) в ходе опыта по окислительному карбонилированию пропаргилового спирта в системе  $KI - PdI_2 - CO - O_2 - CH_3OH$ .  
 $[KI]_0 = 0.4 \text{ M}$ ;  $[PdI_2]_0 = 0.01 \text{ M}$ ;  $[CO]_0 : [O]_0 = 3 : 2$ ;  $[ПС]_0 = 0.068 \text{ M}$ .

Как видно из рисунков, опыт распадается на два этапа: первый можно назвать индукционным – в ходе этого этапа в систему вводился ТЭА, и система выходила на режим развитых колебаний; второй этап – это собственно сами развитые колебания, сопровождающиеся относительно медленным ступенчатым поглощением газов ( $CO$  и  $O_2$ ). Поглощение газов происходит порциями только в те моменты, когда система находится в восстановленном состоянии, чему соответствуют нижние точки на графиках изменения pH и  $E_{Pt}$ . В остальное время, которое значительно превосходит моменты синтеза продуктов реакции (восстановленное состояние), система газа не поглощает – этому

соответствуют почти горизонтальные участки графика поглощения газов.

Исследование колебательного режима проводилось путем однофакторных экспериментов: меняли начальные концентрации одного из реагентов, фиксируя все остальные, и наблюдали за тем, как на это изменение отзовутся параметры системы. В результате удалось очертить область, внутри которой развиваются колебания. Для  $[KI]_0$  эта область лежит в интервале концентраций от 0.2 до 0.45 M; для  $[PdI_2]_0$  – от 0.005 до 0.035 M; для  $[CO]_0$  – от 60 до 93 об.%. При  $[ПС]_0$  не менее 0.6 M наблюдалась, как было отмечено выше, явно выраженная зависимость появления колебаний от присутствия в системе ТЭА.

Нами было показано, что существует линейная зависимость между  $[PdI_2]_0$  и количеством ТЭА, который необходимо добавлять в реактор, чтобы получить колебания (рис. 2):

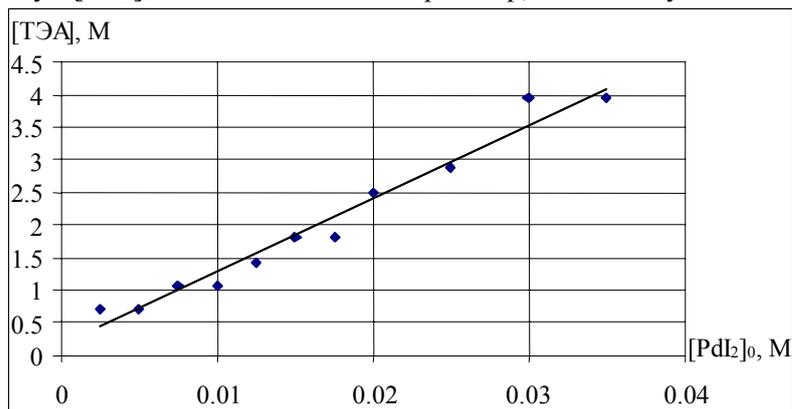


Рис. 2. Зависимость концентрации ТЭА, вводимого в реакцию карбонилирования пропаргилового спирта в системе  $PdI_2 - KI$  в присутствии кислорода для получения колебаний, от начальной концентрации  $PdI_2$ .

В некоторых опытах было замечено чередование колебаний с разными периодами, что может служить косвенным подтверждением наличия двух разных процессов, протекающих в системе параллельно; таковыми вполне могут оказаться процессы окислительного и аддитивного карбонилирования. Было также показано, что внесение дополнительной порции ПС после окончания цикла колебаний вызывает восстановление колебаний в системе. Большая же часть экспериментов характеризовалась колебания-

ми, продолжавшимися более 5–6 ч. Этот факт пока не позволил нам проследить за тем, как отражается изменение начальных концентраций реагентов на общей продолжительности колебательной фазы процесса. Ответы на этот и многие другие вопросы мы планируем получить в ходе дальнейших исследований.

