

## ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ Бine Chemical Technologies

- Теоретические основы химической технологии
- Химия и технология органических веществ
- Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений
- Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе
- Химия и технология неорганических материалов
- Математические методы и информационные системы в химической технологии



2017

TOM XII

finechemtech.mirea.ru

## ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ Геchnologies

Главный редактор: Проф. А.К. Фролкова Заместитель главного редактора: Проф. В.В. Фомичев Редакционная коллегия: Чл.-корр. НАН РК З.С. Абишева (Казахстан) Проф. С.П. Веревкин (Германия) Проф. Д.В. Дробот (Россия) Чл.-корр. К.Ю. Жижин (Россия) Чл.-корр. РАН В.К. Иванов (Россия) Проф. И.В. Иванов (Россия) Проф. К.А. Кардона (Колумбия) Чл.-корр. РАН О.И. Койфман (Россия) Проф. В.Ф. Корнюшко (Россия) Проф. Э.Т. Крутько (Беларусь) Акад. РАН А.И. Мирошников (Россия) Проф. Ю.П. Мирошников (Россия) Акад. РАН А.М. Музафаров (Россия) Акад. РАН И.А. Новаков (Россия) Чл.-корр. РАН А.Н. Озерин (Россия) Проф. Т. Пакканен (Финляндия) Проф. А. Помбейро (Португалия) Проф. Л.А. Серафимов (Россия) Акад. РАН А.С. Сигов (Россия) Проф. В.А. Тверской (Россия) Проф. А.М. Тойкка (Россия) Проф. А. Трохимчук (Польша) Акад. РАН А.Ю. Цивадзе (Россия) Акад. РАН В.И. Швец (Россия)

Ответственный секретарь:

### Доц. О.В. Есипова

Редакция:

Т.М. Буслаева А.В. Марков Л.Г. Семерня Г.Д. Середина Адрес редакции: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, 86, оф. Л-119 тел.: +7(495) 246-05-55 (#2-88) e-mail: vestnik@mitht.ru

Учредитель и издатель: федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский технологический университет»

Издается с февраля 2006 года (прежнее название «Вестник МИТХТ»). Выходит один раз в два месяца.

## Том 12, Номер 5 Сентябрь – Октябрь 2017

**Editor-in-Chief:** Prof. A.K. Frolkova **Deputy Editor-in-Chief:** Prof. V.V. Fomichev **Editorial Board:** Corr. Member of NAS RK Z.S. Abisheva (Kazakhstan) Prof. S.P. Verevkin (Germany) Prof. D.V. Drobot (Russia) Corr. Member of RAS K.Yu. Zhizhin (Russia) Corr. Member of RAS V.K. Ivanov (Russia) Prof. I.V. Ivanov (Russia) Prof. C.A. Cardona (Columbia) Corr. Member of RAS O.I. Koifman (Russia) Prof. V.F. Kornyushko (Russia) Prof. E.T. Krut'ko (Belarus) Acad. of RAS A.I. Miroshnikov (Russia) Prof. Yu.P. Miroshnikov (Russia) Acad. of RAS A.M. Muzafarov (Russia) Acad. of RAS I.A. Novakov (Russia) Corr. Member of RAS A.N. Ozerin (Russia) Prof. T. Pakkanen (Finland) Prof. A. Pombeiro (Portugal) Prof. L.A. Serafimov (Russia) Acad. of RAS A.S. Sigov (Russia) Prof. V.A. Tverskov (Russia) Prof. A.M. Toikka (Russia) Prof. A. Trochimczuk (Poland) Acad. of RAS A.Yu. Tsivadze (Russia) Acad. of RAS V.I. Shvets (Russia)

### **Executive Editor:**

O.V. Esipova

**Editorial:** T.M. Buslaeva A.V. Markov L.G. Semernva G.D. Seredina Address: Vernadskogo pr., 86, Moscow, 119571 Russia phone: +7(495) 246-05-55 (#2-88) e-mail: vestnik@mitht.ru Founder and Publisher: Federal State Budget **Educational Institution** of Higher Education «Moscow Technological University» Published from February 2006 (former name is «Vestnik MITHT») six times per year.

http://finechemtech.mirea.ru

# ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

## Научно-технический журнал

## СОДЕРЖАНИЕ

## Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе

Гомзяк В.И., Демина В.А., Разуваева Е.В., Седуш Н.Г., Чвалун С.Н. Биоразлагаемые полимерные материалы для медицины: от импланта к органу

Мостовой А.С., Таганова А.А., Прокопович К.В., Яковлева Е.В. Модификация эпоксидных полимеров нанодисперсным оксидом алюминия

Стужук А.Н., Грицкова И.А., Горбатов П.С., Павловский М.М., Завязкин П.С. Влияние природы эмульгатора на дисперсность и устойчивость искусственных латексов

## Теоретические основы химической технологии

Анохина Е.А., Грачева И.М., Акишин А.Ю., Тимошенко А.В.

Разделение смеси ацетон–хлороформ-*н*-бутанол с применением экстрактивной ректификации в схемах из двухотборных колонн

### Химия и технология неорганических материалов

Симакина Я.И., Кузьмин И.И., Фабелинский Ю.И., Чыонг Т.Х.

Определение марганца(II) методом спектроскопии диффузного отражения

Фасхутдинова И.И., Михайлов А.С., Шапиро Б.И. Разработка метода синтеза плазмонных наночастиц золота для широкой области спектра 520–720 нм

## CONTENTS

## Synthesis and Processing of Polymers and Polymeric Composites

Gomzyak V.I., Demina V.A., Razuvaeva E.V.,
Sedush N.G., Chvalun S.N.
Biodegradable polymeric materials for medical applications: From implants to organs

Mostovoi A.S., Taganova A.A., Prokopovich K.V.,
21 Yakovleva E.V. Modification of epoxy polymers with the use of nanosized aluminium oxide

Stuzhuk A.N., Gritskova I.A., Gorbatov P.S., Pavlovski M.M., Zavyazkin P.S.

**28** *Pavlovski M.M., Zavyazkin P.S.* Influence of emulator's nature on dispersion and stability of artificial latex

## Theoretical Bases of Chemical Technology

Anokhina E.A., Gracheva I.M., Akishin A.Yu., Timoshenko A.V.

**34** Acetone–chloroform–*n*-butanol mixture separation by extractive distillation in schemes of two-outlet columns

## Chemistry and Technology of Inorganic Materials

Simakina Ya.I., Kuzmin I.I., Fabelinsky Yu.I., Chyong T.Kh.

47 Chyong LAn. Manganese(II) determination by diffuse reflectance spectroscopy

Faskhutdinova I.I., Mikhailov A.S., Shapiro B.I.

56 Development of a method for the synthesis of plasmonic gold nanoparticles for a wide spectral region 520–720 nm

## Химия и технология органических веществ

Торховский В.Н., Антонюк С.Н., Воробьев С.И., Николаева М.В. Превращение короткоцепных *н*-алканов под действием гидродинамической кавитации

### Математические методы и информационные системы в химической технологии

*Бурляева Е.В., Бурляев В.В., Цеханович В.С.* Теоретико-множественное представление функциональных моделей химических производств

Валишин А.А., Карташов Э.М., Кухтенкова А.А., Ломовской В.А.

Выбор ядер релаксации при описании механических характеристик высокотемпературной области фона диссипативных потерь на спектре внутреннего трения

Кузнецов А.С., Корнюшко В.Ф. Интеллектуальная система управления химико-технологическими процессами структурирования многокомпонентных эластомерных композитов на основе продукционной модели

## Chemistry and Technology of Organic Substances

Torkhovsky V.N., Antonyuk S.N., Vorobyev S.I., Nikolaeva M.V.

**65** Transformation of short-chain n-alkanes under treatment of hydrodynamic cavitation

## Mathematics Methods and Information Systems in Chemical Technology

Burlyaeva E.V., Burlyaev V.V., Tsekhanovich V.S.
71 Set-theoretic descritpion of functional models of chemical production

Valishin A.A., Kartashov E.M., Kuhtenkova A.A., Lomovskoy V.A.

 79 Choice of relaxation cores in describing mechanical characteristics of high temperature area of dissipative loss in internal friction spectrum

*Kuznetsov A.S., Kornyushko V.F.* Intelligent system for control

88 of chemical-technological processes of structuring of multicomponent elastomer composites based on the production model

УДК 678.01:616.23;67.08

## БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ МЕДИЦИНЫ: ОТ ИМПЛАНТА К ОРГАНУ

## В.И. Гомзяк<sup>1,2,@</sup>, В.А. Демина<sup>2</sup>, Е.В. Разуваева<sup>2</sup>, Н.Г. Седуш<sup>1,2</sup>, С.Н. Чвалун<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия <sup>2</sup>Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт»), Москва 123182, Россия <sup>®</sup>Автор для переписки, e-mail: vgomzyak@gmail.com

Развитие современных медицинских технологий было бы невозможно без применения различных материалов со специальными свойствами. В последнее десятилетие наблюдается все возрастающий интерес к биоразлагаемым материалам для использования в медицине и других областях народного хозяйства. Синтетические биоразлагаемые полимеры широко используются в медицине для создания систем контролируемой доставки лекарственных препаратов, шовных хирургических материалов, для изготовления ортопедических изделий (винты, штифты, стержни), а также нетканых материалов и матриксов для тканевой инженерии. Наиболее востребованными полимерами для изготовления изделий биомедицинского назначения являются сложные полиэфиры а-гидроксикислот: полилактид, полигликолид, поли(є-капролактон), полидиоксанон, а также их сополимеры. Регулирование молекулярной и надмолекулярной структуры биоразлагаемых полимеров позволяет управлять физико-химическими и физико-механическими характеристиками материалов, а также кинетикой их биодеградации. Это дает возможность подбирать оптимальный состав и структуру материала для разработки широкого ассортимента биомедицинских изделий. Введение различных функциональных наполнителей, таких как кальций-фосфаты, в структуру материала позволяет создавать биоактивные композиционные материалы с улучшенными физико-механическими характеристиками. Для получения высокодисперсных биомедицинских материалов для регенеративной медицины применяют такие методы как электроформование и лиофилизация. Варьирование технологических параметров процесса обеспечивает возможность изготовления материалов и изделий с заданным размером пор и различными механическими характеристиками. Повысить эффективность действия многих лекарственных средств можно путем включения их в наноразмерные полимерные мицеллы на основе амфифильных блочных сополимеров лактида и этиленоксида. Различная способность блоков лактида к кристаллизации и направленное изменение длины блоков позволяет получать мицеллы с различным размером и морфологией. В данной статье мы попытались сделать обзор основных работ, проводимых в нашем научном коллективе в области биоразлагаемых полимеров.

**Ключевые слова:** биоразлагаемые полимеры, полилактид, полигликолид, наночастицы, полимерные нанокомпозиты, импланты.

## **BIODEGRADABLE POLYMER MATERIALS FOR MEDICAL APPLICATIONS: FROM IMPLANTS TO ORGANS**

## V.I. Gomzyak<sup>1,2,@</sup>, V.A. Demina<sup>2</sup>, E.V. Razuvaeva<sup>2</sup>, N.G. Sedush<sup>1,2</sup>, S.N. Chvalun<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia <sup>2</sup>National Research Centre «Kurchatov Institute», Moscow 123182, Russia <sup>@</sup>Corresponding author e-mail: vgomzyak@gmail.com

Development of modern medical technologies would be impossible without the application of various materials with special properties. Over the last decade there has been a marked increase in interest in biodegradable materials for use in medicine and other areas of the national economy. In medicine, biodegradable polymers offer great potential for controlled drug delivery and wound management (e.g., adhesives, sutures and surgical meshes), for orthopedic devices (screws, pins and rods), nonwoven materials and scaffolds for tissue engineering. Among the family of biodegradable polyesters the most extensively investigated and the most widely used polymers are poly(a-hydroxyacid)s: polylactide (i.e. PLA), polyglycolide (i.e. PGA), poly- $\varepsilon$ -caprolactone (PCL), polydioxanone and their copolymers. Controlling the molecular and supramolecular structure of biodegradable polymers allows tuning the physico-chemical and mechanical characteristics of the materials as well as their degradation kinetics. This enables selecting the optimal composition and structure of the material for the development of a broad range of biomedical products. Introduction of various functional fillers such as calcium phosphates allows creating bioactive composite materials with improved mechanical properties. To manufacture the highly dispersed biomedical materials for regenerative medicine electrospinning and freeze-drying are employed. Varying the technological parameters of the process enables to produce materials and devices with predetermined pore sizes and various mechanical properties. In order to increase the effectiveness of a great number of drugs the perspective approach is their inclusion into nanosized polymer micelles based on amphiphilic block copolymers of lactide and ethylene oxide. Different crystallization behavior of the lactide blocks and controlled regulation of their length allows producing micelles with various sizes and morphology. In this article we have attempted to provide an overview of works that are under way in the area of biodegradable polymers research and development in our group.

*Keywords:* biodegradable polymers, polylactide, polyglycolide, nanoparticles, polymeric nanocomposites, implants.

Развитие современных медицинских технологий требует использования новых, в том числе наноструктурированных, полимерных, металлических и композиционных материалов и изделий. Такие материалы должны отвечать многим требованиям, важнейшим из которых является биосовместимость. Под термином «биосовместимость» принято понимать способность материала, изделия или устройства не вызывать отрицательных реакций организма [1]. В настоящее время в мире проводятся интенсивные исследования в области синтеза и модификации биоразлагаемых полиэфиров и нанокомпозитов на основе лактонов, которые зарекомендовали себя как нетоксичные материалы с отличными физико-механическими характеристиками и регулируемыми сроками биодеградации [2]. Наиболее важными областями применения таких полимеров являются: биодеградируемые хирургические шовные нити, системы доставки лекарственных веществ, сердечно-сосудистые, стоматологические и ортопедические временные крепежные элементы, матриксы для тканевой инженерии и биоискусственных органов [3]. Предпринимаются попытки использования различных полимерных материалов в сочетании с различными типами клеток для восстановления целостности кожи, хрящей, сосудов, нервной ткани, печени и других органов [4-6].

Наибольшее внимание среди биосовместимых биоразлагаемых алифатических полиэфиров привлекают полимеры и сополимеры на основе α-гидроксикислот: полилактид, полигликолид, поли-ε-капролактон и др. В условиях окружения биологических тканей процесс гидролиза сложноэфирных связей этих полимеров протекает при наличии воды и содержащихся в биологических жидкостях ионов и ферментов, которые могут влиять на кинетику процесса. Продукты гидролиза выводятся, включаясь в метаболизм, а скорость гидролиза можно легко регулировать, изменяя химический состав и структуру (со)полимера.

Высокомолекулярный полилактид представляет собой термопластичный полимер, после формования изделия сохраняющий способность к повторной переработке, поскольку при нагревании обратимо переходит в вязкотекучее состояние. Полилактид отличается высоким пределом прочности на разрыв (до 60 МПа) и большим модулем упругости (до 3.5 ГПа) [7]. В промышленности производится, в частности, оптически активный поли(L-лактид): кристаллический непрозрачный бесцветный полимер изотактической структуры. Скорость деградации зависит от соотношения стереоизомеров в материале, размера и формы изделия, температурных условий.

Основным сырьем для получения полимолочной кислоты, а также внутреннего циклического диэфира молочной кислоты (лактида), является молочная (α-гидроксипропионовая, этилиденмолочная) кислота, которая имеет асимметрический атом углерода и поэтому встречается как в виде рацемата, так и в оптически активных L- и D-формах, из которых получают оптически активные L- и D-изомеры лактида и оптически неактивные мезо- и D,L-формы (рис. 1).

Температура плавления L- и D-форм лактида  $T_{\rm m}{=}95{-}98\,^\circ{\rm C},$ для мезо-формы  $T_{\rm m}{=}53{-}54\,^\circ{\rm C}.$  D,L-форма представля-

ет собой эквимолярную рацемическую смесь L-лактида и D-лактида, имеющую  $T_m = 122-126$  °C [8].



Рис. 1. Различные формы лактида.

Существует два основных способа синтеза полилактида: поликонденсация молочной кислоты и полимеризация с раскрытием цикла димера молочной кислоты – лактида (рис. 2) [9]. Методом поликонденсации молочной кислоты, ввиду необходимости отвода выделяющейся воды из реакционной среды, довольно сложно получить полимер с высокой молекулярной массой и хорошими физико-механическими характеристиками, пригодный для изготовления изделий медицинского назначения. Для смещения равновесия и получения высокомолекулярного продукта необходимо отгонять либо химически связывать образующуюся в процессе поликонденсации воду. Молекулярная масса полимолочной кислоты, полученной методом поликонденсации без использования дополнительных сшивающих агентов, как правило, не превышает 10 кДа [10, 11].

Наиболее распространенным методом получения высокомолекулярного полимера в промышленности является полимеризация лактида с раскрытием цикла. Каталитическую активность в процессе полимеризации лактида проявляют самые разнообразные органические и неорганические соединения: металлы (Zn), оксиды металлов (MgO, CdO), соли металлов (Sn(Oct), лактат цинка), кислоты Льюиса (AlCl<sub>2</sub>), протонные кислоты (TfOH) и др. Октаноат олова (2-этилгексаноат олова(II)) является одним из наиболее широко применяемых катализаторов, так как проявляет высокую активность, растворяется в расплавленном мономере и большинстве органических растворителей, стабилен при хранении. Реакцию проводят, как правило, в расплаве при температуре 150-200 °С при добавлении катализатора и гидроксилсодержащего активатора, который выступает также регулятором молекулярной массы. Данным методом можно получить полимер с молекулярной массой до 500 кДа и степенью конверсии до 99% [12-14].



Рис. 2. Схема синтеза полилактида.

Полилактид, полученный полимеризацией L-лактида или D-лактида, представляет собой частично кристаллический полимер со степенью кристалличности до 60%, равновесной температурой стеклования 55 °C и равновесной температурой плавления 215 °C [15]. Однако из-за дефектов кристаллической решетки, рацемизации и наличия примесей фактическая температура плавления поли(L-лактида) находится в диапазоне 160–180 °C.

Полигликолид – простейший алифатический сложный полиэфир с высокой степенью кристалличности (45-55%). В отличие от полилактида, полигликолид не растворяется в большинстве органических растворителей, растворяющих полилактоны, таких как ацетон, хлороформ, метиленхлорид и др., за исключением высокофторированных, таких как гексафторизопропанол. Основным продуктом биодеструкции полигликолида является гликолевая (гидроксиуксусная) кислота, являющаяся естественным продуктом обмена веществ живых организмов. В промышленности полигликолид получают полимеризацией гликолида при 140-230 °C в атмосфере инертного газа в присутствии высших спиртов как активаторов, катализаторы аналогичны используемым при полимеризации лактида (чаще всего Sn(Oct)<sub>2</sub>). Благодаря своим высоким механическим свойствам (напряжение при разрыве 218 МПа, модуль упругости до 7 ГПа), полигликолид нашел широкое применение в качестве материала для производства биоразлагаемых хирургических нитей. Однако из-за жесткости и сложностей в переработке чистый полигликолид практически не применяется, для уменьшения жесткости в полимерную цепь полигликолида вводят 10% звеньев лактида [16].

Для получения биоразлагаемых материалов с заранее заданными свойствами и сроками деградации проводят сополимеризацию одного или нескольких лактонов. Варьируя химический состав, молекулярную массу и надмолекулярную структуру, можно «управлять» механическими характеристиками материала, его растворимостью, теплофизическими свойствами и сроками биодеградации. Из-за различной реакционной способности лактида и гликолида могут быть получены сополимеры с различной микроструктурой. Важно подобрать оптимальные условия реакции, позволяющие добиться высокой конверсии и молекулярной массы полимера [17, 18]. Гидрофобность полилактида намного выше, чем у полигликолида, из-за наличия боковой метильной группы, вследствие чего скорость гидролиза основной цепи оказывается гораздо ниже, а растворимость в органических растворителях – выше.

Гомополимеры L-лактида и гликолида – высококристаллические материалы с относительно длительным сроком деградации, однако при их сополимеризации нарушается стереорегулярность цепей и снижается степень кристалличности. Поскольку аморфные области материала существенно доступнее для воды, чем кристаллические, в сополимерах лактида с гликолидом гидролитическая деструкция проходит быстрее. Сополимеры, содержащие более 30% гликолидных звеньев, полностью аморфны, температура стеклования – от 40 до 60 °C и зависит от молекулярной массы полимера и его состава. Скорость биоразложения также зависит от соотношения звеньев, как видно из рис. 3, минимум приходится на сополимер с составом 50:50.



Рис. 3. Период полуразложения материалов на основе гомо- и сополимеров L-лактида с гликолидом [19].

Благодаря биосовместимости, а также возможности регулирования физико-механических свойств и сроков биодеградации, полимеры и сополимеры лактида с гликолидом широко используются для изготовления шовных материалов для хирургии, крепежных изделий для травматологии и ортопедии, матриксов для регенеративной медицины, систем направленной доставки и пролонгированного высвобождения лекарств и др.

## Крепежные изделия для травматологии и ортопедии с улучшенным комплексом свойств

Перспективное применение биосовместимых сополимеров α-гидроксикислот – изготовление крепежных изделий для остеосинтеза. Они позволяют зафиксировать костные фрагменты в правильном положении и обеспечивают сращивание кости и полное восстановление ее функций. Существует множество видов крепежных изделий, каждое из которых предназначено для определенного вида травм и переломов: штифты, винты, пластины, спицы и др. На первом этапе развития все эти изделия были металлическими, из-за чего требовалось проведение повторной операции для их извлечения. Довольно часто, ввиду того что в процессе остеосинтеза нагрузка на кость ложится преимущественно на крепеж, формируется неправильная структура кости. Преодолеть все эти недостатки и предоставить принципиально новые свойства позволяют биоразлагаемые крепежные изделия на основе биоразлагаемых полимеров [20]. Штифт, винт или любое другое изделие, сделанное из такого материала, постепенно рассасывается. В результате после восстановления кости не требуется проводить операцию для удаления изделия. При этом оптимальная скорость деградации полимера близка к скорости остеосинтеза, что позволяет постепенно замещать крепежное изделие на вновь образованную костную ткань и переносить нагрузку с изделия на кость. Благодаря способности набухать в физиологической среде, полимерные крепежные изделия надежно фиксируются в кости после имплантации.

Несмотря на все преимущества биоразлагаемых конструкций для остеосинтеза, ряд проблем остается нерешенным. По своим механическим характеристикам изделия из полилактонов уступают металлическим аналогам, поэтому спектр их применения ограничен лечениями переломов костей, не несущих высокой нагрузки. В настоящее время имеется широкий ассортимент коммерчески доступных биоразлагаемых крепежных изделий для остеосинтеза, которые отличаются, преимущественно, конструкцией и размерами. В то же время лечение различных типов переломов разных видов костей требует достаточно тонкой «настройки» механических характеристик изделия и сроков его деградации. Неконтролируемое накопление продуктов деградации полимера может привести к снижению рН среды, что вызовет воспаление. Таким образом, для расширения областей применения биоразлагаемых изделий для остеосинтеза необходимо разработать биоразлагаемые материалы с улучшенными физико-механическими характеристиками, контролируемыми сроками биодеградации и наполненные различными функциональными добавками и лекарственными препаратами.

Многие из этих проблем могут быть устранены путем создания композиционных полимерных материалов с улучшенными физико-механическими характеристиками. В настоящее время изучено значительное число полимерных композиционных материалов с кальций-фосфатными наполнителями. Проблемой большинства подобных композитов является незначительное повышение их прочности, что обусловлено различными причинами, основными из которых являются недостаточная степень диспергирования наполнителя в матрице, слабая связь между полимером и частицами наполнителя. Решить данную проблему возможно путем разработки эффективных методов введения наполнителя в полимер, а также модификацией наполнителя с целью увеличения сродства между ним и полимерной матрицей [19, 21–24].

Для изготовления композиционного материала использовали поли(L-лактид) со средневесовой молекулярной массой 200 кДа и кальций-фосфатные наполнители. Гидроксиапатит (ГА) был предоставлен Институтом металлургии и материаловедения имени А.А. Байкова, трикальций-фосфат (ТКФ) фирмы AppliChem Panreac (ITW Companies). Гидроксиапатит (ГА) является основным компонентом костной ткани, что делает его перспективным наполнителем для создания композиционных материалов. Важно, что введение этих наполнителей оказывает буферный эффект, позволяя поддерживать необходимый уровень рН, что препятствует «закислению» среды в месте имплантации, исключая возможность воспаления и неконтролируемого ускорения биодеградации импланта.

При получении композиционного материала крайне важным является способ совмещения матрицы и наполнителя. Ведь выбранный способ, в основном, определяет характер распределения наполнителя в матрице, что особенно важно, учитывая высокую склонность гидрофильных фосфатов к агрегации в гидрофобной полимерной матрице. Одним из самых простых способов, но от этого не менее эффективным, является получение композиций через расплав при помощи двушнекового экструдера Haake MiniLab II.

При одностадийном смешении полилактида и кальций-фосфатов в экструдере в полученном материале формировались агломераты и воздушные полости вокруг частиц наполнителя. Повышение температуры смешения, увеличение сдвиговых напряжений не дало существенных результатов: на микрофотографиях материала видны частицы наполнителя с размерами до 40 мкм (рис. 4 а). Несмотря на вышеперечисленные недостатки материала, наблюдалось повышение модуля Юнга композиционного материала до 2.7 ГПа при степени наполнения 20.0 вес.%, в то время как у ненаполненного полилактида модуль Юнга составляет 1.4 ГПа. Аналогичное увеличение модуля упругости наблюдали авторы в статье [25].

Для улучшения качества перемешивания композиционного материала одностадийная методика смешения была изменена на трехстадийную. При использовании многостадийного метода наблюдается разделение агломератов на отдельные частицы субмикронного размера (рис. 4 б). Средний размер частиц наполнителя (при степени наполнения 20.0 вес.%) уменьшился с 1.8±1.3 до 0.5±0.2 мкм по сравнению с одностадийным смешением.

Немаловажным параметром при создании полимерного композиционного материала (ПКМ) является степень наполнения полимерной матрицы. При уменьшении размера частиц наполнителя увеличивается его удельная площадь поверхности, при этом упрочнение ПКМ наблюдается при меньших степенях наполнения [26]. Учитывая склонность нанодисперсных кальций-фосфатов к агломерации, создание композиционного материала со степенью наполнения более 20.0 вес.% является крайне затруднительным.



**Рис. 4.** Микрофотографии композита поли(L-лактида) с 20.0 вес.% гидроксиапатита при одностадийном (а) и трехстадийном (б) смешении.

Физико-механические характеристики композиционных материалов со степенью наполнения кальций-фосфатами 1.5-20.0 вес.% были исследованы методом трехточечного изгиба. Именно такие испытания наиболее показательны для характеризации ПКМ, предназначенных для изготовления крепежных изделий. При увеличении степени наполнения наблюдается возрастание модуля упругости на изгиб от 3.8±0.1 ГПа для ненаполненного полимера до 6.4±0.1 ГПа при 20.0 вес.% ТКФ. Однако, максимальная прочность при изгибе достигается при введении 5.0 вес.% наполнителя. При дальнейшем увеличении концентрации наполнителя прочность падает. Скорее всего, это связано с тем, что повышение степени наполнения ПКМ приводит к росту концентрации агломератов. Образование магистральных трещин в материале становится менее затруднительным, поэтому прочность композита падает.

Таким образом, разработана оптимальная методика смешения композиционных материалов в двушнековом экструдере, позволяющая добиться высокой степени диспергирования частиц наполнителя в полимерной матрице и физико-механических характеристик, сравнимых с костью [53]. Средний размер частиц при этом составил 0.5 мкм. Максимальная прочность при изгибе (129 МПа) достигается при введении 5.0 вес.% ТКФ, а максимальный модуль упругости при 20.0 вес.% (6.4 ГПа). Для ненаполненного полилактида эти значения составляют 102 МПа и 3.8 ГПа, соответственно.

### Наночастицы для направленной доставки лекарств

Еще одним важным применением амфифильных блок-сополимеров на основе лактонов является создание полимерных наноструктур для программируемой доставки лекарственных средств. Лекарственные системы направленного и пролонгированного действия представляют большой интерес, поскольку позволяют значительно повысить терапевтическую эффективность препарата и снизить необходимую частоту его приема. В настоящее время активно разрабатываются новые микро- и наносомальные лекарственные формы на основе сополимеров лактида с гликолидом (PLGA). В зависимости от молекулярной массы, степени кристалличности и других факторов, время действия препаратов на основе таких полимеров может составлять от нескольких недель до нескольких месяцев [27].

Наночастицы PLGA перспективны для создания новых эффективных лекарственных форм для терапии рака [28]. Препарат Genexol-PM уже одобрен в Корее для лечения рака груди и легких, еще десятки препаратов находятся на стадии разработки. Повысить селективность доставки к больному органу можно путем модификации наночастиц лигандами, специфичными к рецепторам больного органа или ткани [29, 30]. При лечении раковой опухоли существует также механизм «пассивного» нацеливания, реализующийся за счет того, что размеры наночастиц сопоставимы с размерами пор эндотелия сосудов опухоли. Поры в эндотелии больной ткани существенно увеличены по сравнению со здоровым эндотелием, поэтому наночастицы физически не способны проникнуть в здоровую ткань и аккумулируются преимущественно в опухоли. Лекарство высвобождается на ранних стадиях посредством диффузии, на поздних стадиях влияние оказывает также и деградация полимерной матрицы [31, 32].

Другим типом перспективных полимеров для создания наночастиц являются амфифильные блок-сополимеры на основе лактида и этиленоксида. Данные сополимеры в водной среде способны самоорганизовываться в надмолекулярные структуры – мицеллы. В простейшем случае в процессе самоассоциации происходит образование сферических мицелл типа «ядро-корона», в которых гидрофобный полилактидный (PLA) блок формирует ядро, а гидрофильный полиэтиленоксидный (PEO) блок – корону [33–35]. Мицеллы на основе данных блок-сополимеров являются биосовместимыми, биодеградируемыми, нетоксичными, а формирующий корону полиэтиленоксидный блок обеспечивает необходимый стерический барьер, препятствует или ограничивает адсорбцию белков плазмы на поверхности частиц, увеличивая тем самым время циркуляции наночастиц в организме [36–38]. Несомненно, такие наночастицы имеют большой потенциал для создания на их основе средств пролонгированной и адресной доставки лекарств [39]. Двойные блок-сополимеры (L/D,L)-лактида и этиленоксида были синтезированы методом полимеризации лактида с раскрытием цикла, катализатором данной реакции был выбран 2-этилгексаноат олова(II), в качестве макроинициатора использовали монофункциональный метиловый эфир полиэтиленгликоля (рис. 5а). Полимеризацию проводили в среде инертного газа при температуре 150 °C в течение 24 ч и концентрации катализатора 300 ррт. Полученные сополимеры были выделены и очищены от остатков катализатора и мономеров трехкратным переосаждением в системе тетрагидрофуран–гексан, а затем высушены в вакуумном шкафу до постоянного веса.



Рис. 5. Схема синтеза диблок- (а) и триблок- (б) сополимеров лактида и этиленоксида.

Исследование процесса мицеллообразования амфифильных блок-сополимеров представляет собой значительный интерес в связи с возможностью использования полимерных мицелл в качестве носителей гидрофобных лекарственных веществ. Варьирование параметров среды, архитектуры исходного блок-сополимера, степени полимеризации блоков, химической природы мономеров позволяет регулировать характеристики и свойства получаемых мицелл [40, 41].

Молекулярно-массовые характеристики синтезированных сополимеров, а также параметры полученных на их основе наночастиц (гидродинамический диаметр и ζ-потенциал) приведены в таблице. Водные дисперсии мицелл на основе синтезированных блок-сополимеров были получены методом диализа – постепенной замены неселективного органического растворителя на воду [33, 34].

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) была определена методом флуоресцентной спектроскопии с пиреном в качестве флуоресцентного зонда [33]. ККМ определяется гидрофильно-гидрофобным балансом в исходном блок-сополимере: увеличение длины гидрофобного блока приводит к повышению агрегативной способности и, соответственно, к меньшим значениям ККМ. Все исследованные блок-сополимеры продемонстрировали низкие значения ККМ. Увеличение степени полимеризации гидрофобного полилактидного блока приводит к смещению величины ККМ в область меньших значений.

Молекулярн	ю-массовые у	карактеристи	ки олок-с	ополимеров
	и параметры	получаемых	на их осн	нове мицелл

Соотношение звеньев РLА и РЕО по данным <sup>1</sup> Н-ЯМР	Молекулярная масса по данным <sup>1</sup> Н-ЯМР, г/моль	Полидисперсность по ГПХ	ККМ, М	Гидродинамический диаметр (D <sub>h</sub> ) мицеллы, нм	ζ, мВ
PDLLA <sub>37</sub> -PEO <sub>113</sub>	7 670	1.3	1.3.10-6	42±3	-10±1
PDLLA <sub>93</sub> -PEO <sub>113</sub>	11 700	1.3	3.2.10-7	59±4	-14±1
PDLLA <sub>212</sub> -PEO <sub>113</sub>	21 280	1.5	8.9.10-8	88±3	-18±2
PLLA <sub>64</sub> -PEO <sub>113</sub>	9 620	1.2	8.6.10-7	32±3	-11±1
PLLA <sub>166</sub> -PEO <sub>113</sub>	16 980	1.3	8.2.10-7	46±9	-9±1
PLLA <sub>418</sub> -PEO <sub>113</sub>	35 150	1.3	3.1.10-7	71±3	-13±1

Гидродинамический диаметр и ζ-потенциал мицелл на основе блок-сополимеров P(L/D,L)LA–PEO были определены методом динамического рассеяния света и электрофоретического рассеяния света, соответственно. Распределение по размерам для образцов PDLLA<sub>93</sub>–PEO<sub>113</sub> и PLLA<sub>166</sub>–PEO<sub>113</sub> от числа частиц и интенсивности рассеянного света представлены на рис. 6.



**Рис. 6.** Распределение по размерам наночастиц на основе блок-сополимера PDLLA<sub>93</sub>–PEO<sub>113</sub> (а) и PLLA<sub>166</sub>–PEO<sub>113</sub> (б) от числа частиц (основной график) и интенсивности рассеянного света (график во вкладке), полученное методом ДРС.