*Приносим благодарность РФФИ за оказанную финансовую поддержку наших исследований (грант № 05-03-33151).*

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Химическая энциклопедия / Под ред. Н. С. Зефирова. – М. : Большая российская энциклопедия, 1998. – Т. 5. – 783 с.
2. Химия ацетиленовых соединений / Под ред. Г. Г. Вийе, пер. с англ. – М. : 1973 – 414 с.
3. Jones, E. R. H. Researches on acetylenic compounds. Part XXII. Reaction between nickel carbonyl and mono-substituted acetylenic compounds // E. R. H. Jones, T. Y. Shen, M. C. Whiting. – J. Chem. Soc. – 1950. – P. 230–236.
4. Carbonylation on propargyl alcohol // R. W. Rosenthal, L. H. Schwartzman, N. P. Greco, R. Proper. – J. Org. Chem. – 1963. – Vol. 28. – P. 2835–2838.
5. Matsuda, T. The reaction of propargyl compounds with carbon monoxide and water in the presence of iron carbonyl catalyst / T. Matsuda, F. Wada // Bull. Chem. Soc. Japan. – 1973. – Vol. 46. – P. 510–514.
6. Tsuji, I. Organic synthesis by means of noble metal compounds. XXXIV. Palladium catalyzed carbonylation of propargyl alcohols and propargyl chloride / I. Tsuji, T. Nogi // Tetrahedron Lett. – 1966. – Vol. 7, № 16. – P. 1801–1804.
7. Окислительное карбонилирование алкинов в режиме автоколебаний. I. Концентрационные пределы появления автоколебаний в процессе карбонилирования фенилацетилена и возможные механизмы процесса / С. Н. Городский, А. Н. Захаров, А. В. Кулик, Л. Г. Брук, О. Н. Темкин // Кинетика и катализ. – 2001. – Т. 42, № 2. – С. 280–293.
8. Окислительное карбонилирование алкинов в режиме автоколебаний. Влияние природы субстратов на динамическое поведение реакционной системы / С. Н. Городский, Е. С. Каленова, Л. Г. Брук, О. Н. Темкин // Изв. АН. Сер. хим. – 2003. – № 7. – С. 1452–1461.
9. Новая колебательная реакция – окислительное карбонилирование фенилацетилена в ангидрид фенилмалеиновой кислоты / С. Н. Городский, О. В. Касаткина, Л. Г. Брук, О. Н. Темкин // Вестник МИТХТ. – 2006. – Т. 1, № 2. – С. 72–75.
10. Городский, С. Н. Окислительное карбонилирование диметилэтинилкарбинола в колебательном режиме / С. Н. Городский, А. В. Курдюков // Вестник МИТХТ. – 2008. – Т. 3, № 3. – С. 85–88.
11. Темкин, О. Н. Ацетилен: Химия. Механизмы реакций. Технология / О. Н. Темкин, Г. К. Шестаков, Ю. А. Трегер // М. : Химия, 1991. – 416 с.
12. Темкин, О. Н. Комплексы  $Pd(II, I, 0)$  в каталитических реакциях окислительного карбонилирования / О. Н. Темкин, Л. Г. Брук // Кинетика и катализ. – 2003. – Т. 44, № 5. – С. 661–677.

## ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА В ПРИСУТСТВИИ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПАВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ

*И.А. Грицкова, профессор, Е.Н. Левшенко, аспирант, Е.Р. Мансурова, студент, И.В. Хачатурян, научный сотрудник, Н.И. Прокопов, профессор,*

*\*Г.А. Симакова, профессор, \*В.М. Копылов, профессор  
кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева  
МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*\*кафедра коллоидной химии им. С.С. Воюцкого МИТХТ им. М.В. Ломоносова*

*\*\*ГНИИХТЭОС*

*e-mail: lenucik20@rambler.ru*

**П**роведено сравнение свойств полимерных суспензий, полученных с использованием кремнийорганических ПАВ различного строения. Полученные полимерные суспензии характеризуются узким распределением по размерам и содержат на своей поверхности функциональные группы.

**Ключевые слова:** полимеризация, мономер, кремнийорганические поверхностно-активные вещества, распределение частиц по диаметрам.

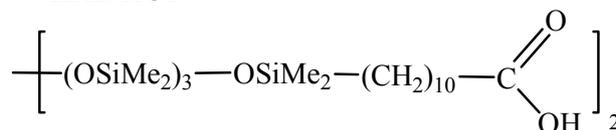
Проблема синтеза полимерных суспензий с частицами разного диаметра и узким распределением по размерам весьма актуальна, поскольку область их применения чрезвычайно широка.

Особый интерес представляют полимерные суспензии для биологии и медицины [1], где частицы суспензии могут быть использованы в качестве носителей белка. В этом случае полимерные частицы должны характеризоваться узким распределением по размерам, быть устойчивыми в физиологических растворах, в которых осуществляются иммунологические реакции, и содержать на своей поверхности функциональные группы, которые могут быть ковалентно связаны с соответствующими группами молекул белка [2].

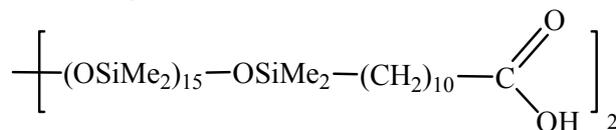
Известно [3], что такие суспензии получают в присутствии ПАВ, нерастворимых в воде, но обеспечивающих образование прочного межфазного слоя на поверхности полимерно-мономерных частиц (ПМЧ). Среди таких ПАВ наиболее интересны те, которые содержат функциональные группы ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{CONH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NH}_2$  и др.). Частицы полимерных суспензий, полученные в их присутствии, содержат на поверхности функциональные группы, необходимые для ковалентного связывания с функциональными группами молекул белка.

В данной работе рассмотрена возможность использования в качестве карбоксилсодержащего ПАВ кремнийорганических соединений следующего строения:

### ПАВ КС1



и ПАВ КС2



где  $\text{Me} = -\text{CH}_3$

### Экспериментальная часть

#### Реагенты

Стирол – технический продукт, очищали от стабилизатора 5% водным раствором едкого натра, промывали водой до нейтральной реакции, сушили прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме;  $d_4^{20}$  0.906 г/см<sup>3</sup>,  $n_d^{20}$  1.5450;

Персульфат калия ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) – применяли марки «хч» без дополнительной очистки, содержание активного вещества составляет 99.9%;

ПАВ КС1: %  $\text{COOH}_{\text{практ}} = 9.82\%$ ;  $\eta^{25^\circ} = 110$  сСт;

ПАВ КС2: %  $\text{COOH}_{\text{практ}} = 3.60\%$ ;  $\eta^{25^\circ} = 132$  сСт;

Дисперсионная среда – вода-бидистиллят.

#### Методы исследования

Межфазное натяжение измеряли методом сталогмометрии.

Размеры частиц полимерных суспензий определяли методом электронной сканирующей микроскопии на приборе «S-570» фирмы HITACHI.

Определение устойчивости частиц полимерных суспензий в растворах электролита проводили методом титрования. Концентрацию электролита изменяли в диапазоне значений от 0.1 до 0.25 М.

#### Обсуждение результатов

Исследования были начаты с изучения коллоидно-химических свойств кремний-органических ПАВ.

Как видно из приведенных формул, данные соединения имеют дифильное строение и можно предположить, что они способны понижать межфазное натяжение [4]. Они хорошо растворимы в стироле и толуоле и практически нерастворимы в воде, поэтому их растворяли в углеводородной фазе. Изотермы межфазного натяжения на границе толуольный раствор ПАВ / вода представлены на

рис. 1. Из рисунка видно, что минимальное значение межфазного натяжения на указанной границе достигается при использовании КС1 и равно  $\sim 19$  мДж/м<sup>2</sup>. КС2 понижает значение межфазного натяжения только до величины 28 мДж/м<sup>2</sup>. Для сравнения на данном рисунке приведена изотерма, показывающая изменение межфазного натяжения на данной границе в присутствии  $\alpha$ -(карбоксиэтил)- $\omega$ -(триметилсилокси)полидиметилсилоксана (ПДС).

Адсорбционные характеристики данных соединений приведены в табл. 1. Видно, что наибольшей поверхностной активностью по сравнению с ПДС обладает КС1. Величина поверхностной активности составляет для него 6.6 мН·м<sup>2</sup>/моль. Значение  $G$  для КС2 несколько ниже и составляет 5.6 мН·м<sup>2</sup>/моль, а величина  $G$  для ПДС практически в 2 раза ниже.

Таблица 1. Коллоидно-химические свойства ПАВ.

ПАВ	$\sigma_{1,2}$ , мДж/м <sup>2</sup>	$G$ , мН·м <sup>2</sup> /моль	$\Gamma_{\max} \cdot 10^6$ , моль/м <sup>2</sup>	$S_0$ , Å <sup>2</sup>	$\delta \cdot 10^9$ , м
ПДС	23	3.6	1.07	155	8.2
КС1	19.8	6.6	2.6	64	8.2
КС2	28.1	5.6	2.2	75	8.8

По изотермам межфазного натяжения с использованием уравнения Гиббса были рассчитаны предельные величины адсорбции, которые различаются незначительно и составляют для КС1 и КС2  $2.6 \cdot 10^{-6}$  и  $2.2 \cdot 10^{-6}$  моль/м<sup>2</sup>, соответственно. Рассчитаны минимальные площади, занимаемые этими ПАВ в насыщенном адсорбционном слое.

Величина площади для ПДС составляет 155 Å<sup>2</sup>. Величины  $S_0$  для КС1 и КС2 несколько ниже и составляют для КС1  $\sim 64$  Å<sup>2</sup>, для КС2  $\sim 75$  Å<sup>2</sup>, что подтверждает влияние углеводородной части. Эти значения обусловлены наличием двух полярных групп на межфазной границе, что соответствует строению молекул.