После анализа полученных с помощью метода ДРС данных мы пришли к выводу, что исследуемые блок-сополимеры на основе P(L/D,L)LA–PEO образуют в водных растворах сложную систему, состоящую преимущественно из мицелл размером до 100 нм и незначительного количества надмицеллярных структур – агрегатов с размером до 1 мкм. Размер мицелл увеличивается с ростом степени полимеризации гидрофобного полилактидного блока. Чем длиннее полилактидный блок, тем выше агрегационное число и тем из большего количества макромолекул состоит мицелла, что отражается на увеличении ее размера. Поверхность мицелл обладает слабым отрицательным зарядом, что, по-видимому, связано с частичным гидролизом полилактида.

Также мы исследовали поведение мицелл на основе блок-сополимеров P(L/D,L)LA-PEO в тонких пленках с помощью метода атомно-силовой микроскопии. На рис. 7 представлены АСМ-изображения образцов PDLLA<sub>93</sub>–PEO<sub>113</sub> (а) и PLLA<sub>166</sub>–PEO<sub>113</sub> (в). Для образца PDLLA<sub>93</sub>-PEO<sub>113</sub> на слюдяной подложке наблюдалось образование монослоя толщиной ~1 нм и частиц сферической морфологии диаметром 22±6 нм и высотой 3.2±1.8 нм (рис. 4 б). В случае PLLA<sub>166</sub>-PEO<sub>113</sub> мы наблюдали протяженные периодичные (период 39±3 нм) ленточные структуры (толщина 22±2 нм, высота 1.5±0.1) (рис. 4 г), а также отдельные частицы сферической морфологии, размер которых сопоставим с толщиной ленты. Образование ленточных структур блок-сополимерами на основе этиленоксида и L-лактида в тонких пленках в литературе связывают со способностью поли-L-лактидного блока к кристаллизации [42, 43]. Сополимеры с аморфным поли-D,L-лактидным блоком подобных структур не образуют.

Таким образом, варьируя архитектуру блок-сополимеров, их гидрофильно-липофильный баланс, а также стереоспецифичность и длину составляющих их блоков, можно получать частицы с регулируемым размером и морфологией.

### Перевязочные средства

В последнее время в регенеративной медицине для раневых, ожоговых и иных травм начали широко использовать перевязочные материалы, обладающие направленным воздействием и ускоряющие процессы регенерации поврежденных тканей за счет иммобилизованных в них лекарственных препаратов. Использование биологически активных перевязочных средств для комплексного лечения ран способствует снижению терапевтических доз препаратов и времени лечения при воспалительных процессах и кожных повреждениях, требующих общего медикаментозного лечения.

Большинству требований, предъявляемых к раневым и ожоговым перевязочным средствам, удовлетворяет микроволокнистая структура нетканых биосовместимых биоразлагаемых полимеров, содержащая медицинские препараты, высвобождаемые при контакте с раневой поверхностью. В настоящее время наиболее эффективным методом получения нетканых материалов из микро- и нановолокон является электроформование из полимерных растворов. Этот метод позволяет получать высокопористые материалы с уникальными фильтрующими свойствами. Кроме того, в зависимости от назначения изделия возможно получать материалы с равномерно или поверхностно распределенными в волокне наполнителями [44, 45].

Дозированная доставка лекарственных средств подразумевает деструкцию матрицы, содержащей



**Рис. 7.** АСМ-изображения двойных блок-сополимеров PDLLA<sub>93</sub>–PEO<sub>113</sub> (a) и PLLA<sub>166</sub>–PEO<sub>113</sub> (b). Исходная концентрация растворов 2·10<sup>-5</sup> M. Приведены топография (a, b), профили сечения монослоя и мицеллы (б), профили сечения лент (г).

терапевтические компоненты. Одним из перспективных биополимеров для создания перевязочных средств является полилактид. Деструкция перевязочного средства из полилактида обусловливает необходимость использования внешнего защитного слоя, который будет выполнять функцию каркаса изделия и исключит возможность попадания инфекции в область раны. Внешний слой должен быть гидрофобным, биологически инертным, прочным и эластичным. Этим требованиям соответствует материал из фторполимера.

Таким образом, разработка доступного атравматичного перевязочного средства, позволяющего сократить сроки лечения и повысить эффективность оказываемых лечебных мероприятий, представляет собой актуальную научную проблему.

Благодаря комплексу разработанных подходов возможно получение материалов с существенно различающейся морфологией. Показано [46, 47], что при соответствующей пористости и структуре даже неразлагаемые полимерные материалы не вызывают отторжения в организме. В специальных экспериментах было продемонстрировано, что тонковолокнистые материалы на основе фторполимера, абсолютно интактного к тканям организма, после 2 месяцев подкожной имплантации были массировано колонизированы мезенхимальными клетками реципиента, то есть проявляли выраженную цитокондуктивность *in vivo* и не вызывали развития местных реакций отторжения или воспаления (рис. 8).



Рис. 8. Гистологическое исследование волокнистого материала на основе фторполимера при гетеротропной подкожной имплантации.

Проведенные исследования свидетельствуют об отсутствии признаков биодеградации в течение 2 месяцев пребывания в организме мыши-реципиента. Не отмечено симптомов отека, воспаления и воспалительной инфильтрации в ткани, прилегающей к имплантату, отсутствовали признаки отторжения [46–48].

#### Биоэквивалент кожи

При изготовлении резорбируемых изделий для медицины и прототипировании органов и тканей широко используются биоразлагаемые полимеры. Важной задачей является модификация биоразлагаемых полимеров для придания им комплекса новых свойств.

В настоящее время на рынке представлено значительное количество (в основном, зарубежных) материалов, предназначенных для применения в ожоговой терапии. Клинический «золотой стандарт» регенеративной терапии ран и ожогов – аутологичные кожные лоскуты. Они не вызывают иммунного ответа организма, априори обладают необходимым комплексом биологических и физико-химических свойств. Однако данная методика обладает рядом существенных недостатков: операция сложна и болезненна, затрагиваются непораженные участки кожи, необходима высокая квалификация персонала. При ожоговых поражениях более 40–50% поверхности тела данная техника лечения неприменима или применима весьма ограниченно. В таких случаях лечение может производиться с применением биоискусственных, а также аллогенных и ксеногенных материалов. Применение последних сталкивается с рядом проблем, таких, например, как иммунная реакция организма, возможность заражения при использовании ксеногенных материалов, недостаточное количество аллогенных материалов, правовые вопросы. Вместе с тем эффективность большинства из них весьма низка, они сложны в применении и хранении и, при этом, обладают высокой стоимостью. Таким образом, потребность в новых отечественных материалах с заданными физико-химическими и регенеративными свойствами очень высока.

В качестве каркаса для создания биоэквивалента кожи могут использоваться как природные, так и синтетические полимеры. Принципиальным является биоразлагаемость используемых матриксов для последующего безрубцового замещения естественным кожным покровом. Существенное влияние на пролиферацию фибробластов оказывают биомеханические характеристики каркаса: как показано на рис. 9, более прочные матриксы не склонны к контракции при заселении фибробластами, что обеспечивает лучшую выживаемость клеток [48, 49].



Рис. 9. Оценка влияния механических свойств коллаген-хитозановых матриксов, сшитых глутаровым альдегидом, на пролиферацию фибробластов: (А) – контракция различных матриксов фибробластами; (Б) – результаты МТТ-теста на тех же матриксах.

Трехмерная структура матриксов также оказывает влияние на поведение клеточных культур. При недостаточной пористости, но подходящем материале матрикса, клетки, прикрепившись к нему, располагаются группами, формируя двух- и трехслойные пласты. Локально формируются скопления клеток с проникновением вглубь матрикса единичных клеток (рис. 10 а). При увеличении пористости клетки располагаются по всему трехмерному объему матрикса (рис. 10 б).

Для органов с более высокой механической нагрузкой, таких как трахея, на первых этапах разработки целесообразно применение биостабильных инертных каркасов. Такой каркас был создан на основе нетканого материала на основе фторполимера в качестве каркаса мягкой ткани и упругих элементов из полиуретана, имитирующих хрящевые кольца. Биомеханические характеристики как всей конструкции в целом, так и ее отдельных элементов были подобраны в соответствии с параметрами нативного органа. Данный каркас был протестирован in vivo на модели собаки породы бигль [50-52]. Для оценки изменений механических свойств имплантированного каркаса изучали прочностные характеристики фрагментов нетканой части матрикса, которая конструкционно является аналогом мягкотканой части органической трахеи, и упругость целостного кольцевого фрагмента импланта. Измеряли условную прочность слоев матрикса при разрыве, а также определяли показатель кольцевой жесткости при однократном сжатии и относительный показатель падения развиваемой нагрузки. Как следует из представленных снимков (рис. 11), после одного месяца

а





**Рис. 10.** Фибробласты, культивированные на хитозане в течение 10 суток. Окраска гематоксилином и эозином.



**Рис. 11.** Синтетический матрикс и биоимплантат трахеи: а – синтетический матрикс трахеи; б – просвет биоимплантата трахеи; в – биоимплантат трахеи (вид сбоку).

#### Заключение

имплантации биоинженерная конструкция не теряет своих свойств. Биомеханические характеристики, включая условную прочность при разрыве и условный модуль Юнга, имели тенденцию к увеличению по сравнению с аналогичными показателями для исходного матрикса трахеи.

Помимо создания изделий медицинского назначения и каркасов при получении гибридных конструкций для формирования искусственных органов, важным направлением физико-химии полимеров является разработка структурированных носителей стволовых и дифференцированных клеток. Такие носители необходимы для заместительной клеточной терапии, а именно для введения и обеспечения длительного существования большого количества стволовых клеток в определенных зонах организма для их последующей дифференцировки в те типы клеток, которые необходимы в данный момент для регенерации органа. Другое направление регенеративной клеточной терапии связано с необходимостью введения большого количества стволовых клеток и их сохранения в заданном пространстве, в качестве источника уникального комплекса цитокинов, способного обеспечить стимуляцию процессов регенерации. Решение этих проблем связано с получением материалов с заданными свойствами и изучением их взаимодействия с клетками для создания носителей с оптимальными параметрами.

В настоящем обзоре мы попытались представить основные тенденции использования наноструктурированных полимерных и композиционных материалов в медицине. Необходимым свойством таких материалов является их биосовместимость, а часто и способность к разложению в условиях организма (биоразлагаемые материалы). Изделия из биосовместимых материалов сегодня остро необходимы для общей и сердечно-сосудистой хирургии, для изготовления штифтов и стентов, протезов кровеносных сосудов, искусственных клапанов сердца, систем искусственного кровообращения, для ортопедиии, травматологии и стоматологии, для клеточной и тканевой инженерии, связанной с реконструктивной хирургией, с разработкой искусственных органов и тканей и/или для восстановления функций поврежденных органов. Кроме того, наноструктурированные, биоразлагаемые, биосовместимые полимеры начинают активно использоваться для создания лекарственных форм нового поколения. Управление молекулярной структурой полимеров, их надмолекулярной организацией, позволяет регулировать не только физико-химические свойства и время резорбции материалов и изделий, но и изменять их способность к взаимодействию с живой тканью пациента.

### Список литературы:

1. Штильман М.И., Подкорытова А.В., Немцев С.В., Кряжев В.Н. / Под ред. М.И. Штильмана. Технология полимеров медико-биологического назначения. Полимеры природного происхождения. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. 328 с.

2. Биосовместимые материалы: Учебное пособие / Под ред. В.И. Севастьянова, М.П. Кирпичникова. М.: Медицинское информационное агентство, 2011. 544 с.

3. Чарышкин А.Л., Глущенко Л.В., Чвалун С.Н., Седуш Н.Г. Первые результаты исследования саморастворимого кава-фильтра // Хиругия. 2014. Т. 10. С. 21–24.

4. Kreuter J. Nanoparticulate systems for brain delivery of drugs // Adv. Drug Deliv. Rev. 2012. V. 64. P. 213–222.

5. Raya-Rivera A.M., Esquiliano D., Fierro-Pastrana R., López-Bayghen E., Valencia P., Ordorica-Flores R., Soker S., Yoo J.J., Atala A. Tissue-engineered autologous vaginal organs in patients: a pilot cohort study // Lancet. 2014. V. 384. № 9940. P. 329–336.

6. Nicolas J., Mura S., Brambilla D., Mackiewicz N., Couvreur P. Design, functionalization strategies and biomedical applications of targeted biodegradable/ biocompatible polymer-based nanocarriers for drug delivery // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 3. P. 1147–1235.

7. Perego G., Cella G.D., Bastioli C. Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 59. № 1. P. 37–43.

8. Murariu M., Dubois P. PLA composites: From production to properties // Adv. Drug Deliv. Rev. 2016. V. 107. P. 17–46.

9. Богданова О.И., Седуш Н.Г., Овчинникова Т.Н., Белоусов С.И., Поляков Д.К., Чвалун С.Н. Полилактид – биоразлагаемый биосовместимый полимер на основе растительного сырья // Экология и промышленность России. 2010. Т. 5. С. 18–23.

10. Tuominen J., Seppälä J.V. Synthesis and characterization of lactic acid based poly(ester–amide) // Macromolecules. 2000. V. 33. № 10. P. 3530–3535.

11. Moon S.I., Lee C.-W., Taniguchi I., Miyamoto M., Kimura Y. Melt/solid polycondensation of L-lactic acid: An alternative route to poly(L-lactic acid) with high molecular weight // Polymer (Guildf). 2001. V. 42.  $N_{2}$  11. P. 5059–5062.

12. Zhang X., Macdonald D.A., Goosen F.A., McAuley K.B. Mechanism of lactide polymerization in the presence of stannous octoate: The effect of hydroxy and carboxylic acid substances // J. Polym. Sci. (Part A). 1994. V. 32. № 15. P. 2965–2970.

13. Kowalski A., Duda A., Penczek S. Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated

### **References:**

1. Shtilman M.I., Podkorytova A.V., Nemtsev S.V., Kriazhev V.N. / Ed. M.I. Shtilman. Technology of polymers for medical and biological purposes. Polymers of natural origin. Moscow: Binom, 2015. 328 p. (in Russ.)

2. Biocompatible materials / Ed. V.I. Sevastyanov, M.P. Kirprchnikov. Moscow: Meditsinskoe informatsionnoe agentstvo, 2011. 544 p. (in Russ.)

3. Charyshkin A.L., Glushchenko L.V., Chvalun S.N., Sedush N.S. Experimental investigation of self-soluble cava-filter // Khirurgiya (Surgery). 2014. V. 10. P. 21–24. (in Russ.)

4. Kreuter J. Nanoparticulate systems for brain delivery of drugs // Adv. Drug Deliv. Rev. 2012. V. 64. P. 213–222.

5. Raya-Rivera A.M., Esquiliano D., Fierro-Pastrana R., López-Bayghen E., Valencia P., Ordorica-Flores R., Soker S., Yoo J.J.,Atala A. Tissue-engineered autologous vaginal organs in patients: a pilot cohort study // Lancet. 2014. V. 384. № 9940. P. 329–336.

6. Nicolas J., Mura S., Brambilla D., Mackiewicz N., Couvreur P. Design, functionalization strategies and biomedical applications of targeted biodegradable/ biocompatible polymer-based nanocarriers for drug delivery // Chem. Soc. Rev. 2013. V. 42. № 3. P. 1147–1235.

7. Perego G., Cella G.D., Bastioli C. Effect of molecular weight and crystallinity on poly(lactic acid) mechanical properties // J. Appl. Polym. Sci. 1996. V. 59. № 1. P. 37–43.

8. Murariu M., Dubois P. PLA composites: From production to properties // Adv. Drug Deliv. Rev. 2016. V. 107. P. 17–46.

9. Bogdanova O.I., Sedush N.G., Ovchinnikova T.N., Belousov S.I., Polyakov D.K., Chvalun S.N. Polylactide – biodegradable biocompatible polymer based on plant raw materials // Ekologiya i promyishlennost Rossii (Ecology and Industry of Russia). 2010. V. 5. P. 18–23. (in Russ.)

10. Tuominen J., Seppälä J.V. Synthesis and characterization of lactic acid based poly(ester—amide) // Macromolecules. 2000. V. 33. № 10. P. 3530–3535.

11. Moon S.I., Lee C.-W., Taniguchi I., Miyamoto M., Kimura Y.Melt/solid polycondensation of L-lactic acid: An alternative route to poly(L-lactic acid) with high molecular weight // Polymer (Guildf). 2001. V. 42.  $N_{\rm P}$  11. P. 5059–5062.

12. Zhang X., Macdonald D.A., Goosen F.A., McAuley K.B. Mechanism of lactide polymerization in the presence of stannous octoate: The effect of hydroxy and carboxylic acid substances // J. Polym. Sci. (Part A). 1994. V. 32. № 15. P. 2965–2970.

13. Kowalski A., Duda A., Penczek S. Kinetics and mechanism of cyclic esters polymerization initiated with tin(II) octoate. Polymerization of L,L-dilactide //

with tin(II) octoate. Polymerization of L,L-dilactide // Macromolecules. 2000. V. 33. № 20. P. 7359–7370.

14. Stridsberg K.M., Ryner M., Albertsson A. Controlled ring-opening polymerization: Polymers with designed macromolecular architecture // Degrad. Aliphatic Polyesters. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. 2002. V. 157. P. 41–65.

15. Kalb B., Pennings A.J. General crystallization behaviour of poly(L-lactic acid) // Polymer (Guildf). 1980. V. 21. № 6. P. 607–612.

16. Малафеев К.В., Москалюк О.А., Юдин В.Е., Седуш Н.Г., Чвалун С.Н., Елоховский В.Ю., Попова Е.Н., Иванькова Е.М. Получение и свойства волокон из сополимера молочной и гликолевой кислот // Высокомолекул. соедин. (А). 2017. Т. 59. №1. С. 1–6.

17. Sedush N.G., Chvalun S.N. Kinetics and thermodynamics of L-lactide polymerization studied by differential scanning calorimetry // Eur. Polym. J. 2015. V. 62. P. 198–203.

18. Седуш Н.Г., Стрелков Ю.Ю., Чвалун С.Н. Исследование кинетики полимеризации D,L-лактида и гликолида методом дифференциальной сканирующей калориметрии // Высокомолекул. соедин. (Б). 2014. Т. 56. С. 39–44.

19. Middleton J.C., Tipton A.J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices // Biomaterials. 2000. V. 21. № 23. P. 2335–2346.

20. Агаджанян В.В., Пронских А.А., Демина В.А., Гомзяк В.И., Седуш Н.Г., Чвалун С.Н. Биодеградируемые импланты в ортопедии и травматологии. Наш первый опыт // Политравма. 2016. Т. 4. С. 85–93.

21. Burg K.J., Porter S., Kellam J.F. Biomaterial developments for bone tissue engineering // Biomaterials. 2000. V. 21. № 23. P. 2347–2359.

22. Cancedda R., Dozin B., Giannoni P., Quarto R. Tissue engineering and cell therapy of cartilage and bone // Matrix Biol. 2003. V. 22. № 1. P. 81–91.

23. Yoshikawa H., Myoui A. Bone tissue engineering with porous hydroxyapatite ceramics // J. Artif. Organs. 2005. V. 8. № 3. P. 131–136.

24. Kalita S.J., Bhardwaj A., Bhatt H.A. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering // Mater. Sci. Eng. C. 2007. V. 27. № 3. P. 441–449.

25. Dong Q., Chow L.C., Wang T., Frukhtbeyn S.A., Wang F., Yang M., Mitchell J.W. A new bioactive polylactide-based composite with high mechanical strength // Colloids Surfaces A. 2014. V. 457. P. 256–262.

26. Баженов С.Л., Берлин А.А., Кульков А.А., Ошмян В.Г. Полимерные композиционные материалы. Прочность и технологии. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2010. 347 с.

27. Peer D., Karp J.M., Hong S., Farokhzad O.C., Margalit R., Langer R. Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy // Nat. Nanotechnol. 2007. Macromolecules. 2000. V. 33. № 20. P. 7359-7370.

14. Stridsberg K.M., Ryner M., Albertsson A. Controlled ring-opening polymerization: Polymers with designed macromolecular architecture // Degrad. Aliphatic Polyesters. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. 2002. V. 157. P. 41–65.

15. Kalb B., Pennings A.J. General crystallization behaviour of poly(L-lactic acid) // Polymer (Guildf). 1980. V. 21. № 6. P. 607–612.

16. Malafeev K.V., Moskalyuk O.A., Yudin V.E., Sedush N.G., Chvalun S.N., V.Yu. Elokhovskii, Popova E.N., Ivan'kova E.M. Preparation and properties of fibers from a copolymer of lactic and glycolic acids // Vyisokomolekulyarnyie Soedineniya (A) (High-Molecular Compounds (A)). 2017. V. 59. № 1. P. 1–6. (in Russ.)

17. Sedush N.G., Chvalun S.N. Kinetics and thermodynamics of L-lactide polymerization studied by differential scanning calorimetry // Eur. Polym. J. 2015.V. 62. P. 198–203.

18. Sedush N.G., Strelkov Y.Y., Chvalun S.N. Kinetic investigation of the polymerization of D,L-lactide and glycolide via differential scanning calorimetry // Vyisokomolekulyarnyie Soedineniya (B) (High-Molecular Compounds (B)). 2014. V. 56. P. 39–44. (in Russ.)

19. Middleton J.C., Tipton A.J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices // Biomaterials. 2000. V. 21. № 23. P. 2335–2346.

20. Agadzhanyan V.V., Pronskikh A.A., Demina V.A., Gomzyak V.I., Sedush N.G., Chvalun S.N. Biodegradable implants in orthopedics and traumatology. Our first experience // Politravma (Poly-Injury). 2016. V. 4. P. 85–93. (in Russ.)

21. Burg K.J., Porter S., Kellam J.F. Biomaterial developments for bone tissue engineering // Biomaterials. 2000. V. 21. № 23. P. 2347–2359.

22. Cancedda R., Dozin B., Giannoni P., Quarto R. Tissue engineering and cell therapy of cartilage and bone // Matrix Biol. 2003. V. 22. № 1. P. 81–91.

23. Yoshikawa H., Myoui A. Bone tissue engineering with porous hydroxyapatite ceramics // J. Artif. Organs. 2005. V. 8. № 3. P. 131–136.

24. Kalita S.J., Bhardwaj A., Bhatt H.A. Nanocrystalline calcium phosphate ceramics in biomedical engineering // Mater. Sci. Eng. C. 2007. V. 27. № 3. P. 441–449.

25. Dong Q., Chow L.C., Wang T., Frukhtbeyn S.A., Wang F., Yang M., Mitchel 1 J.W. A new bioactive polylactide-based composite with high mechanical strength // Colloids Surfaces A. 2014. V. 457. P. 256–262.

26. Bazhenov S.L., Berlin A.A., Kulkov A.A. Oshmian V.G. Polymer composite materials. Strength and technology. Dolgoprudnyj: Publ. House "Intellekt", 2010. 347 p. (in Russ.)

27. Peer D., Karp J.M., Hong S., Farokhzad O.C.,

V. 2. № 12. P. 751–760.

28. Balabanyan V., Ul'yanov A., Bojat V., Khomenko A., Sedush N., Chvalun S., Kapanadze G., Hamdy Y., Shvets V. Development and evaluation of a nanoparticulate paclitaxel formulation based on lacticglycolic acids copolymer // Biopharmaceutical Journal. 2013. № 6. P. 28–37.

29. Никольская Е.Д., Жунина О.А., Яббаров Н.Г., Швец В.И., Круглый Б.И., Северин Е.С. Разработка систем направленной доставки противоопухолевых препаратов актиномицинового ряда с рекомбинантным альфа-фетопротеином // Доклады Академии наук. 2017. Т. 473. № 6. С. 739–741.

30. Иванов А.Е., Зубов В.П. «Умные» полимеры как поверхностные модификаторы биоаналитических устройств и биоматериалов: теория и практика // Успехи химии. 2016. Т. 85. № 6. С. 565–584.

31. Wang Z.H., Wang Z.Y., Sun C.S., Wang C.Y., Jiang T.Y., Wang S.L. Trimethylated chitosan-conjugated PLGA nanoparticles for the delivery of drugs to the brain // Biomaterials. 2010. V. 31. № 5. P. 908–915.

32. Tosi G., Constantino L., Ruozi B., Forni F., Vandelli M.A. Polymeric nanoparticles for the drug delivery to the central nervous system // Expert Opin. Drug Deliv. 2008. V. 5. № 2. P. 155–174.

33. Zhang J., Wang L.Q., Wang H., Tu K. Micellization phenomena of amphiphilic block copolymers based on methoxy poly(ethylene glycol) and either crystalline or amorphous poly(caprolactone-b-lactide) // Biomacromolecules. 2006. V. 7. P. 2492–2500.

34. Yang L., Zhao Z., Wei J., El Ghzaoui A., Li S. Micelles formed by self-organization of polylactide/ poly(ethylene glycol) block copolymers in aqueous solutions // J. Colloid & Interface Sci. 2007. V. 314. P. 470–477.

35. Xiao R.Z., Zeng Z.W., Lin Zhou G., Wang J.J., Zhu Li F., Ming Wang A. Recent advances in PEG-PLA block copolymer nanoparticles // Int. J. Nanomedicine. 2010. V. 5. P. 1057–1065.

36. Riley T., Govender T., Stolnik S., Xiong C.D., Garnett M.C., Illum L., Davis S.S. Colloidal stability and drug incorporation aspects of micellar-like PLA-PEG nanoparticles // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 1999. V. 16. P. 147–159.

37. Otsuka H., Nagasaki Y., Kataoka K. PEGylated nanoparticles for biological and pharmaceutical applications // Adv. Drug Deliv. Rev. 2003. V. 55. P. 403–419.

38. Zhao H., Liu Z., Park S., Kim S.H., Kim J.H., Piao L. Preparation and characterization of PEG/PLA multiblock and triblock copolymer // Bull. Korean Chem. Soc. 2012. V. 33. № 5. P. 1638–1642.

39. Perez C., Sanchez A., Putnam D., Ting D., Langer R., Alonso M.J. Poly(lactic acid)-poly(ethylene glycol) nanoparticles as new carriers for the delivery of plasmid DNA // J. Contr. Release. 2001. V. 75. № 1-2. P. 211–224.

Margalit R., Langer R. Nanocarriers as an emerging platform for cancer therapy // Nat. Nanotechnol. 2007. V. 2. № 12. P. 751–760.

28. Balabanyan V., Ul'yanov A., Bojat V., Khomenko A., Sedush N., Chvalun S., Kapanadze G., Hamdy Y., Shvets V. Development and evaluation of a nanoparticulate paclitaxel formulation based on lacticglycolic acids copolymer // Biopharmaceutical Journal. 2013. № 6. P. 28–37. (in Russ.)

29. Nikol'skaya E.D., Zhunina O.A., Yabbarov N.G., Shvets V.I., Kruglyj B.I., Severin E.S. Development of direct delivery systems of antitumor drugs of actinomycin series with recombinant alpha-fetoprotein // Doklady Akademii nauk. 2017. V. 473. № 6. P. 739–741. (in Russ.)

30. Ivanov A.E., Zubov V.P. Smart polymers as surface modifiers for bioanalytical devices and biomaterials: Theory and practice// Uspekhi khimii (Russ. Chem. Rev.). 2016. V. 85. № 6. P. 565–584.

31. Wang Z.H., Wang Z.Y., Sun C.S., Wang C.Y., Jiang T.Y., Wang S.L. Trimethylated chitosan-conjugated PLGA nanoparticles for the delivery of drugs to the brain // Biomaterials. 2010. V. 31. № 5. P. 908–915.

32. Tosi G., Constantino L., Ruozi B., Forni F., Vandelli M.A. Polymeric nanoparticles for the drug delivery to the central nervous system // Expert Opin. Drug Deliv. 2008. V. 5. № 2. P. 155–174.

33. Zhang J., Wang L.Q., Wang H., Tu K. Micellization phenomena of amphiphilic block copolymers based on methoxy poly(ethylene glycol) and either crystalline or amorphous poly(caprolactone-blactide) // Biomacromolecules. 2006. V. 7. P. 2492–2500.

34. Yang L., Zhao Z., Wei J., El Ghzaoui A., Li S. Micelles formed by self-organization of polylactide/ poly(ethylene glycol) block copolymers in aqueous solutions // J. Colloid & Interface Sci. 2007. V. 314. P. 470–477.

35. Xiao R.Z., Zeng Z.W., Lin Zhou G., Wang J.J., Zhu Li F., Ming Wang A. Recent advances in PEG-PLA block copolymer nanoparticles // Int. J. Nanomedicine. 2010. V. 5. P. 1057–1065.

36. Riley T., Govender T., Stolnik S., Xiong C.D., Garnett M.C., Illum L., Davis S.S. Colloidal stability and drug incorporation aspects of micellar-like PLA-PEG nanoparticles // Colloids and Surfaces B: Biointerfaces. 1999. V. 16. P. 147–159.

37. Otsuka H., Nagasaki Y., Kataoka K. PEGylated nanoparticles for biological and pharmaceutical applications // Adv. Drug Deliv. Rev. 2003. V. 55. P. 403–419.

38. Zhao H., Liu Z., Park S., Kim S.H., Kim J.H., Piao L. Preparation and characterization of PEG/PLA multiblock and triblock copolymer // Bull. Korean Chem. Soc. 2012. V. 33. № 5. P. 1638–1642.

39. Perez C., Sanchez A., Putnam D., Ting D., Langer R., Alonso M.J. Poly(lactic acid)-poly(ethylene

40. Posocco P., Fermeglia M., Pricl S. Morphology prediction of block copolymers for drug delivery by mesoscale simulations // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P. 7742–7753.

41. Kelley E.G., Murphy R.P., Seppala J.E., Smart T.P., Hann S.D., Sullivan M.O., Epps T.H. Size evolution of highly amphiphilic macromolecular solution assemblies via a distinct bimodal pathway // Nature Commun. 2014. V. 5. № 3599. P. 1–10.

42. Fujiwara T., Miyamoto M., Kimura Y. Crystallization-induced morphological changes of a poly(L-lactide)/poly(oxyethylene) diblock copolymer from sphere to band via disk: A novel macromolecular self-organization process from core-shell nanoparticles on surface // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 2782–2785.

43. Fujiwara T., Kimura Y. Macromolecular organization of poly(L-lactide)-block-polyoxyethylene into bio-inspired nano-architectures // Macromol. Biosci. 2002. V. 2. P. 11–23.

44. Сытина Е.В., Тенчурин Т.Х., Рудяк С.Г., Сапрыкин В.П., Романова О.А., Орехов А.С., Васильев А.Л., Алексеев А.А., Чвалун С.Н., Пальцев М.А., Пантелеев А.А. Сравнительная оценка биосовместимости полимерных матриксов, полученных путем электроформования, и их использование для создания объемных дермальных эквивалентов // Молекулярная медицина. 2014. № 6. С. 38–47.

45. Lukanina K.I., Shepelev A.D., Budyka A.K. Synthesis of ultrafine fibers from L- and D,L-isomers of polylactide by electrospinning // Fibre Chemistry. 2012. V. 43 (5). P. 332–338.

46. Jain R. The manufacturing techniques of various drug loaded biodegradable poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) devices // Biomaterials. 2000. V. 21. № 23. P. 2475–2490.

47. Родина А.В., Тенчурин Т.Х., Сапрыкин В.П., Шепелев А.Д., Мамагулашвили В.Г., Григорьев Т.Е., Москалева Е.Ю., Чвалун С.Н., Северин С.Е. Пролиферативный и дифференцировочный потенциал мультипотентных мезенхимных стволовых клеток на биосовместимых полимерных матриксах с различными физико-химическими свойствами // Бюлл. экспер. биологии и медицины. 2016. Т. 162. № 10. С. 486–494.

48. Rodina A.V., Tenchurin T.K., Saprykin V.P., Shepelev A.D., Mamagulashvili V.G., Grigor'ev T.E., Lukanina K.I., Orekhov A.S., Moskaleva E.Y., Chvalun S.N. Migration and proliferative activity of mesenchymal stem cells in 3D polylactide scaffolds depends on cell seeding technique and collagen modification // Bull. Exp. Biology and Medicine. 2016. V. 162 (1). P. 120–126.

49. Киселевский М.В., Ситдикова С.М., Тенчурин Т.Х., Хомченко А.Ю. Современные подходы и перспективы создания биоимплантата трахеи // Рос. биотерапевт. журн. 2014. Т. 13. № 3. С. 127–131. glycol) nanoparticles as new carriers for the delivery of plasmid DNA // J. Contr. Release. 2001. V. 75. № 1-2. P. 211–224.

40. Posocco P., Fermeglia M., Pricl S. Morphology prediction of block copolymers for drug delivery by mesoscale simulations // J. Mater. Chem. 2010. V. 20. P.7742–7753.

41. Kelley E.G., Murphy R.P., Seppala J.E., Smart T.P., Hann S.D., Sullivan M.O., Epps T.H. Size evolution of highly amphiphilic macromolecular solution assemblies via a distinct bimodal pathway // Nature Commun. 2014. V. 5. № 3599. P. 1–10.

42. Fujiwara T., Miyamoto M., Kimura Y. Crystallization-induced morphological changes of a poly(L-lactide)/poly(oxyethylene) diblock copolymer from sphere to band via disk: A novel macromolecular self-organization process from core-shell nanoparticles on surface // Macromolecules. 2000. V. 33. P. 2782–2785.

43. Fujiwara T., Kimura Y. Macromolecular organization of poly(L-lactide)-block-polyoxyethylene into bio-inspired nano-architectures // Macromol. Biosci. 2002. V. 2. P. 11–23.

44. Sytina E.V., Tenchurin T.K., Rudyak S.G., Saprykin V.P., Romanova O.A., Orehov A.S., Vasiliev A.L., Alekseev A.A., Chvalun S.N., Paltsev M.A., Panteleyev A.A. Comparative biocompatibility of nonwoven polymer scaffolds obtained by electrospinning and their use for development of 3D dermal equivalents // Molekulyarnaya medicina (Molecular Medicine). 2014. № 6. P. 38–47. (in Russ.)

45. Lukanina K.I., Shepelev A.D., Budyka A.K. Synthesis of ultrafine fibers from L- and D,L-isomers of polylactide by electrospinning // Fibre Chemistry. 2012. V. 43 (5). P. 332–338.

46. Jain R. The manufacturing techniques of various drug loaded biodegradable poly(lactide-co-glycolide) (PLGA) devices // Biomaterials. 2000. V. 21. № 23. P. 2475–2490.

47. Rodina A.V., Tenchurin T.K., Saprykin V.P., Shepelev A.D., Mamagulashvili V.G., Grigor'ev T.E., Moskaleva E.Yu., Chvalun S.N., Severin S.E. Proliferative and differentiation potential of multipotent mesenchymal stem cells on biocompatible polymer matrices with different physicochemical properties // Byulleten' eksperimental'noj biologii i mediciny (Bulletin of Experimental Biology and Medicine). 2016. V. 162. № 10. P. 486–494. (in Russ.)

48. Rodina A.V., Tenchurin T.K., Saprykin V.P., Shepelev A.D., Mamagulashvili V.G., Grigor'ev T.E., Lukanina K.I., Orekhov A.S., Moskaleva E.Y., Chvalun S.N. Migration and proliferative activity of mesenchymal stem cells in 3D polylactide scaffolds depends on cell seeding technique and collagen modification // Bull. Exp. Biology and Medicine. 2016. V. 162 (1). P. 120–126.

49. Kiselevsky M.V., Sitdikova S.M., Tenchurin

50. Киселевский М.В., Чикилева И.О., Власенко Р.Я., Ситдикова С.М., Тенчурин Т.Х., Мамагулашвили В.Г., Шепелев А.Д., Григорьев Т.Е., Чвалун С.Н. Биосовместимость перспективных полимерных матриксов трахеи // Бюлл. экспер. биологии и медицины. 2016. Т. 161. № 4. С. 528–531.

51. Киселевский М.В., Анисимова Н.Ю., Шепелев А.Д., Тенчурин Т.Х., Мамагулашвили В.Г., Крашенинников С.В., Григорьев Т.Е., Лебединская О.В., Чвалун С.Н., Давыдов М.И. Механические свойства биоинженерного протеза трахеи на основе синтетического ультраволокнистого матрикса // Рос. журн. биомеханики. 2016. Т. 20. № 2. С. 116–122. T.K., Khomchenko A.Yu. Contemporary approaches and perspectives to creation of tracheal bioimplants // Rossijskij bioterapevticheskij zhurnal (Russian Biotherapeutics Journal). 2014. V. 13. № 3. P. 127–131. (in Russ.)

50. Kiselevsky M.V., Chikileva I.O., Vlasenko R.Ya., Sitdikova S.M., Tenchurin T.K., Mamagulashvili V.G., Shepelev A.D., Grigoriev T.E., Chvalun S.N. Biocompatibility of experimental polymeric tracheal matrices // Byulleten' eksperimental'noj biologii i mediciny (Bulletin of Experimental Biology and Medicine). 2016. V. 161. № 4. P. 528–531. (in Russ.)

51. Kiselevsky M.V., Anisimova N.Yu., Shepelev A.D., Tenchurin T.K., Mamagulashvili V.G., Krasheninnikov S.V., Grigoriev T.E., Lebedinskaya O.V., Chvalun S.N., Davydov M.I. Mechanical properties of a bioengineering prosthesis of a trachea based on a synthetic ultrafiber matrix // Rossijskij zhurnal biomekhaniki (Russian Journal of Biomechanics). 2016. V. 20. № 2. P. 116–122. (in Russ.)

#### Об авторах:

**Гомзяк Виталий Иванович,** ассистент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); инженер-исследователь лаборатории полимерных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1).

**Демина Варвара Анатольевна,** аспирант Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1).

**Разуваева Екатерина Владимировна,** инженер-исследователь лаборатории полимерных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1).

**Седуш Никита Геннадьевич,** кандидат физико-математических наук, научный сотрудник кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); инженер-исследователь лаборатории полимерных материалов Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1).

**Чвалун Сергей Николаевич,** доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); заместитель руководителя Курчатовского комплекса НБИКС-технологий по научной работе Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1).

#### About authors:

**Vitaliy I. Gomzyak,** Assistant of the Medvedev Chair of Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia); Engineer-Researcher of the Laboratory of Polymeric Materials, National Research Centre «Kurchatov Institute» (1, Kurchatova Sq., Moscow, 123182, Russia).

Varvara A. Demina, Postgraduate Student, National Research Centre «Kurchatov Institute» (1, Kurchatova Sq., Moscow, 123182, Russia).

**Ekaterina V. Razuvaeva**, Engineer-Researcher of the Laboratory of Polymeric Materials, National Research Centre «Kurchatov Institute» (1, Kurchatova Sq., Moscow, 123182, Russia).

**Nikita G. Sedush,** Ph.D. (Physics and Mathematics), Researcher of the Medvedev Chair of Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia); Engineer-Researcher of the Laboratory of Polymeric Materials, National Research Centre «Kurchatov Institute» (1, Kurchatova Sq., Moscow, 123182, Russia).

**Sergey N. Chvalun,** D.Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Medvedev Chair of Chemistry and Technology of High-Molecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia); Deputy Director of Kurchatov Complex of NBICS-Technologies, National Research Centre «Kurchatov Institute» (1, Kurchatova Sq., Moscow, 123182, Russia).

УДК 678.072; 678.01

## МОДИФИКАЦИЯ ЭПОКСИДНЫХ ПОЛИМЕРОВ НАНОДИСПЕРСНЫМ ОКСИДОМ АЛЮМИНИЯ

## А.С. Мостовой<sup>1,@</sup>, А.А. Таганова<sup>1</sup>, К.В. Прокопович<sup>1</sup>, Е.В. Яковлева<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.»,

г. Энгельс, Саратовская область 413100, Россия

<sup>2</sup>Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова,

Саратов 410012, Россия

<sup>®</sup>Автор для переписки, e-mail: Mostovoy19@rambler.ru

Целью данной работы являлось повышение физико-химических и механических свойств эпоксидных композитов с применением в качестве структурирующей добавки нанодисперсного оксида алюминия. В результате проведенных исследований доказана возможность направленного регулирования эксплуатационных свойств эпоксидных композитов за счет использования малых добавок наноразмерного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обеспечивающего создание эпоксидных композитов с высокими эксплуатационными свойствами, удовлетворяющими требованиям большинства отраслей промышленности. Выбрано рациональное содержание Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> как наноструктурирующей добавки в составе эпоксидной композиции (0.05 масс. ч.), обеспечивающее повышение изученного комплекса физико-механических свойств: в 3.3 раза возрастает разрушающее напряжение и на 27% повышается модуль упругости при изгибе, на 43% повышается разрушающее напряжение при сжатии, на 47-50% возрастает разрушающее напряжение и модуль упругости при растяжении, в 3 раза возрастает ударная вязкость, а также на 67% возрастает твердость, при сохранении термостойкости. Установлено, что введение Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub> оказывает влияние на процессы структурообразования эпоксидной композиции при отверждении – увеличивается продолжительность гелеобразования с 45 до 75 мин и продолжительность отверждения с 53 до 100 мин, при этом максимальная температура отверждения не изменяется. Таким образом, разработанные материалы могут быть использованы для герметизации изделий электронной техники, для пропитки и заливки узлов в авиа-, судо- и автомобилестроении.

**Ключевые слова:** эпоксидная смола, модификация, оксид алюминия, физико-химические и механические свойства.

## MODIFICATION OF EPOXY POLYMERS WITH THE USE OF NANOSIZED OF ALUMINIUM OXIDE

## A.S. Mostovoi<sup>1,@</sup>, A.A. Taganova<sup>1</sup>, K.V. Prokopovich<sup>1</sup>, E.V. Yakovleva<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Engels Technological Institute (branch) of the Yuri Gagarin State Technical University of Saratov, Engels, Saratov region 413100, Russia <sup>2</sup>N.I. Vavilov Saratov State Agrarian University, Saratov 410012, Russia <sup>@</sup>Corresponding author e-mail: Mostovoy19@rambler.ru

The aim of this work was to improve the physical, chemical and mechanical properties of epoxy composites with the use of nanosized aluminium oxide. The studies proved the possibility of directional control of the operational properties of epoxy composites by the use of small additions of nanosized aluminium oxide ensuring the creation of epoxy composites with high performance, satisfying the requirements of most industries. The rational content of aluminium oxide as a nanostructuring additive in an epoxy composition was selected (0,05 parts by weight). It ensures an increase in the complex of physico-mechanical properties (the breaking stress increases 3.3-

fold, and the flexural modulus increases by 27%, the breaking stress in compression improves by 43%, the breaking stress and the tensile modulus of elasticity increases by 47–50%, the toughness increases 3-fold, and the hardness increases by 67%), while maintaining heat resistance. The introduction of nanosized aluminium oxide changes the parameters of the epoxy oligomer curing kinetics: the gelation duration increases from 45 to 75 minutes, and the duration of cure, from 53 to 100 minutes, while the maximum curing temperature is practically unchanged. Thus, the developed materials may be used for sealing electronic articles, for impregnating and filling components in aircraft engineering, shipbuilding and, automotive industry.

**Keywords:** epoxy resin, modification, aluminium oxide, physico-chemical and mechanical properties.

#### Введение

Эпоксидные смолы характеризуются высокой адгезией к материалам различной природы, поэтому их широко используют в качестве основного компонента лакокрасочных материалов, клеев, герметиков, полимерных композиционных материалов и т.д. В настоящее время с совершенствованием технологий возрастает потребность промышленности в современных материалах из эпоксидных смол с улучшенными эксплуатационными и технологическими характеристиками. Однако заключается это не столько в разработке новых, сколько в модификации известных материалов.

Регулировать свойства эпоксидных полимеров в широком диапазоне без значительного изменения технологии приготовления составов возможно при использовании в качестве добавок различных модифицирующих веществ. Для модификации эпоксидных смол используются пластификаторы, активные разбавители, мономерные и олигомерные продукты, эластификаторы и наполнители [1–17].

Введение нанодисперсных наполнителей является наиболее эффективным способом направленного регулирования свойств эпоксидных полимеров, позволяющим повысить показатели механической прочности и жесткости, химической стойкости, теплостойкости, диэлектрических свойств. Необходимость использования нанодисперсных наполнителей можно рассматривать в одном из двух аспектов: получения материала с новыми функциональными свойствами, либо для повышения уже имеющихся характеристик [8, 9, 18–20].

В качестве нанонаполнителей широко используют различные виды углеродных нанотрубок, фуллеренов, графенов, астраленов, технических углеродов, а также диоксиды титана и кремния, алмазную шихту, белую сажу и т. д. [1, 5, 8, 10, 18–21].

Целью данной работы являлось повышение физико-химических и механических свойств эпоксидных композитов с применением в качестве структурирующей добавки нанодисперсного оксида алюминия.

#### Экспериментальная часть

Составы разрабатывались на основе эпоксидной диановой смолы марки ЭД-20 (ГОСТ 10587-93). В качестве отвердителя эпоксидного олигомера применялся отвердитель аминного типа – полиэтиленполиамин (ПЭПА) (ТУ 6-02-594-85), способный формировать трехмерную сетчатую структуру в отсутствие нагрева.

Для пластификации эпоксидных композитов в работе использовали трихлорэтилфосфат (ТХЭФ). Выбор ТХЭФ обусловлен наличием в его составе ингибиторов горения – фосфора (10.8%) и хлора (36.9%), которые структурируют эпоксидный полимер при воздействии на него повышенных температур и обеспечивают увеличение выхода карбонизованных структур. Кроме того, образующийся при пиролизе композиций, содержащих ТХЭФ, хлор, попадая в газовую фазу, разбавляет горючие газы, снижая концентрационный предел воспламенения, что в целом снижает горючесть эпоксидного композита [10, 12, 16, 17]. В качестве структурирующей добавки применялся нанодисперсный оксид алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

В работе применяли методы исследования физико-механических свойств согласно ГОСТ.

Методом термогравиметрического анализа изучали изменение массы, скорости изменения массы и величин тепловых эффектов при нагреве образцов с использованием дериватографа системы «Паулик– Паулик–Эрдей» фирмы МОМ марки Q-1500D (ГОСТ 29127-91). Морфологию поверхности образцов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA 3 SBH. Кинетику отверждения эпоксидной композиции определяли по методике, описанной в работе [11]. Удельную поверхность образцов определяли на анализаторе удельной поверхности и пористости Quantachrome Nova 2200 с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота.

#### Результаты и их обсуждение

Фракционный состав порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характеризуется мономодальным распределением частиц и

представлен частицами с размерами от 30 до 90 нм, со средним размером частиц 60-70 нм, что дает основание причислить его к наноматериалам (рис. 1).



Рис. 1. Фракционный состав дисперсного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Значение удельной поверхности частиц  $Al_2O_3$ , определенное на анализаторе удельной поверхности и пористости, составило 31.2 м<sup>2</sup>/г.

Таким образом, анализ структуры и удельной поверхности нанодисперсного Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показал, что он может быть использован в качестве наноструктурирующей добавки для эпоксидных композитов, которая должна обеспечить повышение их эксплуатационных свойств.

В качестве полимерной матрицы использован ранее разработанный состав [10, 12], состоящий из 100 масс. ч. эпоксидной смолы марки ЭД-20, 40 масс. ч. – трихлорэтилфосфата (ТХЭФ) и 15 масс. ч. отвердителя – полиэтиленполиамина (ПЭПА).

ТХЭФ выполняет одновременно функции и пластификатора, и замедлителя горения (антипирена). При этом достигается повышение вдвое (с 17 до 34 МПа) значения разрушающего напряжения при изгибе и устойчивости к действию ударных нагрузок – с 3 до 8 кДж/м<sup>2</sup>, при этом значительно (с 78 до 5%) снижаются потери массы при поджигании на воздухе, а показатель воспламеняемости – кислородный индекс (КИ) возрастает с 19 до 27% об., что обеспечивает переход материала в класс трудновоспламеняемых [10, 12]. Кроме того, доказано [12] наличие химического взаимодействия ТХЭФ с эпоксидным олигомером в процессе отверждения.

Наночастицы  $Al_2O_3$  вводили в эпоксидную композицию в количестве 0.01–0.1 масс. ч. Для повышения равномерности распределения  $Al_2O_3$ , а также активации его поверхности и связующего применяли ультразвуковую обработку композиций.

Ультразвуковое воздействие на жидкие среды настолько эффективно и уникально, что аналогичных результатов невозможно достичь высокоскоростным перемешиванием или низкочастотной вибрацией. Уникальность воздействия обеспечивается возникновением в жидких средах кавитационных парогазовых пузырей, накапливающих энергию при их расширении и взрывающихся при сжатии с созданием ударных волн и кумулятивных струй [13, 22].

Ультразвуковую обработку проводили на приборе УЗДН-2Т, при погружении излучателя непосредственно в колбу с эпоксидной композицией. Воздействие осуществляли на рабочей частоте 22±1.65 кГц, так как нами было установлено, что именно при этой частоте происходит наиболее интенсивная ультразвуковая обработка [10, 12]. При таких частотах, как показал эксперимент, газовые пузырьки имеют большие размеры и при кавитации выделяют больше энергии. В результате такого воздействия происходило снижение вязкости эпоксидной композиции, формирование и схлопывание кавитационных пузырей, объединяющихся и всплывающих на поверхность. Это обеспечивало дегазацию и активацию эпоксидной композиции. Дегазация, происходящая при ультразвуковой обработке материала, приводит к уменьшению воздушных включений, получению более монолитной структуры композита, а также препятствует агрегации частиц тонкодисперсного наполнителя. При таком воздействии наблюдается значительное повышение физико-механических характеристик.

Из результатов, представленных в табл. 1, следует, что наиболее рациональным содержанием  $Al_2O_3$ в качестве наномодифицирующей добавки является 0.05 масс. ч., так как при этом достигаются максимальные значения физико-механических свойств: в 3.3 раза возрастает разрушающее напряжение и на 27% повышается модуль упругости при изгибе, на 43% повышается разрушающее напряжение при сжатии, на 47-50% возрастает разрушающее напряжение и модуль упругости при растяжении, в 3 раза возрастает ударная вязкость, а также на 67% возрастает твердость.

С позиции энергетической концепции, упрочнение эпоксидных композиций при введении  $Al_2O_3$ происходит вследствие увеличения энергии, требующейся на разрушение материала, на величину энергии, затраченной на образование новой поверхности прохождения трещины, возникшей вследствие обтекания трещиной частиц  $Al_2O_3$ , а также на удлинение фронта трещины [3, 10, 13]. Снижение прочности при содержании  $Al_2O_3$ , меньшем или большем оптимального, является результатом неэффективного взаимодействия полимерной матрицы с частицами наполнителя.

При оценке влияния модифицирующей добавки на сетчатые полимеры необходимо учитывать, что процесс отверждения происходит в присутствии развитой поверхности твердого наполнителя, способного влиять на кинетические характеристики реакции полимеризации при отверждении, а также на процессы формирования фазовой структуры материала. Велика также роль адсорбционного взаимодействия

Состав композиции, масс. ч., отвержденной 15 масс. ч. ПЭПА	σ <sub>из</sub> , МПа	Е <sub>из</sub> , МПа	σ <sub>сж</sub> , МПа	σ <sub>p</sub> , МПа	Е <sub>р</sub> , МПа	а <sub>уд</sub> , кДж/м <sup>2</sup>	Н <sub>в</sub> , МПа
100ЭД-20	17	2654	78	26	2040	3	225
100ЭД-20+40ТХЭФ	34	1750	70	36	1610	8	84
100ЭД-20+40ТХЭФ+0.01Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72	1903	80	34	1433	13	115
100 ЭД-20+40ТХЭФ+0.05А1 <sub>2</sub> О <sub>3</sub>	111	2227	100	53	2431	25	140
100ЭД-20+40ТХЭФ+0.1А1,0,	99	2426	108	50	2119	20	165

### Таблица 1. Свойства эпоксидных композитов

**Примечание:** σ<sub>из</sub> – разрушающее напряжение при изгибе; Е<sub>из</sub> – модуль упругости при изгибе; σ<sub>сж</sub> – разрушающее напряжение при растяжении; при сжатии; σ<sub>p</sub> – разрушающее напряжение при растяжении; Е<sub>p</sub> – модуль упругости при растяжении; ε – относительное удлинение при растяжении; а<sub>уд</sub> – ударная вязкость; Н<sub>в</sub> – твердость по Бринеллю; коэффициент вариации по свойствам 3-5%.

компонентов олигомерного состава с твердой поверхностью наполнителя [6, 10, 12, 13].

Изучение кинетики отверждения эпоксидных составов, содержащих Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2), показало, что он оказывает влияние на процессы структурообразования эпоксидного композита. Это проявляется в увеличении продолжительности гелеобразования с 45 до 75 мин и продолжительности отверждения с 53 до 100 мин, при этом максимальная температура отверждения не изменяется (табл. 2).

Методом термогравиметрического анализа было установлено, что введение 0.05 масс. ч. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> не снижает термостойкость эпоксидных композитов и обеспечивает повышение теплостойкости по Вика со 100 до 122 °C (табл. 3).



**Рис. 2.** Кинетика отверждения эпоксидных композиций (масс. ч.): 1 – 100ЭД-20+15ПЭПА; 2 – 100ЭД-20+40ТХЭФ+15ПЭПА; 3 – 100ЭД-20+40ТХЭФ+0.05Аl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+15ПЭПА.

#### Таблица 2. Значения показателей процесса отверждения эпоксидных композиций

Состав композиции, масс.ч., отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	Продолжительность гелеобразования, мин	Продолжительность отверждения, мин	Максимальная температура отверждения, ⁰С
100ЭД-20	24	36	160
100ЭД-20+40ТХЭФ	45	53	105
100ЭД-20+40ТХЭФ+0.05А1 <sub>2</sub> О <sub>3</sub>	75	100	104

Таблица 3. Физико-химические свойства эпоксидных композиций

Состав композиции, масс.ч., отвержденной 15 масс.ч. ПЭПА	Т <sub>н</sub> , °С	Т <sub>к</sub> , °С	Выход карбонизованных структур при Т <sub>к</sub> , % масс.	T <sub>₿</sub> , ⁰C
100ЭД-20	200	390	40 (390 °C)	86
100ЭД-20+40ТХЭФ	180	360	55 (360 °C)	100
100ЭД-20+40ТХЭФ+0.05Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	180	365	50 (365 °C)	122

**Примечание**: Т<sub>и</sub>, Т<sub>к</sub> – начальная и конечная температура основной стадии термолиза; Т<sub>в</sub> – теплостойкость по Вика.

Сравнение разработанных составов с существующими аналогами показало их конкурентоспособность, так как они имеют более высокие физико-механические (разрушающие напряжения при изгибе и растяжении, ударная вязкость и твердость) характеристики (табл. 4).

Габлица 4	<b>I.</b> C	войства	эпоксидных	композитов	с разными	струк	туриру	ющими	добавками
			· · ·					1	

Состав композиций, масс. ч., отвержденных 15 масс. ч. ПЭПА	σ <sub>из</sub> , МПа	а <sub>уд</sub> , кДж/м <sup>2</sup>	$\sigma_{p}, M\Pi a$	Н <sub>в</sub> , МПа	
100ЭД-20+42ТХЭФ+0.05 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	111	25	53	140	
Аналоги					
100ЭД-20+40ТХЭФ+0.1ПТК [10]	55	11	41	105	
70ЭД-20+30ТКФ+0.1МОГ [15]	82	14	-	150	
100ЭД-20+40ТКФ+0.1КП [13]	63	10	-	130	

**Примечание:** ПТК – полититанаты калия; ТКФ – трикрезилфосфат; МОГ – модифицированная оболочка гречихи; КП – кирпичная пыль.

#### Заключение

В результате проведенных исследований показана возможность регулирования эксплуатационных свойств эпоксидных композитов при введении 0.05 масс. ч. наноразмерных частиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обеспечивающих создание эпоксидных композитов с высокими эксплуатационными свойствами, удовлетворяющими требованиям большинства отраслей промышленности.

Установлено, что введение наночастиц Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказывает влияние на процессы структурообразования эпоксидной композиции при отверждении: увеличивается продолжительность гелеобразования с 45 до 75 мин и

#### Список литературы:

1. Radoman T.S., Dzunuzovic J.V., Jeremic K.B., Grgur B.G., Milicevic D.S., Popovic I.G., Dzunuzovic E.S. Improvement of epoxy resin properties by incorporation of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles surface modified with gallic acid esters // Materials and Design. 2014. No 62. P. 158–167.

2. Осипов П.В., Осипчик В.С., Смотрова С.А., Савельев Д.Н. Регулирование свойств наполненных эпоксидных олигомеров // Пластические массы. 2011. № 4. С. 3–5.

3. Золотарева В.В., Кочергин Ю.С. Влияние нанопорошков на механические и адгезионные свойства эпоксидных полимеров // Вестник Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. 2016. № 1 (117). С. 62–67.

4. Мараховский К.М., Осипчик В.С., Водовозов Г.А., Папина С.Н. Модификация эпоксидного связующего с повышенными характеристиками для получения композиционных материалов // Успехи в химии и хим. технологии. 2016. Т. 30. № 10 (179). С. 56–58.

5. Старокадомский Д.Л., Ткаченко А.А., Гаращенко И.И. Изменение свойств композита полиэпоксид-нанокремнезем после модифицирования поверхности наполнителя исходной эпоксидной смолой // Пластические массы. 2015. № 5–6. С. 50–55. время отверждения с 53 до 100 мин, при этом максимальная температура отверждения не изменяется.

Таким образом, разработанные материалы могут быть использованы для герметизации изделий электронной техники, для пропитки и заливки узлов в авиа-, судо- и автомобилестроении, в том числе при создании полимерных композитов конструкционного назначения с повышенными требованиями по пожарной безопасности. Последнее обусловлено тем, что разработанные композиты, обладая повышенными физико-механическими характеристиками, к тому же по показателям воспламеняемости и горючести относятся к классу трудновоспламеняемых.

### **References:**

1. Radoman T.S., Dzunuzovic J.V., Jeremic K.B., Grgur B.G., Milicevic D.S., Popovic I.G., Dzunuzovic E.S. Improvement of epoxy resin properties by incorporation of  $\text{TiO}_2$  nanoparticles surface modified with gallic acid esters // Materials and Design. 2014. No 62. P. 158–167.

2. Osipov P.V., Osipchik V.S., Smotrova S.A., Savel'ev D.N. Controlling the properties of filled epoxy oligomers // Plasticheskie massy (Plastics). 2011. № 4. P. 3–5. (in Russ.).

3. Zolotareva V.V., Kochergin Yu.S. Effect of nanopowders to mechanical and adhesive properties of epoxy polymers // Vestnik Donbasskoj nacional'noj akademii stroitel'stva i arhitektury (Vestnik of the Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture). 2016. № 1 (117). P. 62–67. (in Russ.).

4. Marahovskiy K.M., Osipchik V.S., Vodovozov G.A., Papina S.N. Modification of epoxy resins with enchanced characteristics for producing composite materials // Uspehi v himii i himicheskoy tehnologii (Successes in Chemistry and Chemical Technology). 2016. V. 30. № 10 (179). P. 56–58. (in Russ.).

5. Starokadomskiy D.L., Tkachenko A.A., Garashchenko I.I. Change of composite properties of polyepoxide-nanosilica after surface modification

6. Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Исследование возможности использования технологических отходов химических производств в качестве наполнителей полимерных матриц // Хим. пром. 2013. Т. 90. № 6. С. 295–301.

7. Мостовой А.С. Использование эпоксисиланов при создании эпоксидных композитов с повышенными физико-химическими и механическими свойствами // Перспективные материалы. 2016. № 4. С. 60–66.

8. Mazov I.N., Burmistrov I.N., Ilinykh I.A., Stepashkin A., Kuznetsov D.V., Issi J.-P. Anisotropic thermal conductivity of polypropylene composites filled with carbon fibers and multiwall carbon nanotubes // Polymer Composites. 2015. V. 36. № 11. P. 1951–1957.

9. Muratov D.S., Kuznetsov D.V., Ilinykh I.A., Burmistrov I.N., Mazov I.N. Thermal conductivity of polypropylene composites filled with silane-modified hexagonal BN // Composites Science and Technology. 2015. V. 111. № 6. P. 40–43.

10. Mostovoi A.S., Yakovlev E.A., Burmistrov I.N., Panova L.G. Use of modified nanoparticles of potassium polytitanate and physical methods of modification of epoxy compositions for improving their operational properties // Rus. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. № 1. P. 129–137.

11. Мостовой А.С. Олигооксипропиленгликоль – эффективный пластификатор для эпоксидных полимеров // Вопросы материаловедения. 2015. № 4 (84). С. 117–122.

12. Мостовой А.С., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Разработка огнестойких эпоксидных композиций и исследование их структуры и свойств // Перспективные материалы. 2014. № 1. С. 37–43.

13. Мостовой А.С., Панова Л.Г., Курбатова Е.А. Модификация эпоксидных полимеров кремнийсодержащим наполнителем с целью повышения эксплуатационных свойств // Вопросы материаловедения. 2016. № 2 (86). С. 87–95.

14. Ширшова Е.С., Татаринцева Е.А., Плакунова Е.В., Панова Л.Г. Изучение влияния модификаторов на свойства эпоксидных композиций // Пластические массы. 2006. № 12. С. 34–36.

15. Еремеева Н.М., Никифоров А.В., Свешникова Е.С., Панова Л.Г. Исследование свойств эпоксидных композиций на основе модифицированных целлюлозосодержащих материалов // Молодой ученый. 2015. № 24.1 (104.1). С. 20–23.

16. Кадыкова Ю.А., Улегин С.В. Направленное регулирование свойств эпоксибазальтопластиков // Известия Волгоградского государственного технического университета. 2015. № 7 (164). С. 130–131.

17. Улегин С.В., Кадыкова Ю.А., Артеменко С.Е., Демидова С.А. Наполненные базальтом эпоксидные композиционные материалы // Пластические массы. 2013. № 2. С. 31–33. of filler by initial epoxy resin // Plasticheskie massy (Plastics). 2015. № 5-6. P. 50–55. (in Russ.).

6. Plakunova E.V., Panova L.G. Study the possibility of using technological chemical production waste as fillers of polymer matrices // Himicheskaja promyshlennost' (Chemical Industry). 2013. V. 90.  $N_{\odot}$  6. P. 295–301. (in Russ.).

7. Mostovoi A.S. Using of epoxysilanes for creation of epoxy composites with increased physicochemical and mechanical properties // Perspektivnye materially (Perspective Materials). 2016. № 4. P. 60–66. (in Russ.).

8. Mazov I.N., Burmistrov I.N., Ilinykh I.A., Stepashkin A., Kuznetsov D.V., Issi J.-P. Anisotropic thermal conductivity of polypropylene composites filled with carbon fibers and multiwall carbon nanotubes // Polymer Composites. 2015. V. 36. № 11. P. 1951–1957.

9. Muratov D.S., Kuznetsov D.V., Ilinykh I.A., Burmistrov I.N., Mazov I.N. Thermal conductivity of polypropylene composites filled with silane-modified hexagonal BN // Composites Science and Technology. 2015. V. 111. № 6. P. 40–43.

10. Mostovoi A.S., Yakovlev E.A., Burmistrov I.N., Panova L.G. Use of modified nanoparticles of potassium polytitanate and physical methods of modification of epoxy compositions for improving their operational properties // Rus. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. № 1. P. 129–137.

11. Mostovoi A.S. Oligooxypropylene glycol – effective plasticizer for epoxy polymers // Voprosy materialovedeniya (Topics of Materials Science). 2015.  $N_{2}$  4 (84). P. 117–122. (in Russ.).

12. Mostovoi A. S., Plakunova E. V., Panova L. G. Development of flame retardant epoxy composites and study of their structure and properties // Perspektivnye materially (Perspective Materials). 2014. № 1. P. 37–43. (in Russ.).

13. Mostovoi A.S., Panova L.G., Kurbatova E.A. Modification of epoxy polymers using of siliconcontaining filler with the aim of increasing operational proper // Voprosy materialovedenija (Topics in Materials Science). 2016.  $\mathbb{N}$  2 (86). P. 87–95. (in Russ.).

14. Shirshova E.S., Tatarinceva E.A., Plakunova E.V., Panova L.G. Study of the effect of modifiers on the properties of epoxy compositions // Plasticheskie massy (Plastics). 2006. № 12. P. 34–36. (in Russ.).

15. Eremeeva N.M., Nikiforov A.V., Sveshnikova E.S., Panova L.G. Studying the properties of epoxy compositions based on modified cellulose materials // Molodoj uchenyj (Young Scientist). 2015. № 24.1 (104.1). P. 20–23. (in Russ.).

16. Kadykova Yu.A., Ulegin S.V. Directional control of the properties of epoxybasaltoplastics // Izvestija Volgogradskogo gosudarstvennogo tehnicheskogo universiteta (Bull. of Volgograd State Technical University). 2015. № 7 (164). P. 130–131. (in Russ.). 18. Бадамшина Э.Р., Гафурова М.П., Эстрин Я.И. Модифицирование углеродных нанотрубок и синтез полимерных композитов с их участием // Успехи химии. 2010. Т. 79 (11). С. 1027–1064.

19. Каблов Е.Н., Кондрашов С.В., Юрков Г.Ю. Перспективы использования углеродсодержащих наночастиц в связующих для полимерных композиционных материалов // Рос. нанотехнологии. 2013. Т. 8. № 3–4. С. 24–42.

20. Пыхтин А.А., Симонов-Емельянов И.Д. Технологические свойства нанодисперсий на основе эпоксидного олигомера марки DER-330 и белой сажи марки БС-50 // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 4. С. 63–68.

21. Гавриш В.М., Баранов Г.А., Храброва Е.А., Чайка Т.В., Гавриш О.П. Влияние нанопорошка, полученного из лома твердых сплавов марки ТТК, на эксплуатационные свойства эпоксидного клея // Энергетические установки и технологии. 2016. Т. 2. № 3. С. 64–69.

22. Афанасьева Е.С., Бабкин А.В., Солопченко А.В., Кепман А.В., Эрдни-Горяев Э.М., Кудрин А.М. Механические свойства модифицированных одностенными углеродными нанотрубками эпоксидных связующих для армированных композиционных материалов // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2016. Т. 12. № 5. С. 10–18. 17. Ulegin S.V., Kadykova Yu.A., Artemenko S.E., Demidova S.A. Epoxy composition materials filled with basalt // Plasticheskie massy (Plastics). 2013. № 2. P. 31–33. (in Russ.).

18. Badamshina E.R., Gafurov M.P., Estrin Ya.I. Modification of carbon nanotubes and synthesis of polymeric composites involving the nanotubes // Uspekhi khimii (Russian Chemical Reviews). 2010. V. 79 (11). P. 1027–1064. (in Russ.).

19. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Yu. Prospects of using carbonaceous nanoparticles in binders for polymer composites // Rossiyskie nanotekhnologii (Russian Nanotechnologies). 2013. V. 8. № 3-4. P. 28–46. (in Russ.).

20. Pykhtin A.A., Simonov-Emelyanov I.D. Technological properties of nanodispersions based on DER-330 epoxy resin and BS-50 fumed silica // Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies). 2016. V. 11. № 4. P. 63–68. (in Russ.).

21. Gavrish V.M., Baranov G.A., Khrabrova E.A., Chajka T.V., Gavrish O.P. The effect of the nanopowder, derived from of TTK brand alloy solid, on the epoxy glue performance properties // Energeticheskie ustanovki i tekhnologii (Energy Plants and Technologies). 2016. V. 2. № 3. P. 64–69. (in Russ.).

22. Afanas'eva E.S., Babkin A.V., Solopchenko A.V., Kepman A.V., Erdni-Goryaev E.M., Kudrin A.M. The mechanical properties of epoxy binder modified with single-walled carbon nanotubes for fiber reinforced composites // Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tehnicheskogo universiteta (Bull. of Voronezh State Technical University). 2016. V. 12. № 5. P. 10–18. (in Russ.).

#### Об авторах:

**Мостовой Антон Станиславович,** кандидат технических наук, заведующий лабораторией «Современные методы исследований функциональных материалов и систем», доцент кафедры «Естественные и математические науки», Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» (413100, Россия, Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, 17).

**Таганова Алина Александровна,** студентка 3 курса, Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» (413100, Россия, Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, 17).

**Прокопович Ксения Владиславовна,** студентка 3 курса, Энгельсский технологический институт (филиал) ФГБОУ ВО «Саратовский государственный технический университет имени Гагарина Ю.А.» (413100, Россия, Саратовская область, г. Энгельс, пл. Свободы, 17).

**Яковлева Елена Владимировна**, кандидат химических наук, доцент кафедры «Ботаника, химия и экология» ФГБОУ ВО «Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова» (410012, Россия, Саратов, Театральная площадь, 1).