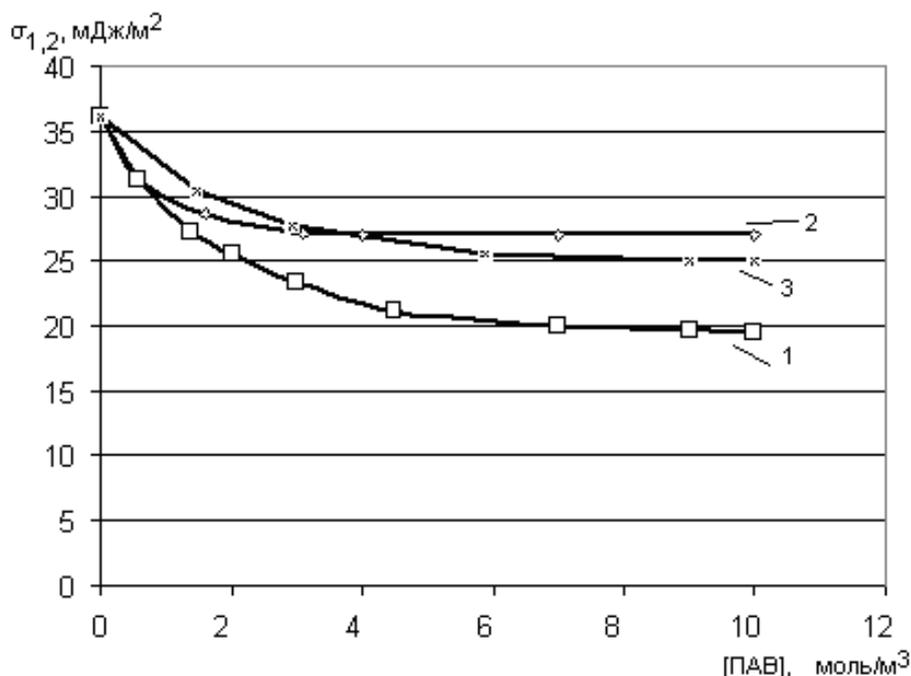


Рис. 1. Изотермы межфазного натяжения на границах: 1 – раствор КС1 в толуоле/вода; 2 – раствор КС2 в толуоле/вода; 3 – раствор ПДС в толуоле/вода.

В присутствии КС1 и КС2, как и в присутствии ПДС, образуется прямая эмульсия стирола (типа «масло в воде»). Однако эта эмульсия неустойчива и быстро разрушается после прекращения перемешивания.

Образование полимера в результате иницирования полимеризации на поверхности капле мономера [5] будет способствовать упрочнению адсорбционного слоя и, как следствие, повышению стабильности частиц суспензии, начиная с ранних стадий полимеризации. Это подтверждается полученными результатами.

Полимеризацию стирола проводили в условиях, обычно используемых для синтеза полимерных суспензий для иммунохимических исследований [6]: объемное соотношение фаз стирол – вода 1 : 9, концентрация стабилизатора – 1 масс.% в расчете на стирол и инициатора персульфата калия (ПК) –

1 масс.% в расчете на стирол,  $T = 80 \pm 0.5^\circ\text{C}$ .

Кинетические кривые конверсия – время приведены на рис. 2 (кривые 1 и 2). На этом же рисунке для сравнения представлены кривые конверсия – время, полученные в тех же условиях, но в присутствии ПДС (1 масс.% на мономер) – кривая 3 и при полимеризации стирола в массе – кривая 4.

Видно, что зависимость имеет S-образный вид, характерный для суспензионной и эмульсионной полимеризации, характер этих зависимостей одинаков, они отличаются друг от друга значениями скорости полимеризации. Скорость полимеризации стирола в присутствии КС1 и КС2 выше скорости его полимеризации в присутствии ПДС и существенно превышает скорость полимеризации в массе. При использовании КС2 достигается наиболее высокая степень конверсии за наименьшее время.