#### About authors:

**Anton S. Mostovoi,** Ph.D. (Engineering), Head of the Laboratory "Modern Methods of Research of Functional Materials and Systems", Associate Professor of the Chair of Natural and Mathematical Sciences, Engels Technological Institute (branch) of the Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (17, Svobody Sq., Engels, Saratov region, 413100, Russia).

**Alina A. Taganova,** Student, Engels Technological Institute (branch) of the Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (17, Svobody Sq., Engels, Saratov region, 413100, Russia).

*Ksenia V. Prokopovich,* Student, Engels Technological Institute (branch) of the Yuri Gagarin State Technical University of Saratov (17, Svobody Sq., Engels, Saratov region, 413100, Russia).

*Elena V. Yakovleva*, Ph.D. (Chemistry), Associate Professor of the Chair of Botany, Chemistry and Ecology, N.I. Vavilov Saratov State Agrarian University (1, Teatralnaya Sq., Saratov, 410012, Russia).

## СИНТЕЗ И ПЕРЕРАБОТКА ПОЛИМЕРОВ И КОМПОЗИТОВ НА ИХ ОСНОВЕ

УДК 678.011

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ЭМУЛЬГАТОРА НА ДИСПЕРСНОСТЬ И УСТОЙЧИВОСТЬ ИСКУССТВЕННЫХ ЛАТЕКСОВ

## А.Н. Стужук<sup>®</sup>, И.А. Грицкова, П.С. Горбатов, М.М. Павловский, П.С. Завязкин

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия @Автор для переписки, e-mail: aleksandr-stuzhuk@mail.ru

Рассмотрены способы получения искусственных латексов на основе бутадиен-стирольного термопластичного эластомера в присутствии катионных поверхностно-активных веществ, а также их смеси с неионными и кремнийорганическими поверхностно-активными веществами. Полученные результаты сравниваются для распределения частиц по размерам и сделаны выводы об устойчивости полимерной суспензии. Размер частиц полимерных суспензий определяли методом фотонной корреляционной спектроскопии (динамического рассеяния света) с использованием лазерного анализатора частиц. Этот метод позволяет рассматривать свойства полученных полимерных суспензий и непосредственно делать выводы о влиянии природы и концентрации поверхностно-активных веществ на стабильность полученных латексов. Можно предположить, что в этом случае в поверхностных слоях частиц образуются структурно-механический и электростатический барьеры, совместное действие которых позволило получить стабильные полимерные эмульсии. Таким образом, можно сделать вывод, что используемые смеси поверхностно-активных веществ позволяют повысить стабильность искусственных латексов на стадиях эмульгирования и отгонки.

**Ключевые слова:** кремнийорганические ПАВ, искусственный латекс, катионные ПАВ, бутадиенстирольный термоэластопласт.

## INFLUENCE OF EMULATOR'S NATURE ON DISPERSION AND STABILITY OF ARTIFICIAL LATEX

## A.N. Stuzhuk<sup>@</sup>, I.A. Gritskova, P.S. Gorbatov, M.M. Pavlovski, P.S. Zavyazkin

Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia @Corresponding author e-mail: vgomzyak@gmail.com

In this paper, we consider methods for producing artificial latexes based on butadiene-styrene thermoplastic elastomer in the presence of cationic surfactants, as well as their mixtures with nonionic and silicone surfactants. The obtained results are compared for the particle size distribution, and conclusions are drawn about the stability of the polymer suspension. The size of particles of polymer suspensions was determined by the method of photon correlation spectroscopy (dynamic light scattering) using a laser particle analyzer. This method allows us to consider the properties of the resulting polymer suspensions and directly draw conclusions about the effect of nature and the concentration of surface active substances on the stability of the resulting latexes. It can be assumed that in this case, structural- mechanical and electrostatic barriers form in the surface layers of the particles. The combined action of these barriers has made it possible to obtain stable polymer emulsions. Thus, it can be concluded that the used surfactant mixtures make it possible to increase the stability of artificial latexes in the stages of emulsification and distillation.

*Keywords:* silicone surfactants, artificial latex, cationic surfactants, butadiene-styrene thermoplastic elastomer.

#### Введение

Искусственные латексы – дисперсии полимеров, получаемые путем эмульгирования растворов полимеров в органическом растворителе в присутствии ПАВ различной природы, с последующей его заменой водной фазой, отгонкой растворителя и концентрирования до требуемых значений концентрации полимера в латексе. Основная проблема получения искусственных латексов состоит в сохранении устойчивости в процессе эмульгирования и отгонки.

Повысить устойчивость полимерных суспензий можно путем использования смеси ПАВ различной природы, в присутствии которых в межфазном адсорбционном слое частиц формируются два барьера стабилизации: структурно-механический и электростатический [1].

Цель данной работы состояла в получении устойчивых искусственных бутадиен-стирольных латексов с положительным зарядом частиц в присутствии смеси ПАВ различной природы.

#### Экспериментальная часть

В качестве исходного сырья использовали не содержащий геля бутадиен-стирольный термоэластопласт ДСТ-30-01 (содержание полистирольных блоков составляет 30% по массе) производства ВФ ФГУП «НИИСК», являющийся продуктом растворной блок-сополимеризации стирола и бутадиена в присутствии литийорганического инициатора.

Циклогексан, имеющий марку «х.ч.», применяли в качестве растворителя без дополнительной очистки.

В качестве поверхностно-активных веществ использовали катионные ПАВ: Катамин-1 (алкилдиметилбензиламмоний хлорид, где алкил – смесь нормальных алкильных радикалов С10–С18), Азол-129 (алкилдиметилбензиламмоний хлорид, где алкил – углеводородный радикал жирных кислот кокосового масла С8–С18); неионные ПАВ – цетиловый спирт (ЦС), оксиэтилированный цетиловый спирт (ОЦС); кремнийорганические ПАВ: U-851 ( $\alpha$ , $\omega$ -бис[3-метилсилокси]полидиметилметил(10-карбоксидецил)силоксан) и Пента-91, которое имеет следующие характеристики: молекулярная масса 1560 г/моль, d<sub>4</sub><sup>20</sup> = 1.016 г/см<sup>3</sup>, n<sub>D</sub><sup>20</sup> = 1.4462; Все кремнийорганические ПАВ были синтезированы в Институте синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН.

Первой стадией получения латекса является выбор растворителя и получение раствора полимера с динамической вязкостью 5 Па·с при концентрации полимера 10% масс.

Размер частиц полимерных суспензий определяли методом фотонной корреляционной спектроскопии (динамического светорассеяния) с помощью лазерного анализатора частиц Zetasizer NanoZS (Malvern, Великобритания). Рабочий интервал температур составляет 2–120 °C, угол детектирования рассеянного света 173°, в качестве источника света используется гелий-неоновый лазер с длиной волны 633 нм, мощность источника света 5 мВт. Измерения проводили в автоматическом режиме по стандартной методике.

### Результаты и их обсуждение

При использовании катионного ПАВ, Азол-129, в смеси с цетиловым (ЦС) или оксиэтилированным цетиловым (ОЦС) спиртами формирование прочного межфазного адсорбционного слоя происходило в результате диффузии цетилового спирта из углеводородной фазы на границу раздела фаз и адсорбции оксиэтилированного цетилового спирта на эту границу из водной фазы. При этом в межфазном адсорбционном слое формировались электростатический и структурно-механический барьеры устойчивости [2–4].

Общая концентрация ПАВ была равна 9% масс. в расчете на полимер. Только при массовом соотношении Азол-129/ЦС и Азол-129/ОЦС, равном 2:1, удалось получить устойчивую высокодисперсную суспензию. В остальных случаях на стадии отгонки растворителя происходила потеря устойчивости и образование коагулюма.

В табл. 1 и на рис. 1 приведены среднечисловые диаметры частиц и распределение частиц по размерам (РЧР) при использовании Азола-129 и его смеси с цетиловым и оксиэтилированным цетиловым спиртами. Полученные полимерные дисперсии характеризовались меньшим средним размером частиц и РЧР по сравнению с искусственными латексами, стабилизированными только Азолом-129. Средние диаметры частиц, полученных в присутствии ЦС/Азол-129, составили 244 нм, а ОЦС/Азол-129 – 404 нм.

Таблица 1. Сравнительный анализ коллоидно-химических свойств искусственных латексов на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта, стабилизированных Азолом-129 и Азолом-129 в смеси с ЦС или ОЦС

ПАВ	D <sub>ср</sub> , нм	PdI	ζ-Потенциал, мВ	Коагулюм, %
Азол-129*	796	0.452	40.6	< 3
Азол-129/ЦС	244	0.339	39.7	Нет
Азол 129/ОЦС	404	0.343	18.0	Нет

\* размеры частиц очищенной от коагулюма полимерной суспензии



Рис. 1. Среднечисловые распределения частиц искусственного латекса на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта, стабилизированных: а) Азол-129; б) смесью Азол-129/ЦС; в) смесью Азол-129/ОЦС.

Влияние концентрации смеси ПАВ Азол-129/ЦС на свойства получаемых полимерных суспензий изучали при массовом соотношении смеси Азол-129/ЦС, равном 2:1 (табл. 2).

Видно, что, начиная с общей концентрации смеси ПАВ, равной 6% масс. в расчете на полимер (и более), полимерные суспензии устойчивы. Как видно из данных рис. 2, агрегативная устойчивость полимерной суспензии с увеличением концентрации смеси ПАВ возрастает. ζ-Потенциал увеличивается от +2.1 мВ при концентрации смеси, равной 4% масс., до +38.3 мВ при концентрации смеси, равной 9% масс. Средний диаметр частиц уменьшается от 1300 до 250 нм, соответственно.

Таблица 2. Коллоидно-химические свойства искусственных латексов на основе бутадиен-стирольного термоэластопласта, стабилизированных смесью ПАВ Азол-129/ЦС в разных концентрациях

Концентрация Азол-129/ЦС, % масс.	D <sub>ср</sub> , нм	Pdl	ζ-Потенциал, мВ	Коагулюм, %
4	1315	0.768	2.1	5.5
5	668	0.694	4.1	10
6	678	0.417	32.9	Нет
7	631	0.469	21.6	Нет
9	244	0.339	39.7	Нет



Рис. 2. Тенденция зависимости среднего диаметра частиц и дзета-потенциала от концентрации смеси ПАВ Азол-129/ЦС.

На рис. 3 и 4 для наглядности распределения частиц по интенсивности и по числу представлены в виде диаграмм для каждой концентрации смеси ПАВ. Как видно из приведенных диаграмм, с увеличением концентрации ПАВ количество частиц с меньшим диаметром, порядка 225 нм, увеличивается и достигает 100%. Особенно это хорошо видно на РЧР по интенсивности. Размер крупных частиц остается практически неизменным, однако их количество значительно уменьшается (до 1-2% по числу).



Рис. 3. Зависимость распределения частиц искусственного латекса на основе бутадиенстирольного термоэластопласта по интенсивности от концентрации смеси ПАВ Азол-129/ЦС.



**Рис. 4.** Зависимость распределения частиц искусственного латекса на основе бутадиенстирольного термоэластопласта по числу от концентрации смеси ПАВ Азол-129/ЦС.

Можно сделать вывод о том, что уже при общей концентрации смеси ПАВ Азол-129/ЦС 6% масс. в расчете на полимер, можно получить агрегативно устойчивые полимерные суспензии со средним диаметром порядка 630 нм и дзета-потенциалом около +33 мВ. При увеличении концентрации смеси ПАВ до 9% масс. в расчете на полимер средний размер частиц уменьшается более, чем в два раза – до 250 нм при сохранении агрегативной устойчивости полимерной суспензии.

Для получения агрегативно устойчивых искусственных полимерных суспензий использовали также смеси катионных ПАВ с кремнийорганическими ПАВ различного строения, нерастворимые в воде. Интерес к этому типу ПАВ был обусловлен их широким применением при полимеризации виниловых мономеров для получения агрегативно устойчивых полимерных суспензий с узким распределением частиц по размерам [5, 6].

В этих работах было установлено, что формирование межфазного адсорбционного слоя на поверхности частиц в их присутствии принципиально отличается от наблюдаемого в присутствии водорастворимых ПАВ [7, 8].

Это отличие обусловлено несовместимостью кремнийорганических ПАВ с образующимся в процессе синтеза полимером, что приводит к фазовому распаду в объеме полимерно-мономерных частиц практически сразу же с начала полимеризации. Образующийся полимер вытесняет ПАВ на границу раздела фаз, и оно принимает участие в формировании межфазного адсорбционного слоя на поверхности частиц.

Предполагая, что катионные ПАВ создадут электростатический барьер, ориентируясь в межфазный адсорбционный слой из водной фазы, в то время как кремнийорганические ПАВ обеспечат структурно-механическую стабилизацию частиц, ориентируясь на границу раздела из углеводородной фазы, в качестве эмульгаторов были выбраны катионные ПАВ отечественного производства – Азол-129 и Катамин-1 и кремнийорганические – U-851 и Пента-91 [9].

Устойчивые эмульсии раствора ДСТ были получены в присутствии смеси U-851 или Пента-91 с Катамином-1 или Азолом-129.

В табл. 3 приведены данные по агрегативной устойчивости эмульсий растворов полимеров, полученных при разных массовых соотношениях смеси ПАВ и концентрациях.

Таблица 3. Устойчивость эмульсий растворов термоэластопласта ДСТ, полученных в присутствии смеси кремнийорганических ПАВ (ПАВ 1) с катионными ПАВ (ПАВ 2 – Азол-129/Катамин-1)

ПАВ 1	Массовое соотношение ПАВ 1 / ПАВ 2	Концентрация смеси ПАВ в расчете на полимер, масс.ч.	Устойчивость эмульсии
U-851	2:1	10	_
U-851	1:1	10	+
U-851	1:1	8	+
U-851	1:1	6	_
U-851	1:2	6	+
Пента-91	1:1	10	+
Пента-91	1:1	8	+
Пента-91	1:2	6	+

Видно, что при равных массовых соотношениях кремнийорганического ПАВ U-851 и катионного ПАВ и при концентрации ПАВ в интервале 8–10 масс. ч. в расчете на полимер устойчивость полимерной суспензии высокая. При концентрации смеси ПАВ, равной 6% масс. в расчете на полимер, полимерная суспензия неустойчива, но при повышении содержания катионного ПАВ в ее составе устойчивость суспензии возрастает.

Таким образом, смеси ПАВ можно рекомендовать для получения устойчивых искусственных латексов.

### Заключение

Получены устойчивые искусственные бутадиен-стирольные латексы с положительным зарядом частиц. Показано, что целесообразно использовать смеси ПАВ, взятые в массовом соотношении 1:1: Азол-129 и U-851, Азол-129 и Пента-91, Катамин-1 и U-851, Катамин-1 и Пента-91 с общей концентрацией ПАВ в интервале 8–10 массовых частей на 100 массовых частей полимера, для формирования в межфазных адсорбционных слоях полимерных частиц структурно-механического и электростатического барьеров устойчивости.

#### Список литературы:

1. Мэнсон Дж., Сперлинг Л. Полимерные смеси и композиты: пер. с англ. / Под ред. Ю.К. Годовского. М.: Химия, 1979. 440 с.

2. Зимон А.Д. Адгезия жидкости и смачивание. М.: Химия, 1974. 416 с.

3. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ: Учебное пособие. М: Высшая школа, 1981. 335 с.

4. Холмберг К., Йёнссон Ю., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 538 с.

5. Жданов А.А., Грицкова И.А., Чирикова О.В., Щеголихина О.И. Кремнийорганические ПАВ – стабилизаторы частиц полистирольных суспензий // Коллоидный журнал. 1995. Т. 57. № 1. С. 30–33.

6. Семчиков Ю.Д. Высокомолекулярные соединения. Москва–Н. Новгород: Изд-во НГТУ: Издательский центр «Академия», 2003. 368 с.

7. Прокопов Н.И., Грицкова И.А., Марков А.Г., Чалых А.Е., Аль-Хаварин Д. Полистирольные суспензии, полученные в присутствии карбоксилсодержащего поверхностно-активного вещества // Высокомолекулярные соединения. 2005. Т. 47. № 4. С. 1–6.

8. Salages D.L. Surfactants – types and uses. FIRP Booklet 300 A, 2002. 49 p.

9. Коллоидные поверхностно-активные вещества: пер. с англ. / Под ред. А.Б. Таубмана, З.Н. Маркиной М.: Мир, 1966. 320 с.

#### **References:**

1. Manson J., Sperling L. Polimernye smesi i kompozity (Polymer mixtures and composites). Trans. from English // Ed. Yu.K. Godowsky. Moscow: Khimiya Publ., 1979. 440 p. (in Russ.)

2. Zimon A.D. Adgeziya zhidkosti i smachivanie (Fluid adhesion and wetting). Moscow: Khimiya Publ., 1974. 416 p. (in Russ.)

3. Methods of physico-chemical analysis of binders. Moscow: Vysshaya Shkola Publ., 1981. 335 p. (in Russ.)

4. Holmberg K., Jönssson J., Kronberg B., Lindman B. Surface-active substances and polymers in aqueous solutions. Moscow: BINOM Publ. Laboratory of Knowledge, 2013. 538 p.

5. Zhdanov A.A., Gritskova I.A, Shchegohikhina O.I. Silicone surfactant - particle stabilizers of polystyrene suspensions // Kolloidnyi zhurnal (Colloid Journal). 1995. V. 57. № 1. P. 30–33. (in Russ.)

6. Semchikov Yu.D. High-molecular compounds. Moscow–Nizhniy Novgorod: Publishing House NSTU: Publishing Center "Academy", 2003. 368 p. (in Russ.)

7. Prokopov N.I., Gritskova I.A., Markov A.G., Chalykh A.E., Al-Hawarin D. Polystyrene suspensions prepared in the presence of a carboxyl-containing surfactant // Vysokomoleculyarnye soedineniya (High-Molecular Compounds). 2005. V. 47. № 4. P. 1–6. (in Russ.)

8. Salages D.L. Surfactants – types and uses. FIRP Booklet 300 A, 2002. 49 p.

9. Kolloidnye poverkhnostno-aktivnye veshchestva (Colloidal Surfactants): Trans. from English / Ed. A.B. Taubman, Z.N. Markina. Moscow: Mir Publ., 1966. 320 p. (in Russ.).

#### Об авторах:

**Стужук Александр Николаевич,** магистр кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Грицкова Инесса Александровна,** профессор, доктор химических наук, Заслуженный деятель науки РФ, Почетный работник высшего профессионального образования РФ, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Горбатов Павел Сергеевич,** студент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Павловский Михаил Максимович**, студент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Завязкин Павел Сергеевич, магистр кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

#### About authors:

**Aleksandr N. Stuzhuk,** Master of Chemistry and Technology, Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

**Inessa A. Gritskova,** Professor, D.Sc. (Chemistry), Honored Worker of Science of the Russian Federation, Honorary Worker of Higher Professional Education of the Russian Federation, Professor of the Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

**Pavel S. Gorbatov,** Student of the Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

*Mikhail M. Pavlovskiy,* Student of the Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

**Pavel S. Zavyazkin,** Master of Chemistry and Technology, Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

УДК 66.02, 661.715.3

## РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ АЦЕТОН–ХЛОРОФОРМ–*н*-БУТАНОЛ С ПРИМЕНЕНИЕМ ЭКСТРАКТИВНОЙ РЕКТИФИКАЦИИ В СХЕМАХ ИЗ ДВУХОТБОРНЫХ КОЛОНН

## Е.А. Анохина<sup>®</sup>, И.М. Грачева, А.Ю. Акишин, А.В. Тимошенко

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия <sup>®</sup> Автор для переписки, e-mail: anokhina.ea@mail.ru

Рассмотрена экстрактивная ректификация смеси ацетон–хлороформ–н-бутанол с диметилформамидом в схемах из двухотборных колонн. Определены оптимальные по критерию суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн параметры трех схем экстрактивной ректификации данной смеси. Расчеты проводились в проектно-поверочном варианте на 1000 кг/ч исходной смеси с концентрацией ацетона, хлороформа и н-бутанола 71.3, 14.7 и 14.0% масс., соответственно. Концентрацию диметилформамида в потоке экстрактивного агента задавали равной 99.99% масс. Концентрация основного компонента в продуктовых потоках составляла 99.9% масс. для хлороформа и 99.5% масс. для ацетона и н-бутанола. Оптимизируемыми параметрами являлись: число тарелок в колоннах, температура и расход диметилформамида, флегмовые числа, потоки дистиллята и положение тарелок питания в колоннах. Для колонны экстрактивной ректификации дополнительно находили оптимальный уровень ввода экстрактивного агента. Ограничения на оптимизацию – качество продуктов разделения. Оптимизация проводилась в Aspen Plus с применением сочетания методов Sensitivity Analysis и последовательного квадратичного программирования (SQP). Установлено, что наименее энергоемким вариантом разделения является схема П5, в первой колонне которой осуществляется отделение н-бутанола, а азеотропообразующие компоненты (ацетон и хлороформ) затем разделяются в комплексе экстрактивной ректификации. Для двух других схем (П1 и П2), в которых диметилформамид применяется в первой по ходу разделения колонне, энергозатраты существенно выше, чем для схемы П5 – на 69.1% и на 49.3%, соответственно. Полученные данные в дальнейшем будут использованы для синтеза и оптимизации схем экстрактивной ректификации данной смеси, включающих комплексы со связанными тепловыми и материальными потоками, а также для оценки энергетической эффективности применения последних для разделения смеси ацетон–хлороформ–н-бутанол и получения критерия оценки энергетической эффективности использования комплексов со связанными тепловыми и материальными потоками в технологиях экстрактивной ректификации многокомпонентных смесей.

**Ключевые слова:** ректификация, тройные смеси, флегмовое число, минимальный паровой поток, внутреннее энергосбережение при ректификации.

## ACETONE–CHLOROFORM–*n*-BUTANOL MIXTURE SEPARATION BY THE EXTRACTIVE DISTILLATION IN SCHEMES OF TWO-OUTLET COLUMNS

## E.A. Anokhina<sup>a</sup>, I.M. Gracheva, A.Yu. Akishin, A.V. Timoshenko

Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia <sup>®</sup> Corresponding author e-mail: anokhina.ea@mail.ru Extractive distillation of acetone-chloroform-n-butanol mixture with dimethylformamide in two-outlet column schemes is considered. Optimal parameters according to the total energy consumption criterion in the column boilers of the three extractive distillation schemes for this mixture separation are determined. Calculations were carried out in a design-verification version at 1000 kg/hr of the initial mixture with the concentrations of acetone, chloroform and n-butanol 71.3, 14.7 and 14.0% wt., respectively. Dimethylformamide concentration in the entrainer flow was set to 99.99 wt%. The main component concentration in the product stream was 99.9 wt% for chloroform and 99.5 wt%. for acetone and n-butanol. The parameters to be optimized were: the number of plates in the columns, the temperature and flow rate of dimethylformamide, reflux ratios, distillate flow rates and the position of the feed plates in the columns. The optimum location of the entrainer feed plate was found additionally in the extractive distillation column. Separation product concentrations served as the constraints of the optimization. The optimization was carried out in Aspen Plus with the use of a combination of Sensitivity Analysis and sequential quadratic programming (SQP). It is established that scheme P5 has the lowest energy consumption. In the first column of this scheme, n-butanol is separated, and then the azeotrope-forming components (acetone and chloroform) are separated by the extractive distillation subsystem. Energy consumptions for two other schemes (P1 and P2), in which dimethylformamide is used in the first column of the sequence, are significantly higher than for scheme P5 - by 69.1% and by 49.3%, respectively. The data obtained will be used: to synthesize and optimize the extractive distillation schemes including the subsystems with coupled thermal and material flows to separate the acetone-chloroform-n-butanol mixture; to estimate the energy efficiency of those schemes and to obtain the criterion for estimating the energy efficiency of systems with coupled thermal and material flows in the extractive distillation of multicomponent mixtures.

**Keywords:** energy saving, extractive distillation, schemes of two-outlet columns, optimization.

#### Введение

Экстрактивная ректификация (ЭР) применяется для разделения азеотропных смесей и смесей с относительной летучестью компонентов, близкой к единице. Данный метод разделения характеризуется достаточно высокой энергоемкостью, для снижения которой используются различные способы, такие как подбор высокоселективных разделяющих агентов, оптимизация режимов работы аппаратов технологической схемы и выбор оптимальной последовательности выделения компонентов и их фракций. Для бинарной смеси поливариантность схем ЭР определяется типом применяемого экстрактивного агента (ЭА), способом подачи ЭА и исходной смеси в колонну ЭР, а также наличием или отсутствием флегмы в экстрактивной колонне. Для многокомпонентных азеотропных смесей количество вариантов схем ЭР существенно возрастает. Здесь появляется возможность выделения из исходной смеси фракции с меньшим числом компонентов, не содержащей азеотропов. Энергетическая эффективность схем разделения многокомпонентных смесей с применением ЭР зависит от физико-химических свойств конкретной смеси и применяемого ЭА, а также от состава исходного питания.

Еще один способ снижения энергозатрат на ЭР был предложен относительно недавно нами [1] и рядом зарубежных исследователей [2, 3]. Он заключается в осуществлении ЭР в комплексах с частично связанными тепловыми и материальными потоками (ЧСТМП). К настоящему времени разработан метод синтеза схем ЭР, включающих такие комплексы [4, 5], достаточно подробно исследованы закономерности ЭР в комплексах с ЧСТМП для бинарных смесей [6–9], сформулирован критерий для оценки энергетической эффективности их применения [10]. Закономерности ЭР многокомпонентных смесей в колоннах со связанными потоками исследованы мало [11–13]. Данная работа является частью таких исследований.

В работе рассматриваются схемы ректификации смеси растворителей ацетон (Ац)–хлороформ (Хл)–*н*-бутанол (Б), применяемых при производстве термостабилизатора стабилина-9. Данная смесь содержит азеотроп с максимальной температурой кипения (64 °C) в бинарной составляющей ацетон– хлороформ с концентрацией ацетона 22% масс. Для разделения смеси Ац–Хл–Б автором [14] предложено использовать экстрактивную ректификацию с диметилформамидом (ДМФА).

Цель данной работы: выбор оптимальной по критерию суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн схемы экстрактивной ректификации смеси Ац–Хл–Б с ДМФА из множества схем, состоящих из двухотборных колонн. Полученные данные в дальнейшем будут использованы для синтеза и оптимизации схем ЭР данной смеси, включающих комплексы с ЧСТМП, оценки энергетической эффективности применения последних для разделения смеси Ац–Хл–Б, а также для получения критерия оценки энергетической эффективности использования комплексов с ЧСТМП в технологиях ЭР многокомпонентных смесей. Расчетное исследование проводили с применением программного комплекса Aspen Plus.

> Моделирование парожидкостного равновесия в смеси Ац–Хл–Б–ДМФА

Фазовая диаграмма рассматриваемой смеси (рис. 1a) относится к типу 3.1.0-т2 в соответствии



с классификацией Серафимова Л.А. [15]. Чистым компонентам ацетону и хлороформу соответствуют особые точки типа «неустойчивый узел», *н*-бутанолу – «устойчивый узел», отрицательному бинарному азеотропу ацетон–хлороформ – особая точка типа «седло».



Рис. 1. Диаграмма парожидкостного равновесия в системе Ац–Хл–Б (а) и ход α<sub>Аш/Хл</sub>-поверхностей в системе Ац–Хл–Б–ДМФА (б).

В литературе имеются экспериментальные данные о парожидкостном равновесии (ПЖР) для всех шести бинарных составляющих. Ранее [1, 6] при определении оптимальных параметров схем ЭР смеси ацетон-хлороформ с ДМФА с применением программного комплекса PRO-II для описания ПЖР в системе Ац-Хл-ДМФА была использована модель локальных составов NRTL с параметрами автора [16]. Как будет показано ниже, комплекс ЭР смеси Ац-Хл является составной частью одной из схем разделения трехкомпонентной смеси Ац-Хл-Б. Для корректного сопоставления результатов настоящего исследования с результатами работ [1, 6] для описания ПЖР в системе Ац-Хл-Б-ДМФА мы также использовали уравнение NRTL. В базе данных Aspen Plus имеются параметры модели NRTL только для четырех бинарных составляющих: ацетон-хлороформ, ацетон-н-бутанол, ацетон-ДМФА, хлороформ-н-бутанол. Средние относительные ошибки описания экспериментальных данных о ПЖР в указанных смесях по составу паровой фазы ( $\Delta Y^*$ ) и температуре ( $\Delta T^*$ ) представлены в табл. 1.

Для бинарных составляющих ацетон–хлороформ, ацетон–ДМФА и хлороформ–ДМФА нами был произведен расчет ПЖР с параметрами модели NRTL автора [16], а для смеси *н*-бутанол–ДМФА параметры были оценены в Aspen Plus по экспериментальным данным [14]. Средние относительные ошибки описания экспериментальных данных о ПЖР с указанными выше параметрами представлены в табл. 2.

Таблица 1. Средние относительные ошибки описания экспериментальных данных о ПЖР, полученные при использовании модели NRTL с параметрами из базы данных Aspen Plus

Бинарная смесь	$\Delta Y^*$ ,	ΔΤ*,	Источник
	%	%	экспериментальных
			данных
Ацетон-хлороформ	2.132	0.214	[17]
Ацетон- <i>н</i> -бутанол	3.852	0.157	[18]
Ацетон–ДМФА	0.950	0.486	[19]
Хлороформ- <i>н</i> -бутанол	0.614	0.282	[20]

Таблица 2. Средние относительные ошибки описания экспериментальных данных о ПЖР, полученные при использовании модели NRTL с параметрами автора [16] (для пар Ац–Хл, Ац–ДМФА, Хл–ДМФА) и с параметрами, полученными регрессией экспериментальных данных [14] (для смеси Б–ДМФА)

Бинарная смесь	$\Delta Y^*$ ,	$\Delta T^*$ ,	Источник
	%	%	экспериментальных
			данных
Ацетон-хлороформ	2.751	0.366	[17]
Ацетон–ДМФА	0.626	0.148	[19]
Хлороформ–ДМФА	2.978	4.337	[14]
н-Бутанол-ДМФА	1.842	0.259	[14]

Как следует из табл. 1 и 2, средние относительные ошибки описания экспериментальных данных о ПЖР в смесях Ац–Хл и Ац–ДМФА моделью NRTL с
параметрами из базы данных Aspen Plus и с параметрами автора [16] имеют близкие значения. Как отмечалось выше, ранее при исследовании ЭР бинарной смеси ацетон–хлороформ с ДМФА [1, 6] были использованы параметры автора [16]. Для корректного сопоставления результатов данного исследования с результатами работ [1, 6] расчет ПЖР в указанных смесях также будем проводить с параметрами модели NRTL автора [16]. Параметры модели NRTL,

использованные при выполнении всех дальнейших расчетов, приведены в табл. 3. Для систем Ац–Б и Хл–Б – это параметры из базы данных Aspen Plus, для бинарных составляющих Ац–Хл, Ац–ДМФА, Хл–ДМФА – параметры автора [16], а для смеси Б–ДМФА – параметры, полученные регрессией экспериментальных данных [14]. Средние относительные погрешности по составу паровой фазы и температуре во всех случаях не превышают 5%.

Таблица 3. Параметры уравнения NRTL, использованные для моделирования ПЖР в системе Ац–Хл–Б–ДМФА при проведении оптимизации схем

Компонент I	Ац	Ац	Ац	Хл	Хл	Б
Компонент Ј	Хл	Б	ДМФА	Б	ДМФА	ДМФА
A <sub>ij</sub>	0.0	-8.8875	0.0	-4.4258	0.0	0.0
A <sub>ji</sub>	0.0	10.2979	0.0	0.9208	0.0	0.0
B <sub>ij</sub>	-194.17	3077.281	55.743	1899.05	-172.37	-87.935
B <sub>ji</sub>	-10.01	-3326.5381	20.7	-410.5898	-148.63	-81.5194
С	0.3	0.3	1.696	0.3	0.3	0.4838

На рис. 16 представлены полученные нами изомногообразия летучести ацетона по отношению к хлороформу в присутствии ДМФА, из вида которых следует, что ДМФА увеличивает летучесть ацетона по отношению к хлороформу, следовательно, ацетон будет выделяться в дистилляте экстрактивной колонны.

### Схемы разделения смеси ацетон–хлороформ–*н*-бутанол с ДМФА, состоящие из двухотборных колонн

Множество схем ЭР, состоящих из двухотборных колонн, было обозначено в [4, 5] как П. Для смесей с фазовым портретом 3.1.0-т2 с прямой ориентацией дистилляционных линий существуют три работоспособные схемы ЭР, состоящие из двухотборных колонн [21], – это схемы П1, П2 и П5 (рис. 2). В схеме П1 экстрактивный агент применяется в первой по ходу разделения колонне, в дистилляте которой выделяется ацетон, а в кубе - трехкомпонентная смесь хлороформ-бутанол-ДМФА. Регенерация экстрактивного агента осуществляется в третьей колонне. В схеме П2 экстрактивный агент также используется в первой колонне, во второй колонне происходит регенерация ДМФА, а в третьей колонне – разделение хлороформа и н-бутанола. В схеме П5 в первой колонне осуществляется отделение н-бутанола от азеотропной фракции ацетон-хлороформ, которая затем подвергается разделению в двухколонном комплексе ЭР. Отметим, что схемы на рис. 2, являются принципиальными: чтобы не перегружать рисунок, теплообменники, насосы и другое вспомогательное оборудование на них не показаны.



**Рис. 2.** Схемы экстрактивной ректификации смеси Ац–Хл–Б с применением ДМФА: а) схема П1; б) схема П2; в) схема П5; 1–3 – ректификационные колонны.

### Определение оптимальных параметров схем экстрактивной ректификации смеси ацетон-хлороформ-*н*-бутанол

В качестве критерия оптимизации каждой из схем использовали суммарные энергетические затраты в кипятильниках колонн ( $Q_{\Sigma K \mu m}$ ). Все расчеты проводили в проектно-поверочном варианте на 1000 кг/ч исходной смеси (F) с концентрацией ацетона, хлороформа и *н*-бутанола 71.3, 14.7 и 14.0% масс., соответственно. Концентрация ДМФА в потоке экстрактивного агента была равна 99.99% масс. Концентрация основного компонента в продуктовых потоках составляла 99.9% масс. для хлороформа и 99.5% масс. для ацетона и *н*-бутанола.