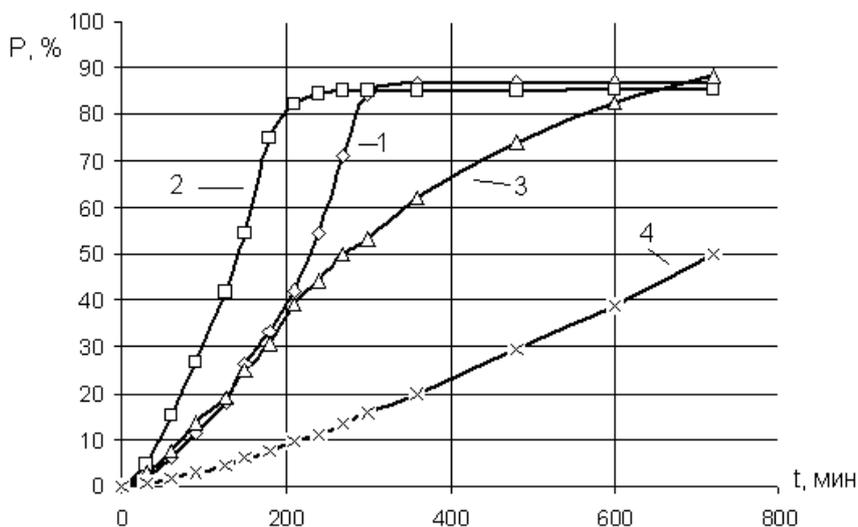


Рис. 2. Кривые конверсия – время, полученные при полимеризации стирола в присутствии ПАВ различной природы: 1 – КС1; 2 – КС2; 3 – ПДС; 4 – полимеризация в массе.

Суспензии, полученные как в присутствии ПДС, так и в присутствии КС1 и КС2, отличаются высокой устойчивостью реакционной системы в процессе полимеризации и узким распределением частиц по размерам, что подтверждается отсутствием коагулюма в

суспензиях (табл. 2), микрофотографиями и гистограммами распределения частиц по размерам (рис. 3). Из таблицы видно, что при использовании КС1 и КС2 получаются частицы большего диаметра, чем при использовании ПДС.

Таблица 2. Характеристики полистирольных суспензий, стабилизированных различными ПАВ.

ПАВ	Среднечисловой диаметр частиц, мкм	Полидисперсность Dw/Dn	Содержание коагулюма в суспензии
ПДС	0.43	1.008	-
КС1	0.60	1.026	-
КС2	0.55	1.014	-