Оптимизируемыми параметрами являлись: число тарелок в колоннах ( $N_{ofut}$ ), температура ( $T_{3A}$ ) и расход ЭА, флегмовые числа (R), потоки дистиллята (D) и положение тарелок питания ( $N_F$ ) в колоннах. Для колонны экстрактивной ректификации дополнительно находили оптимальный уровень ввода экстрактивного агента ( $N_{3A}$ ). Ограничения на оптимизацию – качество продуктов разделения.

Поскольку часть параметров является целочисленными (число тарелок в колоннах, тарелки питания), а часть – непрерывными (расход и температура ЭА, флегмовые числа, потоки дистиллята), то поиск оптимума сводится к решению задачи смешанного дискретно-непрерывного нелинейного программирования и может осуществляться методами сканирования [22, 23], внешней аппроксимации [24], ветвей и границ [25], с применением двухуровневых алгоритмов, сочетающих методы поиска оптимума целочисленных и непрерывных переменных, например, метод отжига с одним из методов непрерывной оптимизации [26].

Применение алгоритмов [24, 25] сопряжено с разработкой специальных методик перехода от целочисленных переменных к непрерывным, кроме того, метод внешней аппроксимации требует корректного определения границ допустимой области варьирования переменных, так как в противном случае он не гарантирует нахождение глобального экстремума [24]. Метод сканирования области изменения переменных с заданным шагом обеспечивает нахождение глобального экстремума с точностью, определяемой величиной шага [27]. Главный недостаток этого метода связан с большим количеством вычислений. Для того, чтобы сократить время расчета, в ряде работ [28-30] метод сканирования используется в комбинации с методом последовательного квадратичного программирования (SQP) [31], который является одним из эффективных современных методов нелинейного программирования для поиска оптимальных значений непрерывных переменных и имеется в программном пакете Aspen Plus. При этом сканирование значений целочисленных переменных авторы [28–30] реализовали в Aspen Plus, используя встроенный инструмент «Sensitivity Analysis». Необходимо отметить, что авторы [28] осуществляли поиск оптимальных параметров только для колонны ЭР при фиксированной температуре ЭА. Мы применили алгоритм [28] для определения оптимальных параметров схем, состоящих из трех двухотборных колонн, а для сокращения количества вычислений сделали несколько допущений.

Первое допущение заключалось в том, что выбор числа тарелок в колоннах каждой из трех схем осуществляли при фиксированных температуре (60 °C) и расходе (3000 кг/ч) ЭА, используя графики Джиллиленда. Указанная величина расхода ДМФА была выбрана на основе анализа изомногообразий α<sub>ди/Хπ</sub> в присутствии ЭА (рис. 1б), а также исходя из проведенных ранее исследований процесса ЭР смеси ацетонхлороформ с ДМФА, в том числе экспериментальных [1, 6, 14], в результате которых было установлено, что получение Ац и Хл с концентрацией свыше 99% масс. возможно при соотношении F:ЭА = 1:(2.5÷4) масс. Для построения графиков Джиллиленда была применена встроенная в Aspen Plus программа NQ Curves Analysis, которая для каждого заданного N<sub>общ</sub> осуществляет поиск оптимальных по критерию минимума энергозатрат в кипятильниках колонн (Q\_\_\_\_) тарелок питания в двухсекционных колоннах, а в колонне ЭР – оптимальных тарелок подачи исходной смеси и экстрактивного агента, и по значениям Q<sub>кип</sub> при оптимальных для заданного N<sub>обш</sub> тарелках питания генерирует графики Джиллиленда. На рис. 3-5 представлены полученные с помощью этой программы зависимости энергетических затрат в кипятильниках колонн от числа тарелок в них. Отметим, что первая колонна в схемах П1 и П2 одинаковая, поэтому на рис. 4 указанные зависимости для схемы П2 приведены только для двух колонн.

Число тарелок в колоннах было выбрано в результате анализа зависимостей Q<sub>кип.</sub> от N<sub>общ.</sub>. Критерий выбора – увеличение энергетических затрат в кипятильнике при сокращении эффективности колонны на каждые 2 тарелки ( $\Delta Q_{_{RMT}}$ ). Рассмотрим в качестве примера выбор числа тарелок в колонне ЭР (колонна 1) схемы П1. Как видно из рис. За, в интервале от 30 до 22 теоретических тарелок (т.т.) ∆Q<sub>кип</sub> не превышает 3%. При дальнейшем уменьшении числа тарелок с 22 до 20 увеличение Q<sub>кип.</sub> становится более заметным и составляет 10.9%. Поэтому при проведении всех последующих расчетов мы приняли эффективность колонны ЭР в схеме П1 равной 22 т.т. Число тарелок в колоннах 2 и 3 схемы П1 и в колоннах схем П2 и П5 было выбрано в результате аналогичного анализа зависимостей Q<sub>кип.</sub> от N<sub>обт.</sub>, представленных на рис. 36,в и 4, 5, и составило в

колоннах 2 и 3 схемы П1 30 и 44 т.т., соответственно; в колоннах 2 и 3 схемы П2 – 44 и 20 т.т., соответственно; в колоннах 1, 2 и 3 схемы П5 – 20, 22 и 30 т.т., соответственно. Отметим, что эффективность экстрактивной колонны во всех трех схемах одинакова.



**Рис. 3.** Зависимость энергетических затрат в кипятильниках колонн схемы П1 от числа тарелок: а) колонна 1; б) колонна 2; в) колонна 3.



**Рис. 4.** Зависимость энергетических затрат в кипятильниках колонн схемы П2 от числа тарелок: а) колонна 2; б) колонна 3.



**Рис. 5.** Зависимость энергетических затрат в кипятильниках колонн схемы П5 от числа тарелок: а) колонна 1; б) колонна 2; в) колонна 3.

Второе допущение при поиске оптимальных параметров схем состояло в том, что выбор температуры ЭА производили только на основе исследования зависимостей от этого показателя энергозатрат в кубе (Q<sub>кип</sub>) и тепловой нагрузки конденсатора (Q<sub>конд</sub>) колонны ЭР при выбранном в ней (см. выше) числе тарелок и фиксированном расходе ДМФА 3000 кг/ч. Энергозатраты на регенерацию ЭА и количество тепла, которое можно получить за счет охлаждения ДМФА, отбираемого в кубе колонны регенерации, до температуры его подачи в колонну ЭР, при этом не учитывали. Для каждого значения температуры ДМФА были найдены оптимальные тарелки подачи в экстрактивную колонну ЭА и исходной смеси. Для колонны ЭР схем П1 и П2 оптимальные значения этих показателей при всех рассмотренных температурах ДМФА – 5 и 10 т.т., для колонны ЭР схемы П5 – 6 и 11 т.т. Зависимости  $Q_{\text{кип.}}$  и  $|Q_{\text{конд.}}|$  от  $T_{\text{ЭА}}$  представлены на рис. 6.

Видно, что в исследованном интервале изменения температуры ЭА энергопотребление в кипятильнике колонны ЭР мало зависит от этого параметра: при повышении  $T_{_{3A}}$  с 40 до 60 °C снижение  $Q_{_{KHI}}$  на каждые 10 °C составляет примерно 3%, при дальнейшем повышении  $T_{_{3A}}$  значение данного показателя становится менее 2%. При этом величина тепловой нагрузки конденсатора более чувствительна к изменению температуры ДМФА: при повышении  $T_{_{3A}}$  с 40



Рис. 6. Зависимость энергозатрат в кипятильнике Q<sub>кип.</sub> (1) и тепловой нагрузки конденсатора |Q<sub>конд.</sub>| (2) колонны ЭР от температуры ДМФА: а) в схемах П1 и П2; б) в схеме П5.

до 60 °С рост Q<sub>конд.</sub> на каждые 10 °С в экстрактивной колонне схем П1 и П2 составляет порядка 3.4–4.5%, а в экстрактивной колонне схемы П5 – 4.3–5.6 %. При дальнейшем повышении  $T_{\Im A}$  Q<sub>конд.</sub> возрастает еще более существенно – на 7–8% в экстрактивной колонне всех схем. Поэтому при проведении дальнейших расчетов мы приняли температуру подачи ДМФА в колонну ЭР всех рассматриваемых схем равной 60 °С.

Далее были определены границы интервала варьирования расхода ЭА, которые необходимо задать при поиске его оптимального значения для схемы в целом методом SQP. С этой целью для колонны ЭР каждой из трех схем при выбранном числе тарелок в ней и температуре подачи ДМФА, равной 60 °С, для нескольких наборов N<sub>ЭА</sub>/N<sub>F</sub> был найден оптимальный по критерию минимума Q<sub>кип.</sub> в данной колонне и минимальный расход ЭА (минимальным мы называем расход ЭА, при котором еще возможно получение продуктов заданного качества). Значение

минимального расхода ДМФА в колонне ЭР использовали в качестве нижней границы интервала его варьирования при поиске оптимального расхода ЭА для схемы в целом. Верхней границей данного интервала являлась величина, несколько большая значения оптимального расхода ДМФА для отдельно взятой колонны ЭР. Минимальный расход ДМФА для колонны ЭР определяли, используя Sensitivity Analysis, a оптимальный расход, – используя метод SQP. Результаты расчетов приведены в табл. 4 и 5. Поскольку колонна ЭР в схемах П1 и П2 одинаковая, то представленные в табл. 4 данные относятся к обеим схемам. Видно, что значения минимального и оптимального расхода ДМФА зависят от положения тарелок подачи питания и ЭА в экстрактивную колонну. Следовательно, при поиске оптимального расхода ДМФА для схемы в целом для каждого набора N<sub>Эл</sub>/N<sub>г</sub> необходимо задавать свой интервал его изменения.

	Расход Д	МФА, кг/ч	Q <sub>кип.</sub> , кВт		
$\mathrm{N_{3A}/N_{F}}$	минимальный	оптимальный	при минимальном расходе	при оптимальном расходе	
3/7	2665	2745	510.9	498.2	
3/8	2652	2732	498.5	486.3	
3/9	2696	2778	500.5	486.5	
4/7	2168	2299	366.2	353.3	
4/8	2160	2301	353.2	334.7	
4/9	2219	2368	354.3	333.9	
5/7	2278	2450	380.9	360.4	
5/8	2228	2417	360.8	335.7	
5/9	2269	2471	356.4	329.2	
5/10	2370	2590	365.9	332.8	
5/11	2527	2778	377.8	343.4	

Таблица 4. Определение оптимального и минимального расхода ДМФА в колонне ЭР схем П1 и П2

Наименьшая величина минимального расхода ДМФА в экстрактивной колонне схем П1 и П2 составляет 2160 кг/ч, а наибольшая величина оптимального расхода – 2778 кг/ч. Для колонны ЭР схемы П5 эти показатели равны 1886 и 2514 кг/ч, соответственно.

На следующем этапе при нескольких значениях расхода ЭА из интервала «наименьшая величина

	Расход ДМ	МФА, кг/ч	Q <sub>кип.</sub>	Q <sub>кип.</sub> , кВт		
$\mathrm{N}_{\mathrm{BA}}/\mathrm{N}_{\mathrm{F}}$	минимальный	оптимальный	при минимальном расходе	при оптимальном расходе		
3/7	2320	2390	465.6	455.1		
3/8	2306	2376	454.3	443.0		
3/9	2345	2414	444.8	442.4		
4/7	1899	2022	339.6	324.2		
4/8	1886	2003	326.0	310.6		
4/9	1934	2058	324.9	308.7		
5/8	1942	2100	330.4	312.0		
5/9	1973	2142	331.0	304.5		
5/10	2058	2244	331.1	306.6		
6/9	2065	2253	342.2	317.9		
6/10	2136	2352	341.7	315.8		

Таблица 5. Определение оптимального и минимального расхода ДМФА в колонне ЭР схемы П5

минимального расхода - наибольшая величина оптимального расхода» было определено оптимальное положение тарелок питания в колоннах, расположенных после колонны ЭР: в схеме П1 – это колонны 2 и 3, в схеме П2 – колонна 2, в схеме П5 – колонна 3. Расчет был произведен при помощи Sensitivity Analysis (для варьирования тарелок питания) и метода SQP (для определения оптимальных значений R и D для каждой закрепленной тарелки питания). Установлено, что в исследованных интервалах изменения расхода ДМФА оптимальное положение тарелок питания в указанных выше колоннах не изменяется. Минимум энергозатрат в кипятильниках колонн 2 и 3 схемы П1 достигается при подаче питания на 10 и 13 т.т., соответственно, в колонне 2 схемы П2 – на 13 т.т., в колоние 3 схемы П5 – на 7 т.т. В дальнейшем при поиске оптимального расхода ДМФА для схем в целом эти тарелки были зафиксированы, что позволило сократить количество расчетов. Очевидно, что оптимальное положение тарелок питания в колонне 3 схемы П2 и в колонне 1 схемы П5 не зависит от расхода ЭА. Оптимальные тарелки питания в данных колоннах были определены нами на этапе выбора числа тарелок в них. В колонне 3 схемы П2 при выбранном в ней  $N_{o \text{бщ.}} = 20$  т.т. минимум энергозатрат в кипятильнике (18.4 кВт) достигается при подаче питания на 14 т.т., а в колонне 1 схемы П5 (N<sub>общ</sub> = 20 т.т.) – при подаче питания на 16 т.т. (Q<sub>кип</sub>=158.8 кВт).

Таким образом, получены хорошие начальные приближения по величине расхода ДМФА и положению тарелок подачи питания и ЭА в колонну ЭР для проведения строгой оптимизации схем при ранее сделанных допущениях. Строгая оптимизация предполагает наличие математической формулировки задачи оптимизации, которая включает целевую функцию и ограничения на оптимизацию, а также применение алгоритмов, обеспечивающих нахождение оптимума. В данной работе в качестве целевой функции ( $\Phi$ ) использованы суммарные энергозатраты в кипятильниках колонн  $Q_{\Sigma_{varn}}$ .

Математически задача формулируется следующим образом:

$$\begin{split} & \underline{\mathcal{D}}_{\Pi 9} \text{ схемы } \Pi 1: \\ & \min \Phi = Q_{\text{кип.1}} + Q_{\text{кип.2}} + Q_{\text{кип.3}}; \\ & \text{ограничения на оптимизацию:} \\ & x_{\text{Au}}^{D1} = 99.5\% \text{ масс.; } (x_{\text{Au}}/x_{\text{Xn}})^{W1} = 0.00095; \\ & x_{\text{Xn}}^{D2} = 99.9\% \text{ масс.; } (x_{\text{Xn}}/x_{\text{D}})^{W2} = 0.00463; \\ & x_{\text{K}}^{D3} = 99.5\% \text{ масс.; } (x_{\text{Xn}}/x_{\text{B}})^{W2} = 99.99\% \text{ масс.} \\ & \underline{\mathcal{D}}_{19} \text{ схемы } \Pi 2: \\ & \min \Phi = Q_{\text{кип.1}} + Q_{\text{кип.2}}; \\ & \text{ограничения на оптимизацию:} \\ & x_{\text{Au}}^{D1} = 99.5\% \text{ масс.; } (x_{\text{Au}}/x_{\text{Xn}})^{W1} = 0.00095; \\ & (x_{\text{ДмфA}}/x_{\text{F}})^{D2} = 0.00038; \\ & x_{\text{дмфA}}^{W2} = 99.99\% \text{ масс.} \\ & \underline{\mathcal{D}}_{19} \text{ схемы } \Pi 5: \\ & \min \Phi = Q_{\text{кип.2}} + Q_{\text{кип.3}}; \\ & \text{ограничения на оптимизацию:} \\ & x_{\text{Au}}^{D2} = 99.5\% \text{ масс.; } (x_{\text{Au}}/x_{\text{Xn}})^{W2} = 0.00095; \\ & x_{\text{Au}}^{D2} = 99.5\% \text{ масс.; } (x_{\text{Au}}/x_{\text{Su}})^{W2} = 0.00095; \\ & x_{\text{Au}}^{D2} = 99.5\% \text{ масс.; } (x_{\text{Au}}/x_{\text{Su}})^{W2} = 0.00095; \\ & x_{\text{Au}}^{D2} = 99.5\% \text{ масс.; } (x_{\text{Au}}/x_{\text{Su}})^{W2} = 0.00095; \\ & x_{\text{Au}}^{D2} = 99.5\% \text{ масс.; } (x_{\text{Au}}/x_{\text{Su}})^{W2} = 0.00095; \\ & x_{\text{Au}}^{D3} = 99.9\% \text{ масс.; } (x_{\text{Au}}/x_{\text{Su}})^{W2} = 0.00095; \\ & x_{\text{Au}}^{D3} = 99.9\% \text{ масс.; } (x_{\text{Au}}/x_{\text{Su}})^{W2} = 0.00095; \\ & x_{\text{Au}}^{D3} = 99.9\% \text{ масс.; } (x_{\text{Au}}/x_{\text{Su}})^{W2} = 0.00095; \\ & x_{\text{Au}}^{D3} = 99.9\% \text{ масс.; } (x_{\text{Au}}/x_{\text{Su}})^{W2} = 0.00095; \\ & x_{\text{Au}}^{D3} = 99.9\% \text{ масс.; } (x_{\text{Au}}/x_{\text{Su}})^{W2} = 0.00095; \\ & x_{\text{Au}}^{D3} = 99.9\% \text{ масс.; } (x_{\text{Au}}/x_{\text{Su}})^{W2} = 0.00095; \\ & x_{\text{Au}}^{D3} = 99.9\% \text{ масс.; } (x_{\text{Au}}/x_{\text{Su}})^{W3} = 99.99\% \text{ масс.} \\ & x_{\text{Au}}^{D3} = 99.9\% \text{ масс.; } (x_{\text{Au}}/x_{\text{Su}})^{W3} = 99.99\% \text{ macc.} \\ & x_{\text{Au}}^{D3} = 99.9\% \text{ macc.; } (x_{\text{Au}}/x_{\text{Su}})^{W3} = 99.99\% \text{ macc.} \\ & x_{\text{Au}}^{W3} = 99.99\% \text{ macc.} \\ & x_{\text{Au}}^{W3}$$

Критерий оптимизации был задан в Aspen Plus посредством Model Analysis/Optimization tool, a ограничения – с помощью Model Analysis/Constraint tool.

Для всех схем был определен расход ДМФА, положение тарелок подачи питания и ЭА в колонну ЭР, а также флегмовые числа ( $R_i$ ) и потоки дистиллята ( $D_i$ ) в колоннах, при которых достигается минимум критерия оптимизации, с применением алгоритма, представленного ниже:

- 1) Задаем N<sub>ЭА</sub> в колонне ЭР.
- 2) Задаем  $N_F^{SA}$  в колонне ЭР.

3) Методом SQP определяем оптимальные значения непрерывных переменных (расхода ДМФА, R<sub>i</sub> и D<sub>i</sub> в колоннах; для схемы П1 R<sub>i</sub> и D<sub>i</sub> находили для всех трех колонн, для схемы  $\Pi 2 - для колонн 1 и 2$ , для схемы  $\Pi 5 - для колонн 2 и 3$ ). Возвращаемся на п. 2. Задаем новое значение  $N_{F}$ , выполняем п.п. 2, 3 до тех пор, пока не достигнем минимума  $Q_{\Sigma k \mu n}$ .

Результаты расчетов представлены в табл. 6-8 (оптимальные значения выделены).

NI /NI	Расход	Колонна 1	а 1 Колонна 2		2	Колонна 3		0	
$\ln_{\Im A}/\ln_F$	ДМФА, кг/ч	Q <sub>кип.</sub> , кВт	R	Q <sub>кип.</sub> , кВт	R	Q <sub>кип.</sub> , кВт	R	$Q_{\Sigma K \mu \Pi}$ , KDT	
3/7	2675	504.2	2.38	166.1	15.12	635.4	27.00	1305.7	
3/8	2662	492.2	2.27	165.4	15.03	632.5	26.87	1290.1	
3/9	2706	492.6	2.24	168.0	15.28	642.2	27.30	1302.8	
4/7	2188	355.0	1.21	137.1	12.41	528.1	22.28	1020.2	
4/8	2180	342.3	1.09	136.7	12.35	526.3	22.20	1005.3	
4/9	2239	342.3	1.06	140.2	12.70	539.4	22.77	1021.9	
5/7	2313	367.2	1.30	144.6	13.20	556.1	23.50	1067.8	
5/8	2249	346.5	1.09	140.7	12.82	541.8	22.88	1029.0	
5/9	2289	341.8	1.02	143.1	13.06	550.7	23.27	1035.6	

### Таблица 6. Результаты оптимизации схемы П1

Таблица 7. Результаты оптимизации колонн 1 и 2 схемы П2

$N_{_{\mathrm{SA}}}/N_{_{\mathrm{F}}}$	Расход ДМФА,	Колонна	ı 1	Колоні	на 2	O vDr	
	кг/ч	Q <sub>кип.</sub> , кВт	R	Q <sub>кип.</sub> , кВт	R	$Q_{\Sigma K \mu \Pi}, K D I$	
3/7	2683	502.3	2.36	637.5	16.76	1139.8	
3/8	2674	489.5	2.23	635.6	16.70	1125.1	
3/9	2714	490.5	2.22	644.4	16.94	1134.9	
4/7	2196	353.3	1.19	530.6	13.84	883.9	
4/8	2186	341.0	1.07	528.5	13.77	869.5	
4/9	2247	340.5	1.03	541.9	14.15	882.4	
5/7	2303	369.0	1.30	554.6	14.50	923.6	
5/8	2259	344.2	1.07	544.7	14.25	888.9	
5/9	2303	338.4	0.98	554.4	14.52	892.8	
5/10	2409	343.0	0.96	577.9	15.18	920.9	

#### Таблица 8. Результаты оптимизации колонн 2 и 3 схемы П5

N <sub>3A</sub> /N <sub>F</sub>	Расход ДМФА,	Колонн	ra 2	Колонн	a 3	$Q_{\Sigma \kappa \mu \pi}, \kappa B т$
	кг/ч	Q <sub>кип.</sub> , кВт	R	Q <sub>кип.</sub> , кВт	R	
3/7	2365	455.7	2.13	148.3	13.33	604.0
3/8	2350	443.4	2.02	147.4	13.22	590.8
3/9	2390	442.9	1.99	149.8	13.44	592.7
4/7	1963	325.3	1.10	124.8	11.10	450.1
4/8	1950	311.7	0.97	124.1	11.07	435.8
4/9	1944	312.1	0.98	125.0	11.16	437.1
5/8	2020	313.7	0.95	128.2	11.50	441.9
5/9	2057	306.3	0.85	130.4	11.76	436.7
5/10	2152	308.6	0.82	135.9	12.32	444.5

#### Результаты и их обсуждение

Оптимальные конструктивные и рабочие параметры схем представлены в табл. 9.

Видно, что число тарелок в экстрактивной колонне всех трех схем одинаковое. Оптимальное положение тарелок подачи питания и ДМФА в колонну ЭР во всех трех схемах также совпадает. Оптимальные значения расхода ДМФА в схемах отличаются незначительно. При этом оптимальный расход ЭА для каждой схемы в целом при заданном наборе  $N_{3A}/N_F$ ниже его оптимального значения, полученного для отдельно взятой колонны ЭР, и близок к минимальному расходу. Флегмовые числа и энергозатраты в кипятильнике экстрактивной колонны для всех трех Таблица 9. Оптимальные конструктивные и рабочие параметры схем экстрактивной ректификации смеси ацетон–хлороформ–*н*-бутанол с ДМФА при T<sub>лмфа</sub> = 60 °C

Схема	Колонна	N <sub>общ.</sub>	$N_{_{\mathrm{JA}}}/N_{_{\mathrm{F}}}$	R	Расход ДМФА, кг/ч	Q <sub>кип.</sub> , кВт	$Q_{\Sigma_{KHII.}}, \kappa Bt$	
	1 22 4/8 1.09			342.3				
Π1	2	30	—/10	12.35	2180	136.7	1005.3	
	3	44	—/13	22.20		526.3	l	
	1	22	4/8	1.07		341.0	887.9	
П2	2	44	-/13	13.77	2186	528.5		
	3	20	—/14	0.58		18.4		
П5	1	20	-/16	0.39		158.8		
	2	22	4/8	0.97	1950	311.7	594.6	
	3	30	_ /7	11.07		124.1		

Отметим, что полученные в данной работе оптимальные параметры двухколонного комплекса ЭР схемы П5 (удельный расход ДМФА,  $N_{_{9A}}$  и  $N_{_F}$ ) практически совпадают с данными, опубликованными ранее [6]. Незначительные отличия обусловлены тем, что при проведении настоящего исследования была задана более высокая концентрация ДМФА в потоке ЭА, нежели в [6] (99.99% масс., а не 99.9% масс.), а также тем, что число тарелок в колоннах в работе [6] не подбирали, а задавали в соответствии с данными автора [14].

#### Выводы

Таким образом, определены оптимальные по критерию суммарных энергетических затрат в кипятильниках колонн параметры трех схем ЭР из двухотборных колонн для разделения смеси аце-

### Список литературы:

1. Тимошенко А.В., Анохина Е.А., Тимофеев В.С. Способ разделения смеси ацетон–хлороформ азеотропного состава экстрактивной ректификацией: пат. 2207896 Российская Федерация. № 2002107039; заявл. 21.03.2002; опубл.10.07.2003, Бюл. № 19. 4 с.

тон-хлороформ-*н*-бутанол с применением ДМФА. Выявлен наименее энергоемкий вариант разделения – схема с предварительным отделением *н*-бутанола от азеотропообразующих компонентов (ацетона и хлороформа). Полученные данные в дальнейшем будут использованы для синтеза и оптимизации схем ЭР данной смеси, включающих комплексы с ЧСТМП, а также для оценки энергетической эффективности применения последних для разделения смеси ацетон-хлороформ-*н*-бутанол и получения критерия оценки энергетической эффективности использования комплексов со связанными тепловыми и материальными потоками в технологиях ЭР многокомпонентных смесей.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований в рамках научного проекта № 17-03-00347.

### **References:**

1. Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Timofeev V.S. A way for separation of the acetone–chloroform azeotropic composition mixture by extractive distillation: Patent 2207896 Russian Federation. № 2002107039; appl. 21.03.2002; publ.10.07.2003. (in Russ.).

2. Lei Z.G., Zhou R.Q., Duan Z.T. Process improvement on separating C4 by extractive distillation // Chem. Eng. J. 2002. V. 85. P. 379–386.

3. Hernández S. Analysis of energy-efficient complex distillation options to purify bioethanol // Chem. Eng. Technol. 2008. V.31. № 4. P. 597–603.

4. Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Ivanova L.V. Extractive distillation systems involving complex columns with partially coupled heat and material flows // Theor. Found. Chem. Eng. 2005. V. 39. № 5. P. 463–470.

5. Timoshenko A.V., Morgunov A.V., Anokhina E.A. Flowsheet synthesis for the extractive distillation of azeotropic mixtures in systems consisting of columns with partially coupled heat and material flows // Theor. Found. Chem. Eng. 2007. V. 41. № 6. P. 845–850.

6. Анохина Е.А., Долматов Б.Б., Тимошенко А.В. Энергетическая эффективность экстрактивной ректификации смеси ацетон–хлороформ в сложной колонне с боковой секцией // Хим. технология. 2008. № 8. С. 402–407.

7. Анохина Е.А., Панкова И.А., Тимошенко А.В. Исследование эффективности применения сложных колонн с боковой укрепляющей секцией для экстрактивной ректификации смеси ацетон–метанол различного исходного состава // Хим. пром. сегодня. 2009. № 3. С. 44–49.

8. Анохина Е.А., Рудаков Д. Г. Тимошенко А.В. Энергетическая эффективность экстрактивной ректификации смеси изобутиловый спирт – изобутилацетат в зависимости от состава питания // Хим. технология. 2010. № 9. С. 549–556.

9. Анохина Е.А., Шлейникова Е.Л., Тимошенко А.В. Энергоэффективность комплексов с частично связанными тепловыми и материальными потоками в экстрактивной ректификации смеси метилацетат– хлороформ в зависимости от применяемого экстрактивного агента // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 2. С. 18–25.

10. Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Criterion of the energy effectiveness of extractive distillation in the partially thermally coupled columns // Chem. Eng. Res. Des. 2015. V. 99. P. 165–175.

11. Ivanova L.V., Prokhorenkova N.M., Surkova E.A., Morgunov A.V., Timoshenko A.V., Timofeev V.S. Energy-saving technologies of autoextractive distillation of an acetone – chloroform – n-butanol – dimethylformamide mixture // Theor. Found. Chem. Eng. 2006. V. 40.  $N_{0}$  6. P. 580–586.

12. Анохина Е.А., Тимошенко А.В., Ребровская А.Е. Энергосберегающие схемы экстрактивной ректификации смеси бензол–циклогексан–толуол с N-метилпирролидоном. Часть 2. Схемы, включающие комплексы с частично связанными тепловыми и материальными потоками // Хим. пром. сегодня. 2015. № 3. С. 46–57.

2. Lei Z.G., Zhou R.Q., Duan Z.T. Process improvement on separating C4 by extractive distillation // Chem. Eng. J. 2002. V.85. P. 379–386.

3. Hernández S. Analysis of energy-efficient complex distillation options to purify bioethanol // Chem. Eng. Technol. 2008. V. 31. № 4. P. 597–603.

4. Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Ivanova L.V. Extractive distillation systems involving complex columns with partially coupled heat and material flows // Theor. Found. Chem. Eng. 2005. V. 39. № 5. P. 463–470.

5. Timoshenko A.V., Morgunov A.V., Anokhina E.A. Flowsheet synthesis for the extractive distillation of azeotropic mixtures in systems consisting of columns with partially coupled heat and material flows // Theor. Found. Chem. Eng. 2007. V. 41. N 6. P. 845–850.

6. Anokhina E.A., Dolmatov B.B., Timoshenko A.V. The energy efficiency of the extractive distillation acetone–chloroform mixture in a complex column with a side section // Khimicheskaya technologiya (Chemical Engineering). 2008. V. 9. № 8. P. 402–407. (in Russ.).

7. Anokhina E.A., Pankova I.A., Timoshenko A.V. Study on effectiveness of complex columns with side section for extractive distillation of acetone–methanol mixtures with different composition // Khimicheskaya promyshlennost' segodnya (Chemical Industry Today). 2009. №. 3. P. 44–49. (in Russ.).

8. Anokhina E.A., Rudakov D.G., Timoshenko A.V. Energy efficiency of the extractive distillation of the isobutyl alcohol–isobutyl acetate mixture depending on the feed composition// Khimicheskaya technologiya (Chemical Engineering). 2010. V. 11. № 9. P. 549–556. (in Russ.).

9. Anokhina E.A., Shleynikova E.L., Timoshenko A.V. Energy efficiency of complexes with partially coupled thermally and material flows for extractive distillation of methyl acetate – chloroform mixture depending on entrainer // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2013. V. 8. N 2. P. 18–25. (in Russ.).

10. Anokhina E.A., Timoshenko A.V. Criterion of the energy effectiveness of extractive distillation in the partially thermally coupled columns // Chem. Eng. Res. Des. 2015. V. 99. P. 165–175.

11. Ivanova L.V., Prokhorenkova N.M., Surkova E.A., Morgunov A.V., Timoshenko A.V., Timofeev V.S. Energy-saving technologies of autoextractive distillation of an acetone – chloroform – n-butanol – dimethylformamide mixture // Theor. Found. Chem. Eng. 2006. V. 40. N 6. P. 580–586.

12. Anokhina E.A., Timoshenko A.V., Rebrovskaya A.E. Energy-saving schemes of benzene– cyclohexane–toluene mixture extractive distillation with N-methylpyrrolidone. Part 2. Schemes including systems with partially coupled thermal and material flows // Khimicheskaya promyshlennost' segodnya (Chemical Industry Today). 2015. № 3. P. 46–57. (in Russ.). 13. Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Morgunov A.V., Rudakov D.G. Application of the partially thermally coupled distillation flowsheets for the extractive distillation of ternary azeotropic mixtures // Chem. Eng. Res. Des. 2015. V. 104. P. 139–155.

14. Пирог Л.А. Оценка эффективности агентов при разделении неидеальных смесей экстрактивной ректификацией: дисс. ... канд. техн. наук. М.: МИТ-XT, 1987. 204 с.

15. Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of heterogeneous equilibrium diagrams of multicomponent mixtures // Rus. J. Phys. Chem. 2002. V. 76. № 8. P. 1211–1224.

16. Бенюнес Х. Закономерности разделения азеотропных смесей в присутствии селективных разделяющих агентов: дисс. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2002. 185 с.

17. Segura H., Mejia A., Reich R., Wisniak J., Loras S. Isobaric vapor–liquid equilibria and densities for the binary systems oxolane + ethyl 1,1-dimethylethyl ether, oxolane + 2-propanol and propan-2-one + trichloromethane // Phys. Chem. Liq. 2003. V. 41.  $N_{2}$  3. P. 283–301.

18. Michalski H., Michalowski S., Serwinski M., Strumillo C. Vapor–liquid equilibria for system acetone – n-butanol // Zesz. Nauk. Politechn. Lodzk., Chem. 1961. № 36. P. 73–84.

19. Мишенева И.Н., Смирнова В.В., Сараев Б.А., Павлов С.Ю. Равновесие жидкость–пар в системах кетоны–диметилформамид // Пром. синт. каучука. 1980. № 11. С. 2–3.

20. Subba Rao V.B., Venkata Rao C. Isopiestic binary vapor–liquid equilibria system chloroform (1)–*n*-butanol (2) // Chem. Eng. Sci. 1962. V.17. №7. P. 574–576.

21. Ivanova L.V., Timoshenko A.V., Timofeev V.S. Synthesis of flowsheets for extractive distillation of azeotropic mixtures // Theor. Found. Chem. Eng. 2005. V. 3. № 1. P. 16–23.

22. Arifin S., Chein I.-L. Design and control of an isopropyl alcohol dehydration process via extractive distillation using dimethtyl sulfoxide as an entrainer // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 3. P. 790–803.

23. Wang S.-J., Huang H.-P., Yu Ch.-Ch. Plantwide design of transesterification reactive disstillation to cogenerate ethyl acetate and n-butanol // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 750–760.

24. Emhamed A.M., Czuczai B., Rev E., Lelkes Z. Analysis of extractive distillation with mathematical programming // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 9983–9995.

25. Kossack S., Kraemer K., Gani R., Marquardt W. A systematic synthesis framework for extractive distillation processes // Chem. Eng. Res. Des. 2008. V. 86. P. 781–792.

13. Timoshenko A.V., Anokhina E.A., Morgunov A.V., Rudakov D.G. Application of the partially thermally coupled distillation flowsheets for the extractive distillation of ternary azeotropic mixtures // Chem. Eng. Res. Des. 2015. V. 104. P. 139–155.

14. Pirog L.A. Evaluation of the entrainer effectiveness in the separation of non-ideal mixtures by extractive distillation: diss. ... Ph.D. (Engineering). Moscow, 1987. 204 p. (in Russ.).

15. Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of heterogeneous equilibrium diagrams of multicomponent mixtures // Rus. J. Phys. Chem. 2002. V. 76. № 8. P. 1211–1224.

16. Benyounes H. Regularities of azeotropic mixtures separation in the presence of selective entrainers: diss. ...Ph.D. (Engineering). Moscow, 2002. 185 p. (in Russ.).

17. Segura H., Mejia A., Reich R., Wisniak J., Loras S. Isobaric vapor–liquid equilibria and densities for the binary systems oxolane + ethyl 1,1-dimethylethyl ether, oxolane + 2-propanol and propan-2-one + trichloromethane // Phys. Chem. Liq. 2003. V. 41. No 3. P. 283–301.

18. Michalski H., Michalowski S., Serwinski M., Strumillo C. Vapor–liquid equilibria for system acetone – n-butanol // Zesz. Nauk. Politechn. Lodzk., Chem. 1961. № 36. P. 73–84.

19. Misheneva I.N., Smirnova V.V., Saraev B.A., Pavlov S.Yu. Vapor–liquid equilibrium in ketone– dimethylformamide systems // Promyshlennost' sinteticheskogo kauchuka (Synthetic Rubber Industry). 1980. № 11. P. 2–3. (in Russ.).

20. Subba Rao V.B., Venkata Rao C. Isopiestic binary vapor–liquid equilibria system chloroform (1)–*n*-butanol (2) // Chem. Eng. Sci. 1962. V.17. №7. P. 574–576.

21. Ivanova L.V., Timoshenko A.V., Timofeev V.S. Synthesis of flowsheets for extractive distillation of azeotropic mixtures // Theor. Found. Chem. Eng. 2005. V. 3. № 1. P. 16–23.

22. Arifin S., Chein I.-L. Design and control of an isopropyl alcohol dehydration process via extractive distillation using dimethtyl sulfoxide as an entrainer // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. № 3. P. 790–803.

23. Wang S.-J., Huang H.-P., Yu Ch.-Ch. Plantwide design of transesterification reactive disstillation to cogenerate ethyl acetate and n-butanol // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 750–760.

24. Emhamed A.M., Czuczai B., Rev E., Lelkes Z. Analysis of extractive distillation with mathematical programming // Ind. Eng. Chem. Res. 2008. V. 47. P. 9983–9995.

25. Kossack S., Kraemer K., Gani R., Marquardt W. A systematic synthesis framework for extractive distillation processes // Chem. Eng. Res. Des. 2008. V. 86. P. 781–792.

26. Garcia-Herreros P., Gomez J.M., Gil I.D., Rodrigues G. Optimization of the design and operation of an extractive distillation system for the production of fuel grade ethanol using glycerol as entrainer // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 3977–3985.

27. Кафаров В.В., Ветохин В.Н., Бояринов А.И. Программирование и вычислительные методы в химии и химической технологии. М.: Наука, 1972. 488 с.

28. De Figueirêdo M.F., Guedes B.P., de Araújo J.M.M., Vasconcelos L.G.S., Romildo Pereira Brito R.P. Optimal design of extractive distillation columns – A systematic procedure using a process simulator // Chem. Eng. Res. Des. 2011. V. 89. P. 341–346.

29. Kiss A.A., Suszwalak D. J.-P.C. Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns // Sep. Purif. Tech. 2012. V. 86. P. 70–78.

30. Kiss A.A., Ignat R.M. Innovative single step bioethanol dehydration in an extractive dividing-wall column // Sep. Purif. Tech. 2012. V. 98. P. 290–297.

31. Островский Г.М., Волин Ю.М., Зиятдинов Н.Н. Методы оптимизации химико-технологических процессов: учебное пособие. М.: КДУ, 2008. 424 с.

26. Garcia-Herreros P., Gomez J.M., Gil I.D., Rodrigues G. Optimization of the design and operation of an extractive distillation system for the production of fuel grade ethanol using glycerol as entrainer // Ind. Eng. Chem. Res. 2011. V. 50. P. 3977–3985.

27. Kafarov V.V., Vetokhin V.N., Boyarinov A.I. Programming and computational methods in chemistry and chemical technology. Moscow: Nauka Publ., 1972. 488 p. (in Russ.).

28. De Figueirêdo M.F., Guedes B.P., de Araújo J.M.M., Vasconcelos L.G.S., Romildo Pereira Brito R.P. Optimal design of extractive distillation columns – A systematic procedure using a process simulator // Chem. Eng. Res. Des. 2011. V. 89. P. 341–346.

29. Kiss A.A., Suszwalak D. J.-P.C. Enhanced bioethanol dehydration by extractive and azeotropic distillation in dividing-wall columns // Sep. Purif. Tech. 2012. V. 86. P. 70–78.

30. Kiss A.A., Ignat R.M. Innovative single step bioethanol dehydration in an extractive dividing-wall column // Sep. Purif. Tech. 2012. V. 98. P. 290–297.

31. Ostrovskij G.M., Volin Yu.M., Ziyatdinov N.N. Methods of optimization of chemical-technological processes. Moscow: KDU Publ., 2008. 424 p. (in Russ.).

### Об авторах:

**Анохина Елена Анатольевна,** кандидат технических наук, доцент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Грачева Ирина Михайловна,** студент кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Акишин Александр Юрьевич,** аспирант кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Тимошенко Андрей Всеволодович,** доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

#### About authors:

**Elena A. Anokhina,** Ph.D. (Engineering), Associate Professor, Chair of Chemistry and Technology of General Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

Irina M. Gracheva, Student, Chair of Chemistry and Technology of General Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

**Alexander Yu. Akishin,** Postgraduate Student, Chair of Chemistry and Technology of General Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

**Andrey V. Timoshenko,** Dr.Sc. (Engineering), Professor, Chair of Chemistry and Technology of General Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

УДК 543.062:543.422.7

# ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАРГАНЦА(II) МЕТОДОМ СПЕКТРОСКОПИИ ДИФФУЗНОГО ОТРАЖЕНИЯ

# Я.И. Симакина<sup>1,@</sup>, И.И. Кузьмин<sup>1</sup>, Ю.И. Фабелинский<sup>1</sup>, Т.Х. Чыонг<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва 119991, Россия <sup>2</sup>Московский технологический иниверситет (Инститит тонких химически

<sup>2</sup>Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия <sup>@</sup>Автор для переписки, e-mail: yana.igorevna@list.ru

В статье представлены первые результаты апробации макета светодиодного минифотометра, предназначенного для быстрого и чувствительного определения элементов в форме окрашенных комплексов с аналитическими реагентами в лаборатории и во внелабораторных условиях, например, для анализа природной воды на месте отбора проб. Новый прибор состоит из двух фотометрических устройств, объединенных общей системой управления, регистрации и представления результатов. Одно из устройств обеспечивает измерение коэффициента пропускания, другое – измерение коэффициента диффузного отражения. Сигнал регистрируется в видимой области излучения. Метрологические параметры прибора определены на примере двух систем: цветных комплексов марганца(II) с органическими аналитическими реагентами 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН) и 2-(2-хинолиназо)-5-диэтиламинофенолом (ХАДАФ), известная реакция и новая, соответственно, а также по собственной окраске. Проведено сравнение спектров, полученных на минифотометре и серийных спектрофотометрах. Результаты проиллюстрированы на примере анализа образцов чая. Разработан компьютерный алгоритм обработки резильтатов измерений, учитывающий различия интенсивностей изличения светодиодов в разных спектральных интервалах. Показана возможность определения ионов металлов на уровне ≤1 мкг/см<sup>3</sup>.

**Ключевые слова:** определение марганца(II), комплексные соединения, органические аналитические реагенты, анализ чая, светодиодный минифотометр, спектроскопия диффузного отражения.

## MANGANESE(II) DETERMINATION BY DIFFUSE REFLECTANCE SPECTROSCOPY

# Ya.I. Simakina<sup>1,@</sup>, I.I. Kuzmin<sup>1</sup>, Yu.I. Fabelinsky<sup>1</sup>, T.Kh. Chyong<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia <sup>2</sup> Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia <sup>®</sup>Corresponding author e-mail: yana.igorevna@list.ru

Results of testing a prototype light-emitting diod miniphotometer for rapid and sensitive elements determination both in laboratory and in field conditions are presented. The new photometer consists of two devices providing measurements of absorbance and diffuse reflectance, having a

joint system of data management, registration and presentation of the results. The measurements of absorbance were registered in the visible spectrum. The explored reaction of Mn(II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol and the new reaction with 2-(2-quinolinazo)-5-diethylaminophenol were used to verify the device's metrological parameters. Spectra obtained by means of the proposed photometer were compared to those for commercial photometers. A computer algorithm considering the difference in light-emitting intensity between diods was developed. The possibility of determination down to 1 mkg/ml metal ions in liquid samples was shown.

*Keywords:* determination of manganese(II), complex compounds, organic analytical reagents, analysis of tea, light-emitting diode miniphotometer, diffuse reflectance spectroscopy.

#### Введение

В настоящее время имеется значительное количество лабораторных аналитических приборов, обладающих хорошими аналитическими характеристиками: многоэлементностью, чувствительностью, широким диапазоном определяемых концентраций, селективностью и высокими метрологическими параметрами. Однако такие приборы требуют, как правило, специально подготовленных помещений, специально подготовленных помещений, специально подготовленных а высоких эксплуатационных расходов.

Поэтому широкое распространение получили внелабораторные методы, которые позволяют проводить анализ на месте отбора пробы. Важное место среди этих методов принадлежит спектрофотометрии видимого диапазона, поскольку накоплен большой опыт использования цветных реакций для определения различных соединений. Для высокочувствительного определения широко используется метод спектроскопии диффузного отражения, причем и в РФ [1–4], и за рубежом [5–7].

Прогресс в технологии электронной промышленности обеспечил создание малогабаритных, но обладающих большой вычислительной мощностью и памятью, устройств; светодиодов с интенсивным излучением в различных интервалах видимого диапазона; высокочувствительных приемников излучения. Используя эти компоненты, мы разработали минифотометр, состоящий из двух фотометрических устройств: одно для измерения коэффициента пропускания раствора, помещенного в кювету, другое для измерения коэффициента диффузного отражения окрашенного комплекса, сконцентрированного на твердой фазе. Оба устройства объединены общей системой управления, регистрации и представления результатов.

Цель работы – сравнить результаты исследования комплексообразования ионов марганца(II) с реагентами ПАН и ХАДАФ, полученных с использованием нового комбинированного светодиодного минифотометра и на серийном оборудовании – спектрофотометрах Shimadzu UV-1800 и Specord UV-VIS, и, показать практическое применение разработанных вариантов методики на примере анализа образцов чая.

#### Экспериментальная часть

Реактивы и материалы. В качестве органических реагентов (ОР) использовали 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, ПАН (ТУ 6-09-1075-64, «Баум-Люкс») и 2-(2-хинолиназо)-5-диэтиламинофенол (ХАДАФ), синтезированный в ГЕОХИ РАН. Структурные формулы ОР приведены на рис. 1. Готовили 0.1% раствор ХАДАФ и 10<sup>-3</sup> М раствор ПАН в изопропиловом спирте, ИПС (ИПС «Extra» СТО 57285790-010-2016).



Рис. 1. Органические аналитические реагенты ХАДАФ (а) и ПАН (б).

Прочие реагенты – это кислота соляная («о.с.ч. 20-4», ГОСТ 14261–77), кислота азотная («о.с.ч. 18-4», ГОСТ 11125–84), кислота серная («х.ч.», ГОСТ 4204–77); хлороформ («х.ч.», стабилизированный, ТУ 2631–001–29483781–04); аммиак водный («о.с.ч. 23-5», ГОСТ 24147-80), калий марганцевокислый («ч.д.а.», ГОСТ 20490-75), марганец сернокислый 4-х водный («ч.д.а.», «Баум-Люкс»).

В качестве твердой фазы брали пористые поликапроамидные мембраны (ЗАО НТЦ «Владипор», г. Владимир), из которых вырезали квадраты размером 20×20 мм, средняя масса мембраны 0.0214±0.0009 г, и хроматографическую бумагу Whatman (20×20 мм).

Приготовление модельного раствора. Раствор, содержащий ионы марганца(II) (1 г/дм<sup>3</sup> или 5×10<sup>-3</sup> М), готовили растворением соли MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O в бидистиллированной воде. Содержание марганца(II) в растворе измеряли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Для этого отбирали аликвоту раствора 5 см<sup>3</sup>, помещали в колбу объемом 25 см<sup>3</sup>, доводили до метки 1%-ным раствором азотной кислоты и проводили анализ по стандартной методике.

Пробоподготовка листового чая. Объект: листовой чай улун «1725 Тегуаньинь» (Китай). Общая зольность – 6.1%, гигроскопическая влажность – 4.4%.

Пробоподготовка 1 (зола). Навеску образца массой 5 г помещали в фарфоровый тигель, добавляли 3 см<sup>3</sup> серной кислоты (конц.), нагревали на электрической плитке до прекращения выделения паров кислоты, затем помещали тигель в муфельную печь и выдерживали при температуре 500° С в течение 8 ч. Полученную золу растворяли в бидистиллированной воде с добавлением азотной кислоты при нагревании, переносили в колбу объемом 50 см<sup>3</sup>, доводили до метки, тщательно перемешивали. Определение проводили по методике персульфатного окисления.

Пробоподготовка 2 (водная вытяжка). Навеску 15 г образца заливали горячей водой (~95° С), настаивали в течение двух часов, отфильтровывали, переносили в колбу объемом 50 см<sup>3</sup>, доводили до метки бидистиллированной водой.

Получение комплекса марганца(II) с ПАН проводили в двух вариантах – в спиртосодержащем растворе и с экстракционным концентрированием.

Для образования комплекса в модельном растворе по реакции ионов Mn(II) с ПАН отбирали 2 см<sup>3</sup> раствора OP, помещали в колбу объемом 25 см<sup>3</sup>, добавляли 1 см<sup>3</sup> аммиака водного, аликвоту раствора с ионами марганца и доводили до метки ИПС. Перемешивали в течение 15 мин и регистрировали величину оптической плотности раствора. Готовили серию растворов, содержащих 0-5 мкг/см<sup>3</sup> Mn(II), строили градуировочную зависимость. Для образования комплекса в модельном растворе по реакции ионов Mn(II) с ХАДАФ отбирали 1.5 см<sup>3</sup> раствора ОР, помещали в колбу объемом 25 см<sup>3</sup>, добавляли 3.5 см<sup>3</sup> ИПС, аммиак до рН 6-7, аликвоту раствора с ионами марганца и доводили до метки ИПС. Перемешивали в течение 15 мин и регистрировали величину оптической плотности раствора на макете светодиодного минифотометра новой усложненной модели с фотометрической кюветой. Для сравнения спектры регистрировали также на спектрофотометрах Shimadzu UV-1800 и Specord UV-VIS.

Методика спектрофотометрического определения марганца(II) с ПАН и ХАДАФ (методика 1).

Определение содержания марганца(II) в вытяжке из чая. Отбирали аликвоту 25 см<sup>3</sup> водной вытяжки, вносили 2 см<sup>3</sup> раствора ПАН и 10 см<sup>3</sup> хлороформа, экстрагировали при интенсивном перемешивании в течение 10 мин, разделяли фазы в стеклянной делительной воронке. Регистрировали сигнал органической фазы на макете минифотометра.

Методика спектрофотометрического определения марганца(II) по собственной окраске – персульфатный метод (методика 2) [8]. Готовили 0.05 М раствор перманганата калия. Для построения градуировочной зависимости приготовленный раствор разбавляли в 10 раз. Затем готовили серию растворов КМпО<sub>4</sub> в колбах объемом 100 см<sup>3</sup> (мкг/см<sup>3</sup>): 0.56, 0.83, 1.11, 1.67, 2.22 и 2.78. До метки доводили бидистиллированной водой. По данной градуировке определяли также содержание марганца(II) в золе чая.

Методика импрегнирования окрашенного комплекса марганца(II) с ХАДАФ на хроматографической бумаге (методика 3). Из бумаги вырезали квадраты размером  $20 \times 20$  мм. Бумагу отмывали соляной кислотой, а затем промывали бидистиллированной водой до отсутствия хлорид-ионов. Готовили серию растворов в колбах объемом 25 см<sup>3</sup> с концентрациями ионов Mn(II) (мкг/см<sup>3</sup>): 0.38, 0.77, 1.15 и 1.92. В работе учитывали показание холостого опыта (добавление всех реактивов, кроме определяемого компонента).

Методика сорбционного концентрирования марганца из раствора в статическом режиме (методика 4). В этом случае ХАДАФ предварительно сорбировали на мембрану в статическом режиме в течение 30 мин. Количество ОР на мембране ~0.3 мг.

Затем из исходного модельного раствора готовили рабочий раствор с содержанием ионов Mn(II) 2.75 мг/см<sup>3</sup> в колбах объемом 25 см<sup>3</sup> (четыре параллельных определения), переливали в стаканчики, помещали в них окрашенные мембраны и выдерживали в течение 5 ч. Затем мембраны вынимали, помещали в полиэтиленовый файл, слегка промокали фильтрами «белая лента» и измеряли коэффициент диффузного отражения на минифотометре.

Для повышения точности (уменьшение относительного среднеквадратичного отклонения в серии параллельных измерений) метода спектроскопии диффузного отражения предложено проводить нормирование значений коэффициента диффузного отражения, что показано на примере результатов обработки спектров.

**Приборы.** pH растворов измеряли на pH-метре pH-150MИ (РФ). Использовали весы аналитические электронные OHAUS Pioneer PA64C (США), одно-

конфорочную нагревательную плитку, муфельную печь ЭКПС-10 производства ОАО «Смоленское СКТБ СПУ» (РФ), аппарат для перегонки воды и кислот Berghof BSB-939-IR («Berghof Group», Германия), двухлучевой спектрофотометр Shimadzu UV-1800 (Япония), двухлучевой спектрофотометр Specord UV-VIS (Германия).

На рис. 2 представлена схема разработанного фотометра диффузного отражения, предназначенного для определения элементов в виде окрашенных комплексов с органическими реагентами на твердых матрицах [9]. Фотометр диффузного отражения содержит корпус, держатель с пробой и приемник излучения, установленные соосно корпусу. Разработан стендовый макет портативного комбинированного светодиодного фотометра и программное обеспечение регистрации, обработки и представления измерений для проверки технических решений при выполнении поставленных задач.



**Рис. 2.** Схема фотометрического устройства диффузного отражения: 1 – образец; 2 – корпус; 3 – фотодиод; 4 – светодиоды; 5 – оптическая система; 6 – блок управления работой светодиодов и первичной обработкой информации; 7 – вычислительное устройство.

Конструктивно фотометр представляет собой усеченный конус (фотометрическая головка), с узкой стороны продолженный цилиндрической частью (корпус). На конической части по кругу расположены излучатели (светодиоды), причем ось пучка излучения каждого светодиода лежит в одной плоскости с осью конуса и пересекается с ней под одинаковым углом для всех светодиодов. При таком геометрическом расположении оси пучков излучения всех светодиодов пересекаются с осью конуса в одной точке, в которую помещается цветная подложка. Диффузно отраженный от матрицы свет собирается оптической системой, расположенной в цилиндрической части корпуса фотометра, и фокусируется на чувствительную площадку фотоприемника. Габаритные размеры: диаметр основания конуса 60 мм; диаметр цилиндрической части 45 мм; длина устройства 95 мм. Масса ~0.3 кг. Использованы светодиоды с длинами волн (нм): 400, 453, 503, 515, 520, 560, 574, 590, 627 и 660. Всего позиций – 10. В приборе использованы светодиоды диаметром 5 мм, выпускаемые многими фирмами. При необходимости они могут быть легко заменены другими для решения новых задач. Полуширина диаграммы направленности излучения каждого светодиода – 18-200. Угол наклона осей пучков излучения к оси конуса 45°. Основание конуса перекрыто диафрагмой, в центре которой отверстие диаметром 12 мм. К этому отверстию с помощью световой ловушки прижимается исходная (холостая) или цветная матрица – образец.

Рабочее положение прибора – любое. В фотометре отсутствуют светофильтры, не требуется механических перемещений. Это в сочетании с большим сроком службы светодиодов (около 20000 ч) обеспечивает продолжительное время безотказной работы. Для проверки аналитических возможностей фотометра собран стенд, состоящий из фотометрической головки, блока питания светодиодов, синхронного нановольтметра, подключенного к выходу фотоприемника, и цифрового вольтметра, сопряженного с персональным компьютером. Постоянная времени нановольтметра 0.1 с. Частота модуляции питания светодиодов и опорного напряжения нановольтметра 200 Гц.

Предварительно проходит калибровка прибора по образцам черной ловушки и белой поверхности. В качестве образца черной ловушки использовали черный неотражающий объект – световую ловушку, представляющую собой цилиндрический объем диаметром 30 мм и глубиной 20 мм, стенки которого выстланы черным бархатом. В качестве образца белой поверхности – оксид магния (рассеиватель).

Устройство для измерения коэффициента пропускания состоит из осветителя на светодиодах, каждый диаметром 3 мм, полуширина пучка излучения 18°–20°, полуширина по длинам волн 20-30 нм; кюветного отделения для кювет с входным окном 11×21×30 мм; фотодиода, перед которым установлена собирающая линза. Светодиоды собраны в матрицу, размером соответствующую входному окну кюветы. Использовали стеклянную кювету с толщиной поглощающего слоя 24 мм. Длины волн излучения (нм) – 390, 460, 517, 573, 592, 612, 633 и 670 (последний излучает полосу по половинной интенсивности 610-735 нм). Всего позиций – 8.

### Результаты и их обсуждение

По *методике 1* нами получены спектры поглощения комплексов и реагентов (рис. 3–5). Построена градуировочная зависимость коэффициента оптической плотности от концентрации ионов Mn(II). Зависимость описывается уравнением y=0.271x;  $R^2=0.931$ . Построена также градуировочная зависимость для определения количества марганца в хлороформном экстракте. По градуировочной зависимости найдено содержание марганца(II) в чае в количестве 1.6 мг на 1 кг сырой массы. Применена упрощенная операция пробоподготовки.

По *методике 2* получены спектры поглощения растворов на минифотометре и построена градуировочная зависимость. Зависимость описывается уравнением



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента оптической плотности от длины волны комплекса Mn(II) с ПАН. Концентрация ионов Mn(II) 1-5 мкг/см<sup>3</sup>. *a* – спектрофотометр Shimadzu UV-1800, *l*=10 мм; *б* – светодиодный минифотометр, *l*=30 мм.



**Рис. 4.** Спектры поглощения ПАН (**1**, **2**) и его комплекса с ионами Mn(II) (**3**, **4**). V = 25 см<sup>3</sup>, pH 9. Концентрация ионов Mn(II): 3 – 5 мкг/см<sup>3</sup>; 4 – 5 мкг/см<sup>3</sup>.

2, 4 – Shimadzu UV-1800, *l*=10 мм; 1, 3 – светодиодный минифотометр, *l*=30 мм.



Рис. 5. Спектры поглощения ХАДАФ (1) и его комплекса с ионами Mn(II) (2, 3). V = 25 см<sup>3</sup>, pH 6-7, C<sub>OP</sub> = 0.006%. Концентрация ионов Mn(II): 2 – 11 мкг/см<sup>3</sup>; 3 – 1.1 мкг/см<sup>3</sup>. *a* – Specord UV-VIS, *l*=10 мм; *б* – светодиодный минифотометр, *l*=30 мм.

*y*=0.352*x*; *R*<sup>2</sup>=0.932. По градуировочной зависимости найдено общее содержание марганца в чае в количестве 284 мг на 1 кг сырой массы.

Для выбора оптимальных условий комплексообразования исследовали влияние кислотности среды и состава растворителя на скорость протекания реакции образования комплекса в растворе и эффективность адсорбции комплекса. Реакцию проводили при рН от 0 до 11. Значение рН устанавливали раствором соляной кислоты и аммиака водного.

Цветная реакция ионов Mn(II) с ПАН чувствительна, контрастна, устойчива и развивается в щелочной среде (pH 9-12) в течение 5 мин. Максимумы поглощения ПАН 465 нм, комплекса 552 и 525 нм. Контрастность реакции ( $\Delta\lambda$ ) 87 нм. Реакция селективна к ионам железа, цинка, меди, никеля, серебра и кобальта [10]. По *методике 3* получены спектры диффузного отражения, построена градуировочная зависимость, проведена операция нормирования полученных результатов. Уравнение градуировочной зависимости без нормирования: y=0.13x+0.003;  $R^2=0.99$ , а с нормированием: y=0.26x+0.006;  $R^2=0.99$ . Абсолютное содержание марганца(II) на твердой фазе (мкг): 0.08, 0.15, 0.23 и 0.38.

По *методике* 4 получены спектры диффузного отражения, проведена операция нормирования и метрологическая обработка полученных результатов (таблица).

Проведена работа по исследованию комплекса Mn(II) с ХАДАФ методом спектрофотомерии диффузного отражения. Реакция проходит в нейтральной среде (pH 6-7), реакция селективна к ионам железа, меди, калия, натрия и кальция. Получены спектры отражения (рис. 6).



Рис. 6. Зависимость коэффициента диффузного отражения (*a*) и нормированного коэффициента диффузного отражения (*б*) комплекса Mn(II)-ХАДАФ, адсорбированного на поликапроамидные мембраны, от длин волн светодиодов минифотометра.

Оптимальное содержание стабилизирующей добавки ИПС 20% об. При увеличении содержания ИПС в системе до 80% об. скорость реакции снижается, при уменьшении – образуется слаборастворимый в воде осадок комплекса.

Методом насыщения определен состав комплекса Mn:ХАДАФ=1:2, что согласуется с данными, полученными ранее методом лазерно-индуцированной десорбции/ионизации (LETDI) [11].

Обработка получаемых данных. Общий аналитический сигнал отражения от матрицы с окрашенным слоем (S) при отсутствии излучения светодиодов в общем случае представляет собой сумму сигналов:

$$S = S_T + S_K + S_O$$

где: S<sub>T</sub> – сигнал при отсутствии излучения светодиодов;

 $\hat{S}_{K}$  – сигнал от рассеянного излучения во внутреннем объеме конуса – основной сигнал от окрашенного слоя;

 $S_{\scriptscriptstyle O}-$ сигнал от рассеянного излучения от самого материала матрицы.

На практике при начальной разработке прибора нет необходимости в «супертонкой» обработке данных, учитывая, что матрица покрыта плотно и поэтому *S*<sub>0</sub> мало,

а *S<sub>T</sub>* также составляет малые доли процента (порядка сотых), в данном случае ими мы можем пренебречь.

Известно [12], что интенсивность излучения на разных длинах волн различается на полтора порядка. Поэтому для сопоставления сигналов отражения матрицы на разных длинах волн мы применили нормирование.

Сбор рассеянного излучения с большого телесного угла обеспечивает высокое отношение сигнал/шум (отношение сигнала от белого рассеивателя к среднеквадратическому отклонению шумов регистрации около 10000 для большинства светодиодов), позволяет измерять отраженное излучение даже от слабоотражающих объектов (например, черный бархат) и определять малые различия в форме спектров исследуемых объектов.

Разработана программа для первичной обработки результатов измерений образцов на всех длинах волн по формуле:

$$R^i = \frac{S^i - S^i_b}{S^i_w - S^i_b}$$

где: *R<sup>i</sup>* – коэффициент отражения в каждой *i*-ой длине волны (спектральном интервале);

*S*<sup>*i*</sup> – сигнал от пробы на *i*-ой длине волны;

 $S_b^i$  – сигнал от световой ловушки на *i*-ой длине волны;

 $\boldsymbol{S}_w^i$  – сигнал от белого рассеивателя на i-ой длине волны.

Расчет нормированных коэффициентов отражения. Расчет проводили по предложенной авторами формуле:

$$^{N}R = \frac{R_{a}}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n} (R_{i})^{2}}},$$

где: *i* – длины волн, на которых были проведены измерения;

<sup>*N*</sup>*R* – нормированный коэффициент отражения;

*R<sub>a</sub>* – коэффициент отражения той длины волны, для которой выполняется операция нормирования.

Нормированный коэффициент отражения определяется долей рассеянной энергии в данном спектральном интервале от полной рассеянной энергии и не зависит от полной энергии рассеянного излучения в интервале 400–700 нм.

В таблице приведены результаты расчета относительного стандартного отклонения нормированного коэффициента отражения [13]. При сравнении с исходными данными отчетливо видно влияние нормирования на повышение точности единичного определения.

Характеристики коэффи	щиентов дифф	узного отражения
комплекса М	In(II)-ХАДАФ	с нормированием

λ	Ком	пплекс Mn(II)-XAД	ĮAΦ	Комплекс Mn(II)-ХАДАФ с нормированием			
<i>7</i> .	R <sub>cp</sub>	s(R)	$s_r(R)$ , %	R <sub>cp</sub>	s(R)	$s_r(R), \%$	
400	0.898	0.138	15.4	0.437	0.034	7.8	
453	0.279	0.061	21.7	0.134	0.011	8.2	
503	0.272	0.061	22.6	0.131	0.012	9.5	
515	0.325	0.068	21.0	0.157	0.012	7.5	
520	0.346	0.072	20.8	0.167	0.013	7.7	
560	0.586	0.092	15.8	0.284	0.007	2.5	
574	0.618	0.094	15.3	0.299	0.006	2.0	
590	0.745	0.099	13.3	0.362	0.002	0.6	
627	0.921	0.118	12.8	0.448	0.011	2.5	
660	0.959	0.115	11.9	0.467	0.023	5.0	

#### Выводы

Разработаны методики определения марганца(II) с органическими реагентами ПАН и ХАДАФ. Проведено сравнение спектров окрашенных комплексов марганца(II).

Представлена новая конструкция комбинированного минифотометра диффузного отражения и пропускания. Макет нового минифотометра применен для определения ионов марганца(II) в жидких средах с помощью известной реакции Mn(II)-ПАН и мало изученной реакции Mn(II)-ХАДАФ. Приведено сравнение аналитических характеристик разработанного макета и серийных приборов, которое продемонстрировало их приемлемое совпадение. Преимуществом

### Список литературы:

1. Иванов В.М., Ершова Н.И. Спектроскопия диффузного отражения иммобилизованных на силикагеле комплексов никеля с диметилглиоксимом и бензилдиоксином // Вестник московского университета. Серия 2. Химия. 1999. Т. 40. № 1. С. 22–26.

2. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Пенополиуре-

минифотометра является возможность регистрации сигналов от аналитов, находящихся как в растворе, так и на твердой фазе, а также его использование для внелабораторного анализа.

Показано улучшение точности единичного определения при использовании нормирования коэффициентов диффузного отражения. Например, для комплекса Mn(II)-ХАДАФ наблюдается улучшение показателя относительного стандартного отклонения приблизительно в 7 раз при длине волны поглощения комплекса 574 нм.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 16-33-01114.

### **References:**

1. Ivanov V.M., Ershova N.I. Diffuse reflectance spectroscopy of nickel complexes immobilized on silica gel with dimethylglyoxime and benzildioxine // Vestnik moskovskogo universiteta. Seriya 2. Khimiya (Bulletin of the Lomonosov Moscow State University. Series 2. Chemistry). 1999. V. 40. № 1. P. 22-26. (In Russ.).

таны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: КРАСАНД. 2010. 210 с.

3. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода. области применения и перспективы // Успехи химии. 2001. Т. 70. № 5. С. 411–427.

4. Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. 2000. Т. 59. № 3. С. 203–217.

5. da Silva A.S., Fernandes F.C.B., Tognolli J.O., Pezza L., Pezza H.R. A simple and green analytical method for determination of glyphosate in commercial formulations and water by diffuse reflectance spectroscopy // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2011. V. 79. № 5. P. 1881–1885.

6. Luiz V.H.M., Pezza L., Pezza E.R. Rapid determination of furosemide by combined spot test/ diffuse reflectance spectroscopy to detect doping in sport // Microchemical Journal. 2013. V. 109. P. 68–72.

7. Martinez A.W., Phillips S.T., Whitesides G.M. Diagnostics for the developing world: microfluidic paper-based analytical devices // Anal. Chem. 2010. V. 82. №. 1. P. 3–10.

8. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / Пер. с польск. М.: Бином. 2007. 711 с.

9. Щербакова Я.И., Михайлова А.В., Фабелинский Ю.И. Фотометр диффузного отражения. Патент на полезную модель № 125337. 24.08.2012. Опубл. 27.02.2013

10. Safari Z., Gholivand M. B., Hosseinzadeh L. Spectrophotometric study of complex formations between 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and some metal ions in organic solvents and the determination of thermodynamic parameters // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2011. V. 78. No. 5. P. 1606–1610.

11. Гречников А.А., Бородков А.С., Симакина Я.И., Арабова З.М., Михайлова А.В., Кузьмин И.И., Дедков Ю.М., Минин В.В. Комплексообразование гетероциклических азосоединений с ионами переходных металлов по данным метода лазерно-индуцированной десорбции/ионизации // Известия Академии наук. Серия химическая. 2016. № 12. С. 2789–2794.

12. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Батов И.В., Золотов Ю.А. Мини-спектрофотометр Еуе-Опе Рго как альтернатива спектрометру диффузного отражения // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 2. С. 148–154.

13. Гармаш А. В., Сорокина Н. М. Метрологические основы аналитической химии. М.: Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова. 2012. 47 с.

2. Dmitrienko S.G., Apyari V.V. Polyurethanes: Sorption properties and use in chemical analysis. Moscow: Krasand, 2010. 210 p. (In Russ.).

3. Ivanov V.M., Kuznetsova O.V. Chemical chromaticity: potential of the method, application areas and future prospects // Uspekhi khimii (Russian Chemical Reviews). 2001. V. 70. № 5. P. 357–372. (In Russ.).

4. Savvin S.B., Dedkova V.P., Shvoeva O.P. Sorption-spectroscopic and test methods for the determination of metal ions on the solid-phase of ionexchange materials // Uspekhi khimii (Russian Chemical Reviews). 2000. V. 69. № 3. P. 187–200. (In Russ.).