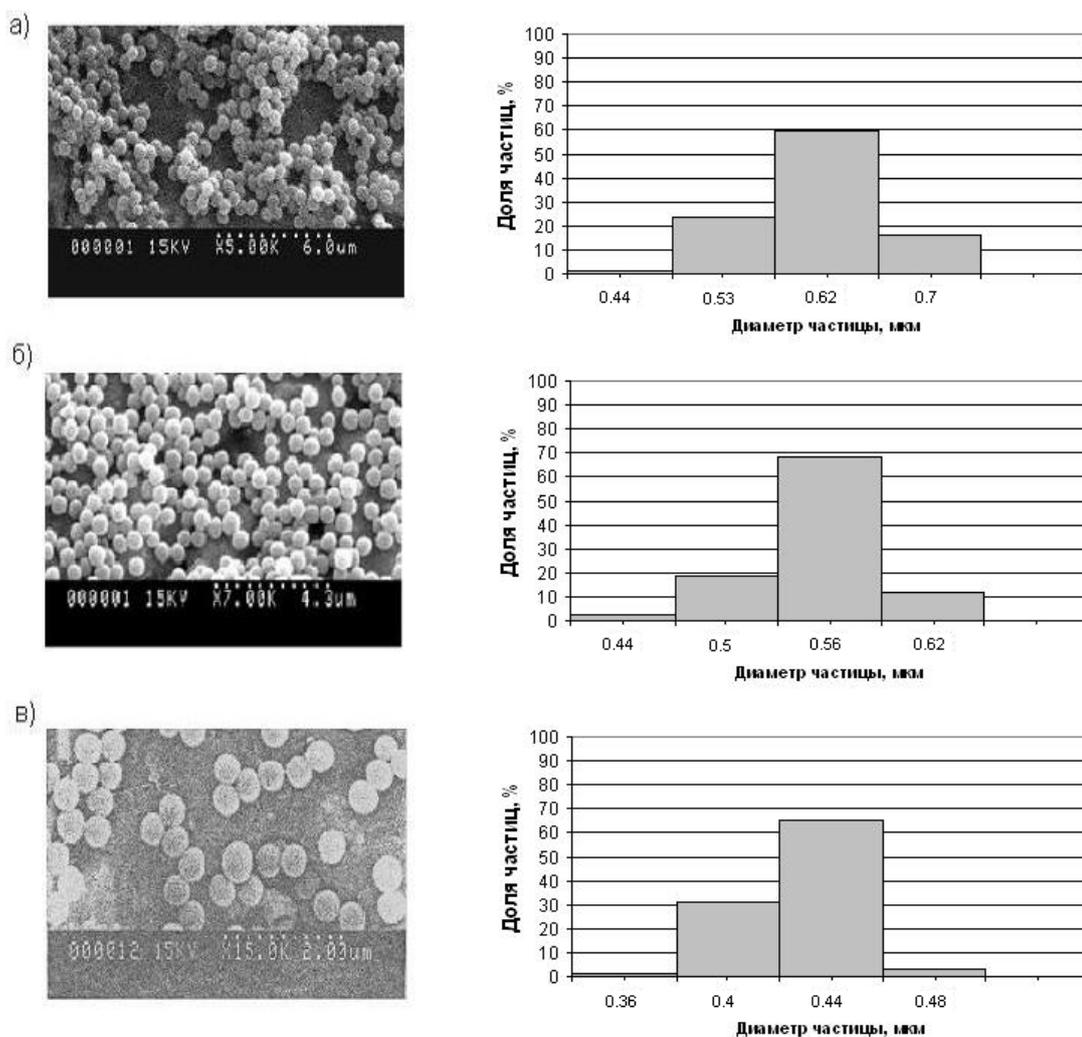


Рис.3. Микрофотографии полистирольных частиц и гистограммы распределения частиц по размерам, полученных в присутствии: а) КС1; б) КС2; в) ПДС.

В результате были получены полистирольные суспензии, отвечающие всем необходимым требованиям: они имеют узкое распределение частиц по размерам, устойчивы в физиологических растворах, содержат на поверхности функциональные группы (карб-

оксильные). Рассмотренные кремнийорганические соединения могут быть использованы для получения суспензий с заданными свойствами, а полученные суспензии пригодны для использования в иммунохимических исследованиях.

#### ЛИТЕРАТУРА:

1. Синтез моодисперсных функциональных полимерных микросфер для иммунодиагностических исследований / Н. И. Прокопов, И. А. Грицкова, В. Р. Черкасов, Ф. Е. Чалых // Успехи химии. – 1996. – Т. 65, № 2. – С. 178–192.
2. Получение антителных диагностических тест-систем заданной специфичности / И. А. Грицкова, А. Н. Лобанов, Я. М. Станишевский, Н. И. Прокопов, Э. Г. Кравцов, Е. Г. Волина, И. И. Григорьевская // Биотехнология. – 2003. – Вып. 2. – С. 81–85.
3. Необычный эффект стабилизации полимерных суспензий в присутствии олигомерных карбоксилсодержащих силоксанов / И. А. Грицкова, А. А. Жданов, О. В. Чирикова, О. И. Щеголихина // Доклады АН. – 1994. – Т. 334, № 1. – С. 57–61.
4. Микроэмульгирование в процессе эмульсионной полимеризации / Г. А. Симакова, В. А. Каминский, И. А. Грицкова, А. Н. Праведникова // Доклады АН СССР. – 1984. – Т. 276, № 1. – С.151–153.
5. Особенности безэмульгаторной полимеризации метилметакрилата с карбоксилсодержащим инициатором / А. Ю. Меньшикова, Т. Г. Евсеева, М. В. Перетолчин, Н. А. Чекина, С. С. Иванчев // Высокомолек. соед. А. – 2001. – Т. 43, № 4. – С. 607–615.
6. Чирикова, О. В. Синтез функциональных полимерных суспензий в присутствии кремнийорганических ПАВ : автореф. дис...канд. хим. наук : 02.00.06 / Чирикова Ольга Владимировна. – М., 1994. – 17 с.

## ABSTRACT

I.Yu. Filatov, Yu.N. Filatov, M.S. Yakushkin. Electrospun fibrous materials from polymer micro- and nanofibers. History, theory, technology, application. 3

*This article is devoted to rapid development of such field of chemical fibers technology as electrospinning and dealing with history and theoretical ways of process description.*

I.B. Kravchenko, A.E. Kornev, Y.A. Naumova, G.V. Nikolsky, I.A. Krasotkina. Research elastic filler received by method of high-temperature shift crushing.

*Possibility of using elastic filler which received of the waste of tyres by conditions of high temperatures and deformation is investigated in rubber technology. The presented part of work has been directed on studying of morphological properties elastic filler, abilities to participation in vulcanization process elastomer material, comparison given kind of filler with the products of recycling of the worn out tyres presented in the modern market.* 19

A.N. Matvienko, Yu.P. Miroshnikov. Optimization of phase morphology for porous materials based on multicomponent polymer blends

*Morphology of ternary polymer blend PVB/ PP/PS for porous materials preparation was studied. Dosages providing maximum dispersity level and continuity of PVB phase in PP matrix were determined. PVB forming co-continuous phase in PP was selectively leached resulted in porous material which can be used in a variety of applications.* 25

G.A. Grigoriev. Isotherm of adsorption for wetting of a solid by liquid at immersion wetting.

*The fundamental equation of adsorption and the adsorption isotherm for the process of immersion wetting are derived on the basis of Gibbs model. It is shown that in the case of low volatile surface-active component it is possible to calculate its adsorption constants  $A^{max}$  and  $K$  at the solid-liquid border from the experimentally measurable value of superficial activity of limiting wetting tension, obtained by the Wilhelmi plate method on the basis of an integral equation similar to Shishkovski equation, with the subsequent specification of the values of adsorption constants by the method of successive approximations. It is shown that such calculation allows to calculate the adsorption constants for solids with small specific surface, when the analytical method (based on the concentration decrease) is impossible to accomplish.* 32

G.A. Grigoriev. On the thermodynamic method of description of the wetting process.

*The thermodynamic method of description of the wetting process is suggested. Calculated formulae for the definition of  $\Delta F$  (free energy variation),  $\Delta S$  (entropy variation),  $\Delta U$  (internal energy variation) were obtained using the wetting process of a vertical plate. A suitable standard state is selected, the opportunity is shown for using calculated values for the prediction of the mutual substitution of two nonmiscible liquids on the solid surface. The possibility of application of the well-known thermodynamic relationships at such description of the wetting process was discussed.* 36

Yu.A. Pisarenko, D.M. Biryukov. Multiple steady states in continuous process of equilibrium open evaporation with chemical reaction

*There has been received mathematical description of continuous equilibrium evaporation process with chemical reaction. The criterion of multiple steady states occurrence is determined. Their stability is estimated and bifurcation diagrams are also constructed.* 44

L.A. Serafimov, L.A. Khakhin, A.K. Frolkova. Entropy research of distilling equilibrium process with the subsequent complete vapours condensation

*Are investigated equilibrium differential evaporation process and process of complete condensation. Is shown, that each of these processes can be theoretically submitted as reversible. A processes combination in a sequence equilibrium vaporization - the total condensation even in case of components reversibility of derivatives entropy occurrence at the expense of an temperatures inequality appropriate to differential equilibrium vaporization, and total condensation outlet temperature.* 50

E.V. Kopylova, T.M. Buslaeva, V.V. Kravchenko, G.A. Fedorova. The crystal structure of Iridium Complex with Thiocarbamide.

*By interaction of water solutions of  $K_3[IrCl_6]$  and Thiocarbamide ( $Thio, SC(NH_2)_2$ ) at heating the complex of the composition  $[Ir(Thio)_3Cl_3]$  was synthesized. By the method of X-ray diffraction that the compound crystallizes in the monoclinic crystal system with space group  $C2/c$ ,  $a = 13.492(3) \text{ \AA}$ ,  $b = 8.264(2) \text{ \AA}$ ,  $c = 24.979(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 92.79(3)^\circ$ ,  $V = 2782.00(1) \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 8$ . The compound has a structure with two crystallographically independent iridium atoms: the coordination sphere of the  $Ir(1)$  atom involves two  $Cl$  atoms and four  $S$  atom, whereas the coordination sphere of the  $Ir(2)$  atom consists four  $Cl$  atoms and two  $S$  atom. Coordination of molecules  $Thio$  to the Iridium is realized though the sulfur atom.* 57

A.A. Gorshkov, V.A. Lomovskoy, Z.I. Fomkina. Temperature function of the shear modulus of resilience of the solid solution  $PDH_x$ .

*Spectra of internal dissipation losses as a functions of the temperature and the shear modulus for the polycrystal system of  $Pd$  and the solid solution of  $PdH$  has been received. These spectra had been developed by the method of free vibrations. Theoretical description of defect of the shear modulus basing on the theory of unresilience is suggested.* 62

F.N. Karachevtsev, V.A. Kutvitsky, O.V. Sorokina. Kinetic interaction regularity of bismuth-boron glasses with orthophosphoric acid.

*Have been carry out research of interaction kinetic of bismuth-boron glasses consisting of: 70%  $Bi_2O_3$ , 30%  $B_2O_3$ ; 70%  $Bi_2O_3$ , 27%  $B_2O_3$ , 3%  $MoO_3$ ; 70%  $Bi_2O_3$ , 26.94%  $B_2O_3$ , 3.06%  $GeO_2$  with 87% orthophosphoric acid. On initial interaction stage (under 3 min) establish a quota be chemistry reaction. At increase time (higher 10 min) of interaction primary role in heterogeneous process play stage of diffusion through lay at a surface.* 71