5. da Silva A.S., Fernandes F.C.B., Tognolli J.O., Pezza L., Pezza H.R. A simple and green analytical method for determination of glyphosate in commercial formulations and water by diffuse reflectance spectroscopy // Spectrochim. Acta. Part A: Mol. Biomol. Spectrosc. 2011. V. 79. №. 5. P. 1881–1885.

6. Luiz V.H.M., Pezza L., Pezza E.R. Rapid determination of furosemide by combined spot test/ diffuse reflectance spectroscopy to detect doping in sport // Microchemical Journal. 2013. V. 109. P. 68–72.

7. Martinez A.W., Phillips S.T., Whitesides G.M. Diagnostics for the developing world: microfluidic paper-based analytical devices // Anal. Chem. 2010. V. 82. № 1. P. 3–10.

8. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. Spectrophotometry methods of UV-Visible spectral region in inorganic analysis / Moscow: Binom, 2007. 711 p. (In Russ.).

9. Shcherbakova Ya.I., Mikhailova A.V., Fabelinsky Yu.I. Diffuse reflectance photometer. Utility model patent № 125337. Filled on August 24, 2012. Publ. on Febrary 27, 2013. (In Russ.).

10. Safari Z., Gholivand M. B., Hosseinzadeh L. Spectrophotometric study of complex formations between 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) and some metal ions in organic solvents and the determination of thermodynamic parameters // Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. 2011. V. 78. №. 5. P. 1606–1610.

11. Grechnikov A.A., Borodkov A.S., Simakina Ya.I., Arabova Z.M., Mikhailova A.V., Kuzmin I.I., Dedkov Yu.M., Minin V.V. Complexation of heterocyclic azo-compound with transition metal ions as found by laser-induced desorption/ ionization method // Izvestiya Akademii nauk. Seriya khimicheskaya (Russian Chemical Bulletin: Chemical series). 2016. № 12. P. 2789–2794. (In Russ.).

12. Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Batov I.V., Zolotov Yu.A. Eye-One Pro mini-photometer as an alternative for diffuse reflectance spectrometer // J. Anal. Chem. 2011. V. 66. №. 2. P. 148–154. (In Russ.).

13. Garmash A.V., Sorokina N.M. Metrological basics of analytical chemistry. Lomonosov Moscow State University. 2012. 47 p. (In Russ.).

### Об авторах:

**Симакина Яна Игоревна,** аспирант, младший научный сотрудник лаборатории инструментальных методов и органических реагентов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН, 119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 19).

**Кузьмин Илья Игоревич,** младший научный сотрудник лаборатории инструментальных методов и органических реагентов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН, 119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 19).

**Фабелинский Юрий Иммануилович,** старший научный сотрудник лаборатории инструментальных методов и органических реагентов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН, 119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 19).

**Чыонг Тхи Хань,** студент кафедры аналитической химии им. И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

#### About authors:

Yana I. Simakina, Postgraduate Student, Junior Researcher, Laboratory of Instrumental Methods and Organic Reagents, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS, 19, Kosygina St., Moscow, 119991, Russia).

Ilya I. Kuzmin, Junior Researcher, Laboratory of Instrumental Methods and Organic Reagents, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS, 19, Kosygina St., Moscow, 119991, Russia).

Yury I. Fabelinsky, Senior Researcher, Laboratory of Instrumental Methods and Organic Reagents, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS, 19, Kosygina St., Moscow, 119991, Russia).

**Tkhi Kh. Chyong,** Student, Alimarin Chair of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

УДК 539.21, 621.3

# РАЗРАБОТКА МЕТОДА СИНТЕЗА ПЛАЗМОННЫХ НАНОЧАСТИЦ ЗОЛОТА ДЛЯ ШИРОКОЙ ОБЛАСТИ СПЕКТРА 520-720 нм

## И.И. Фасхутдинова<sup>а</sup>, А.С. Михайлов, Б.И. Шапиро

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия <sup>®</sup>Автор для переписки, e-mail: fashutdinova93@mail.ru

Изучен синтез наночастиц золота в реакции восстановления золотохлористоводородной кислоты органическими восстановителями – формалином, цитратом натрия, гидрохиноном. Показано, что в зависимости от концентрации реагентов, температуры и типа восстановителя наблюдается изменение положения максимима плазмонной полосы в широком интервале от 520 до 720 нм. Разработан одностадийный метод синтеза длинноволновых плазмонных наночастии золота (восстановитель – гидрохинон) с полосой поглошения в красной области спектра. Их коллоидная стабильность обеспечивается природным полимером – желатином, а также поверхностно-активными веществами: полидиметилдиаллиламмонийхлоридом и цетилтриметиламмонийбромидом.

Ключевые слова: наночастицы, золотые наночастицы, плазмонные наночастицы, синтез плазмонных наночастиц, стабилизация золотых золей, стабилизаторы.

## DEVELOPMENT OF A METHOD FOR THE SYNTHESIS OF PLASMONIC GOLD NANOPARTICLES FOR A WIDE SPECTRAL REGION 520-720 nm

# I.I. Faskhutdinova<sup>a</sup>, A.S. Mikhailov, B.I. Shapiro

Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

<sup>®</sup>Corresponding author e-mail: fashutdinova93@mail.ru

A method of the synthesis of plasmon gold nanoparticles by the reduction of HAuCl, with organic reductants, such as formalin, sodium citrate and hydroquinone has been studied. It is shown that, depending on the concentration of the reagents, the temperature of synthesis and the type of the reducing agent, the position of the maximum of the plasmon band varies in a wide range from 520 nm to 720 nm. A one-stage method using hydroquinone as a reducing agent for the synthesis of long-wave plasmonic gold nanoparticles that form agglomerates of smaller particles with a plasmon absorption band in the red region of the spectrum is proposed. Since the resulting sol is rapidly precipitated due to the aggregation processes, it has been found necessary to use stabilizers for its subsequent application. The influence of some stabilizers (gelatin, as well as surface-active substances polydimethyldiallylammonium chloride and cetyltrimethylammonium bromid) on the stability of the gold sol synthesized by the hydroquinone method has been studied. It is shown that all the types of investigated stabilizers even in a minimal quantity provide the colloidal stability of the sol for several hours. However, only a natural polymer, gelatin, stabilizes the sol so that the maximum absorption of the plasmon band remains in the long-wavelength region of the spectrum.

Keywords: nanoparticles, gold nanoparticles, plasmon nanoparticles, synthesis of plasmon nanoparticles, stabilization of gold sols, stabilizers.

#### Введение

Большой объем исследований, проводимых в настоящее время с наночастицами серебра и золота [1-5], обусловлен уникальным сочетанием их свойств, таких, как антибактериальная и каталитическая активность, способность интенсивно поглощать свет, связанная с поверхностным плазмонным резонансом, и ряд других. Сегодня наночастицы серебра и золота применяются для решения проблем дальнейшей миниатюризации микрочипов, в создании нанороботов, способных доставлять лекарственные препараты к больному органу или концентрироваться в нем для последующего воздействия лазерным излучением. В последнем поколении телевизионных экранов фирмы «Samsung» с высочайшим качеством изображения используются плазмонные частицы золота [6].

Для синтеза наночастиц серебра и золота применяются различные способы, в частности, химические, фотохимические, радиолитические. Выбор того или иного способа синтеза обусловлен, в основном, спектральными характеристиками, требованиями к чистоте получаемых золей и условиями их последующего использования. Очень важным фактором для последующего применения наночастиц является коллоидная стабильность, которая зависит, в первую очередь, от их размеров. Как правило, чем крупнее размер частицы, тем больше, при прочих равных условиях, вероятность ее седиментации. С другой стороны, стабильность изначально высокодисперсных золей может быть невелика из-за протекания процессов агрегации частиц и их последующего осаждения. Стабилизация золей является одним из факторов, определяющих их последующее использование, поскольку в ряде случаев некоторые способы синтеза или стабилизации не могут быть в принципе использованы из-за токсичности получаемого золя, недостаточной концентрации частиц металла в растворе или по каким-либо иным причинам.

Уникальность наночастиц металлов проявляется в интенсивном поглощении света, обусловленном плазмонным резонансом. При этом только для трех металлов – золота, серебра и меди плазмонная частота наночастиц располагается в видимой области спектра, тогда как плазмонная частота наночастиц других металлов находится в УФ-области [7]. Таким образом, именно наночастицы указанных металлов вызывают наибольший интерес исследователей, поскольку различия в структуре этих частиц позволяют проводить «настройку» поглощения на определенную длину волны [8, 9].

Если на основе наночастиц определенного размера создать трехслойную структуру, включающую дополнительно органическую стабилизирующую прослойку и высокоупорядоченную структуру J-агрегата полиметинового красителя, то такая композиция будет обладать уникальными свойствами, обусловленными поверхностным плазмонным резонансом металлического ядра системы. В этом случае на спектральной кривой будет наблюдаться не селективное поглощение, а провал поглощения, минимум которого будет зависеть от строения металлического ядра и типа используемого полиметинового красителя, образующего на поверхности металлической частицы соответствующий Ј-агрегат. Подобный антирезонанс представляет интерес в интенсивно развивающейся нанофотонике для обработки информации [10]. Следует отметить, что максимум поглощения коллоидных растворов наночастиц серебра сферической формы находится в области 380-410 нм, а золота - в области 520-540 нм. Поэтому исследование трехслойных композитов на основе J-агрегатов ранее было ограничено относительно коротковолновыми красителями с максимумом поглощения не далее 540-560 нм. Для изучения Ј-агрегатов более длинноволновых красителей необходимо иметь золи наночастиц золота и серебра с максимумами поглощения в диапазоне 600-800 нм. Для получения золотых наночастиц с длинноволновым поглощением были разработаны многостадийные методы получения частиц не традиционной сферической формы, а имеющих стержнеобразную форму [11-13]. Спектры таких золей имеют две полосы поглощения: коротковолновую, в диапазоне 510-540 нм, и более длинноволновую, вплоть до 800 нм, в зависимости от осевого соотношения длины и ширины наночастицы. Поскольку технология получения золотых наночастиц с длинноволновой зоной поглощения достаточно сложна и трудоемка, представлялось целесообразным рассмотреть возможности более простых способов их синтеза.

Описываемые рядом авторов методы синтеза золотых наночастиц опираются либо на способ Туркевича [1], заключающийся в восстановлении золотохлористоводородной кислоты цитратом натрия, либо на боргидридный способ. Оба эти восстановителя обладают также и стабилизирующими свойствами, создавая на поверхности частиц электростатический заряд. Однако регулирование роста частиц с использованием подобных восстановителей нередко становится довольно проблематичным. В настоящее время широко применяются способы двухстадийного синтеза наночастиц с использованием на первой стадии процесса зародышеобразования и дальнейшего их роста на последующей стадии до требуемых размеров и конфигурации.

Целью настоящей работы являлась разработка одностадийного синтеза плазмонных наночастиц золота с максимумом спектрального поглощения в красной и ближней ИК-области спектра.

### Экспериментальная часть

В работе использовали золотохлористоводородную кислоту H[AuCl<sub>4</sub>]·4H<sub>2</sub>O в виде препарата квалификации «х.ч.». Поверхностно-активные вещества цетилтриметиламмонийбромид (СТАВ) и полидиметилдиаллиламмонийхлорид (PDDA) являлись препаратами фирмы Sigma-Aldrich Co и OAO «Каустик» (г. Стерлитамак), соответственно. Для стабилизации золей использовали фотографический желатин квалификации «Инертный».

Наночастицы золота получали путем восстановления H[AuCl<sub>4</sub>] в водном растворе, в качестве восстановителей служили широко известные формалин, цитрат натрия и гидрохинон.

Формалиновый метод (A). К 0.5 мл  $4 \cdot 10^4$  М водного раствора H[AuCl<sub>4</sub>], смешанного с 10.0 мл бидистиллированной воды, добавляли 0.3 мл 0.2 М раствора углекислого натрия, после чего смесь охлаждали до температуры +10 °C. Затем вводили 1.0 мл  $3.3 \cdot 10^{-1}$  М раствора формалина и выдерживали реакционную смесь при комнатной температуре до появления окраски.

Цитратный метод (Б). К 3.3 мл  $4 \cdot 10^{-4}$  М раствора H[AuCl<sub>4</sub>], смешанного с 10.0 мл бидистиллированной воды, добавляли 0.4 мл 0.1 М раствора цитрата натрия, смешанного с 1.0 мл бидистиллированной воды. Полученную смесь выдерживали при комнатной температуре до появления окраски.

Гидрохиноновый метод (B). К 0.5 мл  $4\cdot 10^{-4}$  М раствора H[AuCl<sub>4</sub>], смешанного с 5.0 мл бидистиллированной воды, добавляли 0.13 мл  $9\cdot 10^{-2}$  М раствора гидрохинона, после чего смесь выдерживали при комнатной температуре до появления окраски.

Спектры поглощения синтезированных золей регистрировали на спектрофотометре марки OceanOptics 2000+ (США). Обработку электронных спектров осуществляли с помощью программного обеспечения OriginPro 8.6. Толщину кювет при измерениях спектров варьировали от 1.0 до 0.15 см в зависимости от оптической плотности растворов.

Размеры и форму наночастиц определяли на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss NVision 40-38-50 (Германия).

### Результаты и их обсуждение

Изучено влияние концентрации восстановителя на спектральные характеристики наночастиц золя. Из данных, представленных на рис. 1, следует, что наибольшее смещение в длинноволновую область характерно для золотых наночастиц, полученных восстановлением кислоты гидрохиноном при его концентрации, близкой к использующейся в стандартной методике (см. рис. 2В, кривая 2).





A – формалина (1 – 1.710, 2 – 3.510, 3 – 510, 4 – 6.710), Б – цитрата натрия (1 – 2.5·10<sup>-5</sup>; 2 – 4·10<sup>-5</sup>; 3 – 5.6·10<sup>-5</sup>; 4 – 7.5·10<sup>-5</sup>);

В – гидрохинона  $(1 - 5.5 \cdot 10^{-6}; 2 - 1.2 \cdot 10^{-5}; 3 - 2.3 \cdot 10^{-5}; 4 - 4.5 \cdot 10^{-5}; 5 - 9.1 \cdot 10^{-5}; 6 - 2.7 \cdot 10^{-4})$ .

Кривые 2 соответствуют образцам золей, полученным по стандартным методикам

С целью установления влияния температурного фактора на спектральные характеристики наночастиц золота по результатам вышеприведенных опытов выбраны оптимальные количества восстановителей: формальдегид (А) -  $3.3 \cdot 10^{-4}$  моль (1.0 мл  $3.3 \cdot 10^{-1}$  М раствора); цитрат натрия (Б) -  $4 \cdot 10^{-5}$  моль (0.4 мл 0.1 М раствора); гидрохинон (В) -  $1.2 \cdot 10^{-5}$  моль (0.13 мл  $9 \cdot 10^{-2}$  М раствора) в расчете на синтез по стандартной методике. Все синтезы с каждым из указанных восстановителей проводили при различных температурах в диапазоне 10–100 °С. Результаты экспериментов представлены на рис. 2. Как видно, имеет место тенденция смещения максимума поглощения золя в более коротковолновую область спектра при повышении температуры синтеза. С точки зрения достижения наибольшей длины волны поглощения, наиболее подходящей температурой синтеза золя формалиновым и гидрохиноновым методами является 20 °C, тогда как для цитратного метода оптимальна температура 40 °C. Так, например, для указанных температур с использованием формальдегида достигается максимум поглощения  $\lambda_{max} = 570$ нм, а для гидрохинона –  $\lambda_{max} = 733$  нм. Цитратный метод при 40 °C позволяет получить максимум поглощения золя  $\lambda_{max} = 534$  нм.



Рис. 2. Спектры поглощения золотого золя, синтезированного формалиновым (А), цитратным (Б) и гидрохиноновым (В) методами при различных температурах: 1 − 10 °C; 2 − 20 °C; 3 − 40 °C; 4 − 60 °C; 5 − 80 °C; 6 −100 °C. Толщина кюветы при измерениях для методов: А − 1 см; Б − 0.15 см, В − 1 см.

Восстановление H[AuCl<sub>4</sub>] гидрохиноном позволяет получить наночастицы с длинноволновым максимумом поглощения, однако в отношении стабильности золя этот метод не является оптимальным. Кроме того, нами отмечено, что при недостаточных концентрациях гидрохинона (когда его концентрация ниже или близка к

стехиометрической) воспроизводимость синтеза ухудшается. Одной из причин нестабильности золя, синтезированного с использованием гидрохинона, можно считать малое значение заряда наночастиц, как это видно из данных рис. 3, на котором представлены дзета-потенциалы золей, полученных тремя методами.



**Рис. 3.** Значения дзета-потенциалов для золей золота, синтезированных различными методами (сверху вниз): формалиновым, цитратным и гидрохиноновым.

Исходя из вышесказанного, целесообразно рассмотреть возможность повышения устойчивости золя золота при помощи коллоидных стабилизаторов. Для проведения экспериментов использовали три типа стабилизаторов:

- желатин в виде 5%-го водного раствора;
- полимер PDDA в виде 0.1%-го водного раствора;
- СТАВ в виде 0.5%-го водного раствора.

Переменные количества каждого из указанных стабилизаторов вводили в золь сразу же после синтеза, после чего измеряли кинетику выстаивания стабилизированного золя в течение нескольких часов при комнатной температуре. Результаты экспериментов представлены на рис. 4 (стабилизация желатином), 5 (стабилизация СТАВ) и 6 (стабилизация PDDA).



Рис. 4. Спектры поглощения золотого золя, синтезированного гидрохиноновым методом, стабилизированного различным количеством желатина в виде 5%-го раствора (1 – без желатина; 2 – 0.14 мл; 3 – 0.35 мл; 4 – 0.7 мл; 5 –1.4 мл), снятые сразу после синтеза (А); через 1 ч после синтеза (Б) и через 4 ч после синтеза (В). Толщина кюветы во всех опытах 1 см.

Очевидно (рис. 4), что в течение первого часа выстаивания оптическая плотность D золя, стабилизированного желатином, имеет слабовыраженную тенденцию к росту, а затем, после 4 ч выстаивания, несколько снижается, максимум поглощения незначительно сдвигается при этом в более длинноволновую область спектра. Наибольшую устойчивость золь имеет в опыте 5, где использовано самое большое количество стабилизатора, но в этом случае высокая стабильность обусловлена, в основном, частичным гелеобразованием желатина при стоянии золя. Таким образом, можно считать, что использованный диапазон концентраций 5%-го водного раствора желатина от 0.14 до 0.7 мл на синтез обеспечивает приемлемую стабильность золя в течение, как минимум, 4 ч выстаивания.

На рис. 5 представлены данные по стабилизации золя с помощью поверхностно-активного вещества СТАВ.



Рис. 5. Спектры поглощения золотого золя, синтезированного гидрохиноновым методом, стабилизированного различным количеством СТАВ в виде 0.5%-го раствора (1 – без СТАВ; 2 – 0.14 мл; 3 – 0.35 мл; 4 – 0.7 мл; 5 – 1.4 мл), снятые сразу после синтеза (А); через 1 ч после синтеза (Б) и через 4 ч после синтеза (В). Толщина кюветы во всех опытах 1 см.

Уже в первой серии опытов (рис. 5), сразу после введения стабилизатора СТАВ наблюдается нарастание оптических плотностей золя относительно контрольного опыта при одновременном сдвиге максимума поглощения в коротковолновую область спектра. Как следует из данных рис. 6, использование полимера PDDA обеспечивает стабильность золя в течение 4 ч выстаивания даже при минимальной концентрации (0.14 мл 0.1% водного раствора) в расчете на один синтез.



Рис. 6. Спектры поглощения золотого золя, синтезированного гидрохиноновым методом, стабилизированного различным количеством PDDA в виде 0.1% раствора (1 – без PDDA; 2 – 0.14 мл; 3 – 0.35 мл; 4 – 0.7 мл; 5 – 1.4 мл), снятые сразу после синтеза (А); через 1 ч после синтеза (Б) и через 4 ч после синтеза (В). Толщина кюветы во всех опытах 1 см.

Согласно литературным данным [14], при одностадийном методе синтеза наночастиц золота, полученных восстановлением H[AuCl<sub>4</sub>], как правило, образуются шарообразные частицы золота (Au<sup>0</sup><sub>n</sub>), плазмонная полоса поглощения которых расположена в области 520–540 нм. Рост количества наночастиц золота с более длинноволновой полосой (вплоть до 900–1000 нм) наблюдается в многостадийных схемах синтеза и связан с образованием анизотропных частиц золота, как правило, стержнеобразной формы [11–13]. В настоящей работе при синтезе наночастиц золота под действием органических восстановителей на H[AuCl<sub>4</sub>] в водном растворе первоначально образуются сферические наночастицы размером 20–30 нм с максимумом плазмонного резонанса при 520–530 нм. Затем при выстаивании коллоидного раствора золота происходит агрегация частиц, в результате которой образуются укрупненные агрегаты различной формы. Наиболее крупные из них имеют форму слипшихся шариков и подобны цветкам с размерами около 200 нм, как показано на рис. 7.

Следствием слипания наночастиц золота может быть не только потеря коллоидной стабильности системы золя, но и длинноволновый сдвиг плазмонной полосы укрупненной анизотропной частицы золота.



**Рис. 7.** Электронная микрофотография наночастиц золота, полученных гидрохиноновым методом, после выстаивания золя.

Схематически процесс выглядит, очевидно, следующим образом (рис. 8):



Рис. 8. Схема слипания наночастиц золота.

Не исключено, что причиной коагуляционных процессов служит недостаточный электрический заряд отдельных частиц Au<sup>0</sup><sub>n</sub>. Следствием слипания является коллоидная нестабильность системы, как это видно, например, из опытов синтеза золя золота с использованием гидрохинона.

Согласно полученным в работе результатам, введение в систему золя поверхностно-активных со-

единений позволяет стабилизировать коллоидную систему из анизотропных слипшихся частиц Au<sup>0</sup><sub>n2</sub> и, таким образом, реализовать возможность одностадийного синтеза плазмонных частиц с батохромно смещенным максимумом плазмонной полосы. Из рис. 9 видно, что стабилизированный золь содержит частицы меньшего размера, между которыми практически нет слипания.



Рис. 9. Электронная микрофотография наночастиц золота, стабилизированных желатином.

Процесс стабилизации системы плазмонных наночастиц Au<sup>0</sup>, может быть представлен в виде схемы (рис. 10):



Рис. 10. Схема стабилизации системы плазмонных наночастиц.

### Выводы

• Проведены реакции восстановления золотохлористоводородной кислоты различными органическими соединениями, такими как формалин, цитрат натрия и гидрохинон.

 Получены наночастицы золота с варьируемым диапазоном максимумов поглощения от 520 до 720 нм, который зависит от различных факторов – температуры, концентрации и типа восстановителя.

• Исследовано влияние некоторых стабилизаторов на устойчивость золя золота, синтезированного гидрохиноновым методом.  Показано, что все исследованные типы стабилизаторов обеспечивают стабильность золей золота в течение нескольких часов.

Авторы выражают благодарность Н.А. Лобановой (Московский технологический университет, институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова) за измерение дзета-потенциалов, А.Е. Баранчикову (Институт общей и неорганической химии РАН) за помощь в получении микрофотографий наночастиц.

#### Список литературы:

1. Shah M., Badwaik V., Kherde Y., Waghwani H.K., Modi T., Aguilar Z.P., Rodgers H., Hamilton W., Marutharaj T., Webb C., Lawrenz M.B., Dakshinamurthy R. Gold nanoparticles: Various methods of synthesis and antibacterial applications // Frontiers in Bioscience. 2014. № 19. P. 1320–1344.

2. Aherne D., Ledwith D.M., Gara M., Kelly J.M. Optical properties and growth aspects of silver nanoprisms produced by a highly reproducible and rapid synthesis at room temperature // Adv. Funct. Mater. 2008. № 18. P. 2005–2016.

3. Millstone J.E., Hurst S.J., Metraux G.S., Cutler J.I., Mirkin C.A. Colloidal gold and silver triangular nanoprisms // Small. 2009. № 5. P. 646–664.

4. Sun Y.G. Metal nanoplates on semiconductor substrates // Adv. Funct. Mater. 2010. № 20. P. 3646–3657.

5. Bastys V., Pastoriza-Santos I., Rodríguez-González B., Vaisnoras R., Liz-Marzán L.M. Formation of silver nanoprisms with surface plasmons at communication wavelengths // Adv. Funct. Mater. 2006. № 16. P. 766–773.

6. http://www.samsung.com/global/tv/ (Дата обращения: 15.03.2017)

7. Ершов Б.Г. Наночастицы металлов в водных растворах: электронные, оптические и каталитические свойства // Рос. хим. журн. 2001. Т. XLV. № 3. С. 20–30.

8. Gao C., Goebl J., Yin Y. Seeded growth route to noble metal nanostructures // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. P. 3898–3909.

9. Silva J. N., Saade J., Farias P. M. A., Falcão E. H. L. Colloidal synthesis of silver nanoprisms in aqueous medium: Influence of chemical compounds in UV/Vis absorption spectra // Advances in Nanoparticles. 2013. № 2. P. 217-222.

10. Zhang C., Sun L-D., Yan C-H. Noble metal plasmonic nanostructure related chromisms // Inorg. Chem. Front. 2016. № 3. P. 203–217.

11. Ye X.C., Jin L.H., Caglayan H., Chen J., Xing G.Z., Zheng C., Doan-Nguyen V., Kang Y.J., Engheta N., Kagan C.R., Murray C.B. Design of an ultra-sensitive gold nanorod colorimetric sensor and its application based on formaldehyde reducing  $Ag^+$  // ACS Nano. 2012.  $N_{\rm D}$  6. P. 2804–2817.

12. Ye X.C., Gao Y.Z., Chen J., Reifsnyder D.C., Zheng C., Murray C.B. Seeded growth of monodisperse gold nanorods using bromide-free surfactant mixtures // Nano Lett. 2013. № 13. P. 2163–2171.

13. Ye X.C., Zheng C., Chen J., Gao Y.Z., Murray C.B. Using binary surfactant mixtures to simultaneously improve the dimensional tunability and monodispersity in the seeded growth of gold nanorods // Nano Lett. 2013. № 13. P. 765–771.

#### **References:**

1. Shah M., Badwaik V., Kherde Y., Waghwani H.K., Modi T., Aguilar Z.P., Rodgers H., Hamilton W., Marutharaj T., Webb C., Lawrenz M.B., Dakshinamurthy R. Gold nanoparticles: Various methods of synthesis and antibacterial applications // Frontiers in Bioscience. 2014. № 19. P. 1320–1344.

2. Aherne D., Ledwith D.M., Gara M., Kelly J.M. Optical properties and growth aspects of silver nanoprisms produced by a highly reproducible and rapid synthesis at room temperature // Adv. Funct. Mater. 2008. № 18. P. 2005–2016.

3. Millstone J.E., Hurst S.J., Metraux G.S., Cutler J.I., Mirkin C.A. Colloidal gold and silver triangular nanoprisms // Small. 2009. № 5. P. 646–664.

4. Sun Y.G. Metal nanoplates on semiconductor substrates // Adv. Funct. Mater. 2010. № 20. P. 3646–3657.

5. Bastys V., Pastoriza-Santos I., Rodríguez-González B., Vaisnoras R., Liz-Marzán L.M. Formation of silver nanoprisms with surface plasmons at communication wavelengths // Adv. Funct. Mater. 2006. № 16. P. 766–773.

6. http://www.samsung.com/global/tv/ (Date of access: 15.03.2017)

7. Ershov B.G. Metal nanoparticles in aqueous solutions: electronic, optical and catalytic properties // Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal (Russian Chemical Journal) 2001. V. XLV. № 3. P. 20–30. (in Russ.)

8. Gao C., Goebl J., Yin Y. Seeded growth route to noble metal nanostructures // J. Mater. Chem. C. 2013. V. 1. P. 3898–3909.

9. Silva J. N., Saade J., Farias P. M. A., Falcão E. H. L. Colloidal synthesis of silver nanoprisms in aqueous medium: Influence of chemical compounds in UV/Vis absorption spectra // Advances in Nanoparticles. 2013. № 2. P. 217-222.

10. Zhang C., Sun L-D., Yan C-H. Noble metal plasmonic nanostructure related chromisms // Inorg. Chem. Front., 2016. № 3. P. 203–217.

11. Ye X.C., Jin L.H., Caglayan H., Chen J., Xing G.Z., Zheng C., Doan-Nguyen V., Kang Y.J., Engheta N., Kagan C.R., Murray C.B. Design of an ultra-sensitive gold nanorod colorimetric sensor and its application based on formaldehyde reducing  $Ag^+$  // ACS Nano. 2012. No 6. P. 2804–2817.

12. Ye X.C., Gao Y.Z., Chen J., Reifsnyder D.C., Zheng C., Murray C.B. Seeded growth of monodisperse gold nanorods using bromide-free surfactant mixtures // Nano Lett. 2013. № 13. P. 2163–2171.

13. Ye X.C., Zheng C., Chen J., Gao Y.Z., Murray C.B. Using binary surfactant mixtures to simultaneously improve the dimensional tunability and monodispersity in the seeded growth of gold nanorods // Nano Lett. 2013. № 13. P. 765–771.

14. Бычковский П.М., Кладиев А.А., Соломевич С.О., Щеголев С.Ю. Золотые наночастицы: синтез, свойства, биомедицинское применение // Рос. биотерапевт. журн. 2011. № 3. Т. 10. С. 37–46.

14. Bychkovskiy P.M., Kladiev A.A., Solomevich S.O., Schegolev S.Yu. Gold nanoparticles: Synthesis, properties, biomedical application // Rossiyskiy bioterapevticheskiy zhurnal (Russian Biotherapeutic Journal). 2011. № 3. V. 10. P. 37–46. (in Russ.)

### Об авторах:

**Фасхутдинова Илена Ильшатовна,** студент кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Михайлов Александр Сергеевич,** кандидат технических наук, старший научный сотрудник кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Шапиро Борис Исаакович, доктор химических наук, профессор кафедры физической химии им. Я.К. Сыркина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

### About authors:

*Ilena I. Faskhutdinova*, Student, Ya.K. Syrkin Chair of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Alexander S. Mikhailov, Ph.D. (Engineering), Senior Researcher, Ya.K. Syrkin Chair of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Boris I. Shapiro, Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Ya.K. Syrkin Chair of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

УДК 53.092:665.63

# ПРЕВРАЩЕНИЕ КОРОТКОЦЕПНЫХ *н*-АЛКАНОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ КАВИТАЦИИ

# В.Н. Торховский<sup>1</sup>, С.Н. Антонюк<sup>1,@</sup>, С.И. Воробьев<sup>2</sup>, М.В. Николаева<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

<sup>2</sup>Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова, Москва 119991, Россия

<sup>®</sup>Автор для переписки, e-mail: antonyuk2006@yandex.ru

Наличие в нефтяном и газоконденсатном сырье углеводородов парафинового ряда (н-алканов) во многом определяет структуру и свойства нефтяных дисперсных систем (НДС). Короткоцепные н-алканы ( $C_8-C_{17}$ ) входят в состав дисперсионной среды НДС. При переработке нефти они концентрируются в дистиллятных фракциях и влияют на эксплуатационные характеристики товарных моторных топлив. В работе исследовали влияние гидродинамической кавитации на короткоцепные н-алканы Источником кавитации служил дезинтегратор высокого давления ДА-1. Давление сжатия, создаваемое плунжерным насосом в ДА-1, составляло 50 МПа, кавитационное воздействие осуществляли последовательно три раза. Объект исследования – нефтяной жидкий парафин, содержащий 96.5% масс. н-алканов С\_-С\_1 (в том числе 88.2% масс.  $C_{14}-C_{17}$ ) и 2.5% масс. изоалканов  $C_{10}-C_{20}$ , остальное – примеси углеводородов других классов. Результаты ГЖХ показали, что суммарная конверсия исходных н-алканов С14-С17 не велика, но устойчиво возрастала: после первого цикла кавитации она составила 1.4%, после второго – 2.7%, после третьего – 3.6%. При наибольшей конверсии содержание н-алканов C<sub>8</sub>-C<sub>13</sub> в нефтяном жидком парафине увеличилось на 1.9% масс. (28% отн.), н-алканов C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub> - на 0.6% масс. (36% отн.). Полученная информация позволит прогнозировать, каким образом наличие в нефтяном и газоконденсатном сырье короткоцепных н-алканов скажется на изменении его углеводородного и фракционного состава после кавитации.

**Ключевые слова:** гидродинамическая кавитация, короткоцепные н-алканы, диспропорционирование, изомеризация.

## TRANSFORMATION OF SHORT-CHAIN *n*-ALKANES UNDER TREATMENT OF HYDRODYNAMIC CAVITATION

# V.N. Torkhovsky<sup>1</sup>, S.N. Antonyuk<sup>1,@</sup>, S.I. Vorobyev<sup>2</sup>, M.V. Nikolaeva<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

<sup>2</sup>I.M. Sechenov First Moscow State Medical University, Moscow 119991, Russia <sup>®</sup>Corresponding author e-mail: antonyuk2006@yandex.ru

The structure and properties of oil disperse systems (ODS) are mainly determined by the presence of paraffin hydrocarbons (n-alkanes) in the crude oil and natural gas liquid. Short-chain n-alkanes ( $C_8-C_{17}$ ) are part of ODS dispersion medium. Under oil refining treatment, they concentrate in the distillate fractions and influence the operation characteristics of product liquid fuels and natural gas liquid. We studied the influence of hydrodynamic cavitation on the short-chain n-alkanes. Cavitation was produced by a high pressure disintegrator DA-1. A plunger pump produced compression pressure 50 MPa. Cavitation treatment was applied three times in a row. The research object was liquid oil paraffin containing 96.5% wt. n-alkanes  $C_9-C_{21}$  (including 95% wt.  $C_9-C_{17}$ ) and 2.5% wt. isoalkanes  $C_{10}-C_{20}$ ; the balance was a mixture of other hydrocarbons. The results of GLC demonstrated that the total conversion of initial n-alkanes  $C_{14}-C_{17}$  was not high, but it grew

growing constantly: after the 1st cavitation cycle – 1.4%, after the 2nd cavitation cycle – 2.7%, after the 3rd one – 3.6%. At the highest conversion, the concentration of n-alkanes  $C_8 - C_{13}$  in liquid oil paraffin increased by 28% rel., and the concentration of n-alkanes  $C_{18} - C_{22}$  – by 36% rel. The information obtained allows predicting the influence of the short-chain n-alkanes present in the oil feed on alterations of its hydrocarbon and fraction composition after cavitation.