- F.N. Karachevtsev, V.A. Kutvitsky. Luminescent definition transitional elements in complex oxides systems. *Has been displayed possibility of luminescent determination of Re, Mo and W on effect of extinction of luminescence Tb<sup>3+</sup> and Sm<sup>3+</sup>. Presence of several lines of a luminescence at rare-earth elements has allowed to carry out quantitative definition of transition and trace elements at their combined presence in complex oxide. The relative error of a method at most 0,08.* 75
- Ya.F. Al Ansari, V.E. Baulin, E.V. Savinkina, A.Yu. Tsivadze. Synthesis of meso-tetrasubstituted porphyrins, containing phosphoryl and azophenyl group. *New meso-tetrasubstituted porphyrins of interest as heterotopic ligands were synthesized. Substances are investigated by methods of electronic and IR-spectroscopy, MALDI-TOF mass-spectrometry, <sup>1</sup>H NMR spectroscopy and elemental analysis*
- V.V. Krasil'nikova, N.I. Pakhar'kova, V.I. Popenko, A.P. Kaplun. The use of nanodispersions prepared from birch bark extract for poor soluble substances solubilization. *The method of poor soluble substances solubilization with the use of nanodispersions prepared from birch bark extract is proposed. Optimal substance/carrier ratios for methylpheophorbide A, doxorubicin, silymarin and silibinin have been determined.* 85
- I.V. Kulikova, D.A. Muradova, S.N. Mikhailov. Stability of 3', 5'-o-(tetraisopropylidisiloxane-1,3-diyl)nucleosides in the presence of lewis acids. *Trimethylsilyl trifluoromethanesulfonate catalyzes effective isomerization of 3',5'-O-(tetraisopropylidisiloxane-1,3-diyl,TIPDS)nucleosides in 1,2-dichloroethane at 0 °C into 2',3'-O-TIPDS-derivatives to give 55-90% yields. On the other hand 3',5'-O-TIPDS-nucleosides except for uridine derivative 1a were found to be stable in the presence of tin tetrachloride and boron trifluoride etherate* 90
- K.V. Martynova, I.U. Nagaev, S.I. Shram, V.I. Shvets, N.F. Myasoedov. Synthesis and characteristic of photoactive arylazide semax and pro-gly-pro peptide derivatives. *The photoaffine arylazide derivatives of peptides semax and Pro-Gly-Pro have been synthesized. It was shown that these compounds have cytoprotective action in culture of PC12 cells under conditions of oxidative stress.* 96
- S.G. Romanova, G.A. Serebrennikova, A.A. Shtil. Synthesis and study of cytotoxic and hemolytic activity of cationic glycerolipids alkyl type. Synthesis and study of cytotoxic and hemolytic activity of cationic glycerolipids alkyl type. *The synthesis of new cationic ether glycerolipids, non-phosphorus analogues of edelfosine. Are investigated cytotoxic properties and hemolytic activity of the synthesized substances.* 101
- S.N. Gorodsky, A.V. Kurdiukov, O.N. Temkin. Oscillating regime in carbonylation reaction of propargyl alcohol. *In the system KI – PdI<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>OH with O<sub>2</sub> the oscillating regime of carbonylation reaction of new substrate – propargyl alcohol was found out. The reaction products were identified, the limits of oscillating area was determined and preliminary mechanism of process was proposed.* 106
- Y.A. Gritskova, E.N. Levshenko, E.R. Mansurova, I.V. Hachaturyan, N.Y. Prokopov, G.A. Simakova, V.M. Kopylov. Polymerization of styrene in the presence of different siliconorganic detergents. *The characteristics of polymer suspensions received in the presence of different siliconorganic detergents were compared. The polymer suspensions have the narrow distribution of particles by size and contain the functional groups on their surface.* 111

## Вестник МИТХТ

Журнал выходит один раз в два месяца и публикует обзоры и статьи по актуальным проблемам химической технологии и смежных наук. Журнал основан в 2006 году. Учредителем журнала является Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МИТХТ).

Журнал входит в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертации на соискание ученой степени кандидата наук.

• К публикации принимаются материалы, содержащие результаты оригинальных исследований, в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической науки, в том числе по:

1. Теоретическим основам химической технологии
2. Химии и технологии органических веществ
3. Химии и технологии лекарственных препаратов и биологически активных соединений
4. Синтезу и переработке полимеров и композитов на их основе
5. Химии и технологии неорганических материалов
6. Химии и технологии редких и рассеянных элементов
7. Математическим методам и информационным технологиям в химии и химической технологии
8. Эколого-экономическим проблемам химических технологий.

• С правилами для авторов можно ознакомиться по адресу: [www.mitht.ru](http://www.mitht.ru)

• Электронная версия журнала (CD-ROM и Интернет) выходит с февраля 2006 г.

• Хорошо подготовленные статьи выходят в свет не более чем через 4 месяца после поступления в редакцию.

- Плата за публикации, в том числе с аспирантов не взимается.
- 

Журнал в розничную продажу не поступает. Он распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ по каталогу агентства «Роспечать», индекс **36924**. Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.