### Keywords: hydrodynamic cavitation, short-chain n-alkanes, disproportioning, isomerization.

Повышение глубины переработки жидкого углеводородного сырья (нефтяного и газоконденсатного) является актуальной задачей. Исследования, направленные на улучшение характеристик и увеличение выхода ценных дистиллятов – базовых компонентов для выработки качественных товарных нефтепродуктов, проводят с применением различных физических методов активации (модификации) сырья.

Так, для переработки нефтяных остатков в присутствии катализатора (оксид алюминия) использовали механохимическое воздействие [1] в планетарной мельнице (АГО-3). После перегонки активированного остатка наблюдали незначительное увеличение выхода фракции НК – 320 °С, концентрации в нефти ароматических углеводородов C<sub>8</sub>–C<sub>10</sub>, а также *н*-алканов C<sub>16</sub>–C<sub>17</sub> и C<sub>29</sub>–C<sub>32</sub>; содержание *н*-алканов C<sub>6</sub>–C<sub>15</sub> и C<sub>18</sub>–C<sub>28</sub> в сырье снизилось.

В работе [2] лазерному воздействию ( $\lambda = 980\pm 5$  нм, мощность излучения 92.9 мВт) подвергали прямогонную бензиновую фракцию 31–160 °С, выделенную из газового конденсата. Установлено, что под воздействием лазерного излучения наибольшим превращениям подверглись *н*- и изоалканы C<sub>7</sub>–C<sub>11</sub>. Высокой конверсии этих компонентов достигнуто не было при ожидаемом увеличении октанового числа на 5-7 единиц.

Углубленная переработка углеводородов, выделенных из нефтешламов, по традиционным технологиям возможна с привлечением предварительной обработки сырья физическими методами (СВЧ-обработка). В работе [3] изучали процесс каталитического крекинга углеводородов, выделенных из донных осадков шламонакопителей. Их состав (% масс.): вода – 1.8; механические примеси – 1.14; сера – 2.03; парафиновые углеводороды – 39.9; нафтеновые – 32.5; ароматические – 27.6. Активацию нефтешлама проводили высокочастотным электромагнитным излучением. Активированный нефтешлам подвергали каталитическому крекингу при температуре 500 °C в присутствии промышленного высококремнеземного катализатора ДА-250. После активации нефтешлама в течение 4 ч при крекинге выход фракции, выкипающей до 360 °C, составил 79% масс. против ~67% масс. в исходном сырье.

Эффект от воздействия физических факторов, использованных в работах [1–3], в значительной степени связан с превращением углеводородов парафинового ряда, содержащихся в сырье. По современным представлениям о физикохимии нефти, наличие *н*-алканов различной молекулярной массы влияет на формирование структуры и свойств нефтяных дисперсных систем (НДС), а также на образование асфальтосмолопарафиновых отложений при добыче, транспорте и хранении нефтяного сырья [4]. В зависимости от числа атомов углерода в молекуле *н*-алканов последние делят на короткоцепные ( $C_8 - C_{17}$ ), среднецепные ( $C_{18} - C_{40}$ ) и длинноцепные ( $C_{41} - C_{100}$ ) [5].

За счет выделившейся энергии при воздействии кавитации происходит разрыв связей С–С и С–Н в молекулах *н*-алканов с образованием свободных радикалов, реакции которых определяют состав и свойства конечных продуктов [6–10]. Кавитационное воздействие на более сложное по составу нефтяное сырье при последующем использовании традиционных термических (термокаталитических) технологий дает возможность повысить выход ценных продуктов и таким образом увеличить глубину переработки нефти [11–13]. В настоящее время в нашей стране и за рубежом разработка кавитационных технологий для нефтепереработки представляет не только научный интерес, но и имеет коммерческую привлекательность [13–15].

Средне- и длинноцепные н-алканы при нормальных (близких к комнатной) и пониженных температурах находятся в дисперсной фазе НДС. Воздействие единичного импульса (одного цикла) гидродинамической кавитации на среднецепные алканы С21-С38 (в виде 5%-го раствора твердого парафина в н-додекане) исследовали с использованием дезинтегратора ДА-1 при давлении сжатия (P<sub>сж</sub>) 30–35 МПа [9]. По данным ГЖХ, после кавитации в составе парафина появилось 3.1-4.9% масс. углеводородов С<sub>6</sub>-С<sub>20</sub>, конкретное количество которых зависело от начальной температуры раствора. Указанные продукты реакции образовались за счет кавитационного разложения алканов С25-С35. Подтверждением этого может служить тот факт, что включение в состав нефти, содержание парафина в которой составляло 0.5% масс., расплава упомянутого парафина (до 6.5% масс.) при атмосферно-вакуумной перегонке после кавитации привело к повышению выхода керосино-газойлевой фракции 200-360 °C на 3.4% масс. и к увеличению в ней на 3.8% масс. концентрации *н*-алканов C<sub>13</sub>-C<sub>20</sub> [9].

Короткоцепные *н*-алканы входят в состав дисперсионной среды НДС. При переработке нефти они концентрируются в дистиллятных фракциях и в значительной степени определяют свойства вырабатываемых моторных топлив. Результаты, полученные в работе [10] при воздействии единичного импульса кавитации на алканы С<sub>13</sub>-С<sub>15</sub> при более высоком, чем в работе [9], Р (50 МПа), нельзя рассматривать в широком плане, распространяя их на все короткоцепные н-алканы. Их, скорее всего, следует трактовать как частный случай превращения примесных соединений (*н*-С<sub>13</sub>Н<sub>28</sub> с концентрацией 0.22% масс. и *н*-С<sub>15</sub>Н<sub>32</sub> с концентрацией 0.13% масс., а также монометилтридеканов с суммарным содержанием 2.19% масс.) в растворителе - *н*-С<sub>14</sub>Н<sub>20</sub>, концентрация которого в исходной смеси составляла 97.46% масс. Показано, что часть примесных соединений участвовала в реакции диспропорционирования (*н*-алканы С<sub>13</sub>Н<sub>28</sub> и С<sub>15</sub>Н<sub>32</sub> между собой) и изомеризации (каждый из монометилтридеканов). В обеих реакциях конечным продуктом являлся н-С14H30. Соединений, содержащих в молекуле менее 13 и более 15 атомов углерода, после кавитации обнаружено не было. Таким образом, и в [9], и в [10] короткоцепные н-алканы при кавитационном воздействии являлись продуктами реакции, а не реагентами.

В настоящей работе продолжено изучение влияния гидродинамической кавитации на короткоцепные *н*-алканы для получения надежных результатов, основанных на превращениях более широкого круга соединений этого гомологического ряда. Полученная информация позволит прогнозировать, каким образом наличие в нефтяном и газоконденсатном сырье короткоцепных *н*-алканов скажется на изменении его углеводородного и фракционного состава после кавитации.

#### Экспериментальная часть

Объектом исследования служил нефтяной жидкий парафин, выработанный по ТУ 0255-024-05766480-2006 на ООО ПО «Киришинефтеоргсинтез». Кавитационное воздействие осуществляли в дезинтеграционном аппарате ДА-1. В отличие от [10], для достижения глубоких превращений жидкую фракцию подвергали кавитации последовательно три раза. Состав фракции до и после кавитации определяли с помощью ГЖХ. Принцип работы ДА-1 и методика анализа описаны в [9, 10].

### Результаты и их обсуждение

В табл. 1 представлен полный групповой углеводородный состав жидкого нефтяного парафина.

В табл. 2 приведено содержание *н*- и изоалканов в узких по составу фрагментов группах парафина. Отдельно следует охарактеризовать примеси углеводородов других классов, входящих в состав парафина.

	1 1			0	1		1		1	(0/	)
Гарина		1 NVITIODOU	VEREPORODO	LIM COCTOR	marinin	WHINDED	UPUTTUATA	$\pi_{2}n_{2}$	huua	V/0	Macch
гаолица		L DYIIIODON	уплеводородн	bin cociab	фракции	мидкого	псфілного	mapa	prina	. / U	mace.
					11 '					< · · ·	

VEROBORODORU	Цанали ин й соотар	После кавитационного воздействия				
углеводороды	пачальный состав	Один цикл	Два цикла	Три цикла		
н-Алканы	96.55	96.35	95.69	95.84		
Изоалканы	2.55	2.47	3.11	2.96		
Циклоалканы	0.27	0.14	0.12	0.10		
Ароматические соединения	0.55	0.78	0.69	0.73		
Гибридные соединения	0.08	0.10	0.33	0.29		
Моноолефины	-	0.16	0.06	0.08		
Всего	100.00	100.00	100.00	100.00		

Таблица 2. Содержание н- и изоалканов в составе фракции жидкого нефтяного парафина (% масс.)

37		После кавитационного воздействия			
углеводороды	Начальный состав	Один цикл	Два цикла	Три цикла	
<i>н</i> -С <sub>8</sub> Н <sub>18</sub>	-	-	-	0.01	
изо-С <sub>8</sub> Н <sub>18</sub>	-	-	-	-	
$H-C_9H_{20}$	0.01	0.01	0.03	0.04	
изо-С <sub>9</sub> Н <sub>20</sub>	-	-	-	0.01	
$H - C_{10}H_{22} - H - C_{13}H_{28}$	6.74	7.37	7.89	8.57	
изо-С <sub>10</sub> H <sub>22</sub> – изо-С <sub>13</sub> H <sub>28</sub>	0.52	0.39	0.54	0.66	
$H - C_{14}H_{30} - H - C_{17}H_{36}$	88.23	86.99	85.80	85.10	
изо-С <sub>14</sub> Н <sub>30</sub> – изо-С <sub>17</sub> Н <sub>36</sub>	1.00	1.21	1.88	0.66	
$H-C_{18}H_{38} - H-C_{20}H_{42}$	1.32	1.67	1.63	1.73	
изо-С <sub>18</sub> Н <sub>38</sub> – изо-С <sub>20</sub> Н <sub>42</sub>	1.03	0.87	0.35	1.26	
$H-C_{21}H_{44}$	0.25	0.31	0.28	0.32	
изо-С <sub>21</sub> Н <sub>44</sub>	-	-	0.34	0.13	
$H-C_{22}H_{46}$	-	-	0.06	0.07	
изо-С <sub>22</sub> Н <sub>46</sub>	-	-	-	0.21	
Всего	99.10	98.82	98.80	98.77	

Ароматические соединения изначально представлены десятью алкилпроизводными бензола  $C_9-C_{11}$ , содержание каждого из которых составляет 0.01–0.08% масс. Кроме этого, присутствуют 1,3- и 2,7-диметилнафталины с суммарной концентрацией 0.15% масс. После кавитационного воздействия других ароматических соединений не обнаружено, менялось лишь содержание упомянутых углеводородов.

Циклоалканы в парафине – производные циклогексана с содержанием от 3 до 7 атомов углерода в двух-трех алкильных заместителях.

Соединения смешанного строения (гибридные) во всех образцах парафина до и после кавитации присутствуют в виде диметилтетрагидронафталинов.

Непредельные соединения, образовавшиеся при кавитации, в основном – тетрадецены с меняющимся (3, 7 и 4) положением двойной связи в молекулах в зависимости от условий кавитации.

Из приведенных в табл. 1 и 2 данных видно, что суммарная концентрация *н*- и изоалканов в исходном образце парафина составляла примерно 99% масс. и практически не изменялась после каждого цикла кавитационного воздействия. Заметно изменилось соотношение между группами *н*- и изоалканов, содержащими  $C_8-C_{13}$ ,  $C_{14}-C_{17}$  и  $C_{18}-C_{22}$  атомов углерода в молекулах. Трансформация состава парафина за счет кавитации выразилась также в изменении соотношения между *н*- и изоалканами внутри упомянутых выше групп углеводородов (см. табл. 2).

Можно также отметить некоторое увеличение содержания в парафине моноолефинов (реакция дегидрирования) и появление в нем после 2-го и 3-го циклов кавитации низкомолекулярных *н*-алканов  $C_8$  и изоалканов  $C_9$ , а также их высокомолекулярных гомологов  $C_{21}$ – $C_{22}$ . Изменение концентрации в парафине других, помимо алканов, углеводородов (суммарно их примерно 1% масс.) могло быть вызвано протеканием вторичных реакций, приводящих к выделению водорода.

При анализе зависимостей, характеризующих одновременное изменение (в основном, снижение) в этой смеси концентраций индивидуальных *н*-алканов  $C_{14}-C_{17}$  (реагентов), можно установить, что степень превращения каждого из них по мере увеличения числа циклов кавитации не была одинаковой и постоянной (рис. 1).

После трех циклов кавитации конверсия *н*-алканов составила (%):  $\mu$ -C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> – 6.9;  $\mu$ -C<sub>14</sub>H<sub>30</sub> – 3.5;  $\mu$ -C<sub>15</sub>H<sub>32</sub> – 1.9;  $\mu$ -C<sub>17</sub>H<sub>36</sub> – 1.5.

Приведенные в табл. 1 и 2 результаты дают основание считать, что основные направления превращения короткоцепных *н*-алканов связаны с реакциями диспропорционирования, где n = 14–17, x = 3–6:

$$2C_{n}H_{2n+2} \leftrightarrow C_{n-x}H_{2n+2-2x} + C_{n} + xH_{2n+2+2x}$$
(1)



**Рис. 1.** Изменение концентрации индивидуальных *н*-алканов C<sub>14</sub>–C<sub>17</sub> в зависимости от условий кавитации в ДА-1.

и изомеризации

н-алканы ↔ изоалканы

(2)

Анализ графических зависимостей (рис. 1) показывает, что равновесие реакции (1), в зависимости от условий кавитации, сдвигается как в сторону образования продуктов реакции (в подавляющем большинстве), так и в противоположном направлении (после второго цикла кавитации для  $H-C_{14}H_{30}$  и после третьего – для  $H-C_{15}H_{32}$ ). Об обратимом характере реакции изомеризации (2) можно судить по данным, содержащимся в табл. 1 и 2.

Влияние условий кавитации на содержание в жидком парафине *н*-алканов  $C_{11}-C_{13}$  (n < 14) представлено на рис. 2, об изменении концентрации их гомологов  $C_{18}-C_{22}$  (n >14) можно судить по данным, приведенным в табл. 2.



**Рис. 2.** Изменение концентрации индивидуальных *н*-алканов C<sub>11</sub>–C<sub>13</sub> в зависимости от условий кавитации в ДА-1.

Видно, что наблюдаемый результат (число молей сопоставляемых соединений) не соответствует ожидаемому по реакции 1. В связи с этим можно предположить наличие промежуточных реакций, в которых относительно более высокомолекулярные *н*-алканы С<sub>18+</sub> превращаются в низкомолекулярные соединения. Таковыми могут быть, например, реакции, протекающие по механизму «конденсация – деление»:

$$C_{18}H_{38} + C_{20}H_{42} + [H_2] \rightarrow 2C_{13}H_{28} + C_{12}H_{26}$$
 (3)

$$C_{19}H_{40} + C_{21}H_{44} + [2H_2] \rightarrow C_8H_{18} + C_{10}H_{22} + 2C_{11}H_{24}$$
 (4)

Реакции, приводящие к увеличению числа молей продуктов, требуют дополнительного количества водорода. При отсутствии внешнего источника последнего необходимое его количество для реакций

#### Список литературы:

1. Дудкин Д.В., Кульков М.Г., Шестакова Е.Н., Якубенок А.А., Новиков А.А. Переработка нефтяных остатков в условиях механохимического воздействия // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 4. С. 34–37.

2. Завалинская И.С., Чиж Д.В., Ясьян Ю.П. Изменение свойств нефтяных фракций при лазерном воздействии // Химия и технология топлив и масел. 2014. № 1. С. 9–11.

3. Колесников И.М., Фролов В.И., Борзаев Х.Х. Глотов А.П., Кардашев С.В. Математическое моделирование каталитического крекинга нефтешлама, подвергнутого электромагнитной активации // Химия и технология топлив и масел. 2015. № 6. С. 16–20.

4. Сафиева Р.З. Физикохимия нефти. Физико-химические основы технологии переработки нефти. М.: Химия, 1998. 448 с.

5. Патрикеев Г.А. Структурный подход при изучении физических свойств жидких н-алканов и полиметиленов // ДАН СССР. 1975. Т. 221. № 1. С. 134–137.

6. Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С., Берлизова Ю.Ю. Расчет средневзвешенного числа циклов кавитационной интенсификации крекинга нефтяного сырья // Химия и технология топлив и масел. 2009. № 2. С. 47–50.

7. Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С. Моделирование влияния кавитации на крекинг углеводородов нефти // Химия и технология топлив и масел. 2012. № 1. С. 35–40.

8. Промтов М.А. Перспективы применения кавитационных технологий для интенсификации химико-технологических процессов. // Вестник ТГТУ. 2008. Т. 14. № 4. С. 861–868.

9. Торховский В.Н., Воробьев С.И., Егорова Е.В., Антонюк С.Н., Городский С.Н. Превращение

3 и 4 получено за счет дегидрирования части алканов линейного и циклического строения (см. табл. 1).

Полученные в настоящей работе результаты подтвердили и дополнили информацию о характере основных направлений превращения (обратимые реакции диспропорционирования и изомеризации) короткоцепных *н*-алканов под влиянием гидродинамической кавитации в ДА-1, полученную ранее [10]. Присутствие таких углеводородов в составе нефти и газового конденсата позволяет за счет гидродинамической кавитации несколько повысить содержание *н*- и изоалканов  $C_{18}$ - $C_{22}$  (пределы выкипания 310–370 °C) и, в большей степени,  $C_8$ - $C_{13}$  (выкипают в диапазоне 125–235 °C).

Исследования проводили в рамках выполнения Государственного задания Минобрнауки РФ. Шифр «Катализатор». Код проекта 10.8454.2017/БЧ.

### **References:**

1. Dudkin D.V., Kul'kov M.G., Shestakova E.N., Yakubenok A.A., Novikov A.A. Processing of oil residues under mechano-chemical treatment // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel (Chemistry and Technology of Fuels and Oils). 2012. № 4. P. 34–37. (in Russ.).

2. Zavalinskaya I.S., Chizh D.V., Yasyan Yu.P. Changes of properties of oil fractions under laser treatment // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel (Chemistry and Technology of Fuels and Oils). 2014. № 1. P. 9–11. (in Russ.).

3. Kolesnikov I.M., Frolov V.I., Borzaev H.H., Glotov A.P., Kardashev S.V. Math modeling of oil sludge catalytic cracking, which was treated by electromagnetic activation. // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel (Chemistry and Technology of Fuels and Oils). 2015.  $N_{\odot}$  6. P. 16–20 (in Russ.).

4. Safieva R.Z. Oil physics and chemistry. Physical and chemical basics of oil processing technology. M.: Khimiya Publ., 1998. 448 p. (in Russ.).

5. Patrikeev G.A. Structured approach to study physical properties of liquid n-alkanes and polymethylenes // DAN SSSR (Reports of Science Academy of USSR). 1975. V. 221. № 1. P. 134–137 (in Russ.).

6. Nesterenko A.I., Berlizov Yu.S., Berlizova Yu.Yu. Calculation of average weighted amount of cavitation cycles for stimulation of oil feed cracking. // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel (Chemistry and Technology of Fuels and Oils). 2009. № 2. P. 47–50 (in Russ.).

7. Nesterenko A.I., Berlizov Yu.S. Simulation of cavitation influence on the cracking of the oil hydrocarbons. // Khimiya i tekhnologiya topliv i masel (Chemistry and Technology of Fuels and Oils). 2012. № 1. P. 35–40. (in Russ.).

8. Promtov M.A. Prospects of cavitation technologies application for stimulation of chemical technology processes. // Vestnik TGTU (Reports of TGTU). 2008. V.14. № 4. P. 861–868. (in Russ.).

алканов под действием единичного импульса гидродинамической кавитации. П. Поведение среднецепных алканов  $C_{21}$ - $C_{38}$  // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 4. С. 59–69.

10. Торховский В.Н., Воробьев С.И., Егорова Е.В., Иванов С.В., Городский С.Н. Превращение алканов под действием единичного импульса гидродинамической кавитации. І. Поведение алканов С<sub>13</sub>-С<sub>15</sub> // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 6. С. 27–36.

11. Торховский В.Н., Воробьев С.И., Антонюк С.Н., Егорова Е.В., Иванов С.В., Кравченко В.В., Городский С.Н. Использование многоцикловой кавитации для интенсификации переработки нефтяного сырья // Технологии нефти и газа. 2015. № 2. С. 9–17.

12. Нестеренко А.И., Берлизов Ю.С. Увеличение глубины переработки нефти путем кавитационной интенсификации крекинга нефтепродуктов // Вопросы химии и хим. технологии. 2015. Т. 2 (100). С. 92–103.

13. Иванов С.В., Воробьев С.И., Торховский В.Н., Герзелиев И.М. Применение гидродинамической кавитации для повышения эффективности каталитического крекинга вакуумного газойля // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 3. С. 67–69.

14. Курочкин А.К., Хазеев Р.Р. Экспериментальный поиск перспективной технологии глубокой переработки ашальгинской сверхвязкой нефти // Сфера. Нефть и газ. 2016. № 2 (52). С. 62–79.

15. Фомичев-Замилов М. Новая технология upgrade битума // Oil&Gas Journal Russia. 2015. February. P. 66–71.

9. Torkhovsky V.N., Vorobyev S.I., Egorova E.V., Antonyuk S.N., Gorodsky S.N. Conversion of alkanes under influence of single impulse of hydrodynamic cavitation. II. Behavior of middle-chain alkanes  $C_{21}-C_{38}$ // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2014. V. 9. Nº 4. P. 59–69. (in Russ.).

10. Torkhovsky V.N., Vorobyev S.I., Egorova E.V., Ivanov S.V., Gorodsky S.N. Conversion of alkanes under influence of single impulse of hydrodynamic cavitation. I. Behavior of alkanes  $C_{13}$ – $C_{15}$  // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2013. V. 8. № 6. P. 27–36. (in Russ.).

11. Torkhovsky V.N., Vorobyev S.I., Antonyuk S.N., Egorova E.V., Ivanov S.V., Kravchenko V.V., Gorodsky S.N. Application of multicycle cavitation for stimulation of oil processing // Tekhnologii nefti i gaza (Oil and Gas Technologies). 2015. № 2. P. 9–17. (in Russ.).

12. Nesterenko A.I., Berlizov Yu.S. Increasing depth of oil processing using cavitation stimulation of petrochemicals cracking//Voprosikhimiiikhimicheskoy tekhnologii (Chemistry and Chemical Technology topics). 2015. V. 2 (100). P. 92–103. (in Russ.).

13. Ivanov S.V., Vorobyev S.I., Torkhovsky V.N., Gerzeliev I.M. Application of hydrodynamic cavitation in order to increase efficiency of catalytic cracking of vacuum gasoil // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2013. V. 8. № 3. P. 67–69. (in Russ.).

14. Kurochkin A.K., Khazeev R.R. Experimental research for promising technology of deep processing of Ashalgin super viscous oil // Sfera. Neft' i gaz (Sphere. Oil and Gas). 2016. № 2 (52). P. 62–79. (in Russ.).

15. Fomichev-Zamilov M. New technology of bitumen upgrade // Oil & Gas Journal Russia. 2015. February. P. 66–71. (Translation to Russ. by D. Kazakov).

### Об авторах:

**Торховский Валерий Николаевич**, кандидат технических наук, главный специалист кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Антонюк Сергей Николаевич,** кандидат технических наук, доцент кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Воробьев Сергей Иванович,** доктор биологических наук, профессор, ФГБОУ ВО «Первый Московский государственный медицинский университет им. И.М. Сеченова» Минздрава России, (119991, Россия, Москва, ул. Трубецкая, д. 8, стр. 2).

**Николаева Марина Вячеславовна,** студентка кафедры технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А.Н. Башкирова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

#### About authors:

**Valery N. Torkhovsky**, Ph.D. (Engineering), Chief Specialist of the A.N. Bashkirov Chair of Technology of Petrochemical Synthesis and Artificial Liquid Fuel, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

**Sergey N. Antonyuk**, Ph.D. (Engineering), Associate Professor of the A.N. Bashkirov Chair of Technology of Petrochemical Synthesis and Artificial Liquid Fuel, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Sergey I. Vorobyev, Dr.Sc. (Biology), Professor, I.M. Sechenov First Moscow State Medical University (8-2, Trubetskaya St., 119991, Moscow, Russia).

*Marina V. Nikolaeva*, Student, A.N. Bashkirov Chair of Technology of Petrochemical Synthesis and Artificial Liquid Fuel, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

# МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 004.94

# ТЕОРЕТИКО-МНОЖЕСТВЕННОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОДЕЛЕЙ ХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ

# Е.В. Бурляева<sup>@</sup>, В.В. Бурляев, В.С. Цеханович

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия <sup>®</sup>Автор для переписки, e-mail: lenbur@yandex.ru

Разработана методика формализованного описания функциональных моделей химического производства на основе теории графов. Модель представляется в виде совокупности ориентированных помеченных графов, иерархически упорядоченную с помощью отношения детализации. Вначале описана процедира преобразования отдельной диаграммы в помеченный граф, включающая в себя добавление служебных вершин и дуг. Вершины графа соответствуют функциональным блокам, границам и точкам ветвления стрелок диаграммы; дуги графа соответствуют стрелкам диаграммы. Приведены графические описания типовых взаимосвязей функциональных блоков: выход-вход, выход-управление, выход-механизм. Разработаны процедуры для преобразования граничных и ветвящихся стрелок. Преобразование ветвящихся стрелок выполняется в зависимости от изменения меток ветвей. Каждой ветвящейся стрелке соответствует подграф, включающий несколько дуг и, возможно, дополнительные вершины. Помеченные ориентированные графы задаются в теоретико-множественной нотации, содержащей метки дуг и роли вершин. Иерархия диаграмм задается с помощью отношения декомпозиции, которое связывает родительскую диаграмму, дочернюю диаграмму и детализириемый блок. В качестве примера выполнено построение теоретико-множественного описания функциональной модели получения винилацетата. Применение мощного математического аппарата, накопленного в рамках теории графов, для верификации и анализа функциональных диаграмм на основе предложенного формализованного описания является областью дальнейших исследований.

**Ключевые слова:** функциональное моделирование, верификация функциональной модели, теория множеств, теория графов, получение винилацетата.

# SET-THEORETIC DESCRITPION OF FUNCTIONAL MODELS OF CHEMICAL MANUFACTURING

# E.V. Burlyaeva<sup>@</sup>, V.V. Burlyaev, V.S. Tsekhanovich

Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia <sup>®</sup> Corresponding author e-mail: lenbur@yandex.ru

The technique for the formalized description of functional models of chemical manufacturing is developed. The technique is based on graph theory. The model is described as a set of oriented labeled graphs that are hierarchically organized by the decompose relationship. First we describe the conversion of a single diagram to a labeled graph, including adding new nodes and edges. The nodes of the graph correspond to boxes, borders and branching points of the arrows at the diagram. The edges of the graph correspond to the arrows at the diagram. The graph descriptions of the model of base functional relationships such as output-input, output-control, output-mechanism are represented. We develop procedures to convert the border arrows and branch arrows. Conversion of branch arrows is performed depending on changes of the labels of branches. Branching of each arrow corresponds to a subgraph including several edges and perhaps additional nodes. Oriented labeled graphs are described by set-theoretic notation that contains the labels of the edges and the roles of nodes. The hierarchy of diagrams is specified by a decompose relationship, which includes the parent chart, the child chart and the decomposed box. As an example, we present the set-theoretic description of the functional model of vinyl acetate manufacturing. The application of mathematical apparatus built within the framework of graph theory for verification and analysis of functional diagrams based on the proposed formal description is an area for further research.

*Keywords:* functional modeling, verification of functional model, set theory, graph theory, vinyl acetate production.

### Введение

В настоящее время развитие химической отрасли промышленности сопряжено с сокращением продолжительности жизненного цикла технологий производства и управления. Решение задач постоянной модернизации и совершенствования производства невозможно без применения методов формализованного анализа различных аспектов деятельности предприятия [1]. Базой для такого анализа является точное, достаточное, лаконичное, наглядное описание различных аспектов производства и управления [2]. Одним из средств построения такого описания является методология функционального моделирования IDEF0. Методология IDEF0 обеспечивает структурированное, иерархическое, сколь угодно детализированное, формализованное описание процессов производства и управления [3, 4]. Применение методологии IDEF0 для анализа жизненного цикла химических предприятий рассмотрено в работах [5-7].

В России нотация функционального моделирования IDEF0 изложена в Рекомендациях по стандартизации Р 50.1.028-2001 [8], которые содержат описание синтаксиса графического языка. Функциональная модель представляет собой совокупность графических диаграмм, иерархически упорядоченных от обобщенного описания к частному. Основными компонентами нотации IDEF0 являются блоки, стрелки и диаграммы. Каждая модель должна иметь диаграмму верхнего уровня, обеспечивающую наиболее общее описание объекта моделирования. На этой диаграмме объект моделирования представлен единственным блоком; стрелки описывают внешние интерфейсы объекта. Далее выполняется декомпозиция функционального блока посредством создания дочерней диаграммы. Дочерняя диаграмма описывает ту же функцию, что и исходный (родительский) функциональный блок, но более подробно. Таким образом, задается иерархия декомпозиции «родительский блок – дочерняя диаграмма».

Преимущества функциональной модели по сравнению с технологической схемой подробно рассмотрены в [9] и сведены в табл. 1. Как видно из таблицы, функциональное моделирование является более мощным, универсальным и гибким средством описания процессов производства и управления.

Формальные правила построения функциональных моделей изложены в Рекомендациях по стандартизации [8]. На рынке программного обеспечения представлен ряд коммерческих продуктов, в частности, AllFusion ERwin Data Modeler [10, 11], Edraw [12], предназначенных для создания функциональных моделей. Однако в этих программных комплексах как формальный язык описания моделей, так и алгоритмы проверки правильности построения моделей скрыты от пользователя. Разработка формальной системы, включающей в себя язык описания функциональных моделей, а также методики их верификации и анализа, обеспечит поддержку начальных этапов деятельности специалистов в области системного анализа производственных процессов.

Таблица 1. Преимущества функциональных моделей по сравнению с технологическими схемами

Критерий	Технологическая схема	Функциональная модель
Степень детализации	Фиксирована, выбирается до начала описания	Произвольная, в любой момент может быть изменена
Описываемые процессы	Только технологические	Технологические, информационные, процессы управления
Обозначения	ГОСТ 2.793-79 ЕСКД (понятны химикам- технологам)	Р 50.1.028-2001 (понятны широкому кругу специалистов)

Нами предложено теоретико-множественное представление функциональных моделей в виде совокупности ориентированных графов специального вида, связанных отношением детализации. Такое представление обеспечивает возможность применения мощного математического аппарата, накоплен-
ного в рамках теории графов [13], для верификации и анализа функциональных диаграмм.

## Преобразование отдельной функциональной диаграммы в граф

Функциональная диаграмма не является графом по следующим причинам:

• на функциональной диаграмме имеются стрелки, выходящие из границ диаграммы (граничные стрелки), в то время как дуга графа должна связывать две вершины;

• стрелка функциональной диаграммы может ветвиться, дуга графа – не может;

 положение стрелки относительно функционального блока существенно, положение дуги графа относительно его вершины – нет.

Отметим также, что каждая стрелка функциональной диаграммы имеет название, но это название не является уникальным. Поэтому для описания функциональной диаграммы будем использовать граф с помеченными дугами.

Опишем вначале структуру отдельной диаграммы в виде графа.

Такой граф будет включать в себя вершины 3-х типов:

• вершины, задающие функциональные блоки диаграммы;

• 4 служебные вершины, задающие границы диаграммы. Эти вершины вводят для того, чтобы граф не содержал дуг, ведущих «из ниоткуда». Обозначим их: L – левая граница, R – правая граница, U – верхняя граница, D – нижняя граница;

 служебные вершины, задающие точки ветвления стрелок. Поскольку каждая вершина графа должна иметь уникальное имя, необходим специальный механизм генерации уникальных имен служебных вершин.

Дуги графа задают стрелки функциональной диаграммы. Каждая дуга имеет метку, однако эта метка не обязательно является уникальной. Для задания дуги нужно указать вершины, которые она соединяет, и роли этих вершин. Будем указывать роли перед именами вершин и отделять двоеточием. Таким образом, каждой стрелке функциональной диаграммы будет соответствовать дуга графа: название\_дуги (роль\_начальной\_вершины: Имя\_начальной\_вершины,

### роль\_конечной\_вершины: Имя\_конечной\_ вершины)

Стрелкам с ветвлением будет соответствовать несколько (не менее двух) дуг графа.

Теоретико-множественные описания граничных стрелок приведены в табл. 2.

Роль стрелки	Дуга графа
«ВХОД»	Связь(О:L, І:Блок)
«ВЫХОД»	Связь(О:Блок, I:R)
«управление»	Связь(О:U, С:Блок)
«механизм»	Связь(О:D, М:Блок)

Таблица 2. Представление граничных стрелок в виде дуг графа

Далее рассмотрим отношения блоков функциональных диаграмм, рассмотренные в п. 7.4 Рекомендаций по стандартизации [8], и соответствующие им элементы помеченных графов.

• Связь «вход-выход». Наиболее часто в функциональных диаграммах используются связи между выходом одного функционального блока и входом другого. Такой связи на графе соответствует дуга, началом которой является вершина Блок1, а концом – вершина Блок2. При этом вершина Блок1 имеет роль «выход», вершина Блок2 – роль «вход» (рис. 1а). Отметим, что теоретико-множественное представление обратной связи «вход-выход» не отличается от представления обычной такой связи.

• Связь по управлению. Если стрелка описывает связь по управлению, выход одного функционального блока является управляющим воздействием на следующий блок. Графовое описание такого фрагмента будет отличаться от описания предыдущего только ролью «управление» вершины Блок2 (рис. 1б).

• Связь «выход-механизм». Для стрелки, описывающей такую связь, выход одного функционального блока является механизмом реализации другого блока. Графовое описание такого фрагмента будет отличаться от описания связи «выход-вход» только ролью «механизм» вершины Блок2 (рис. 1в).



Рис. 1. Теоретико-множественное описание отношений блоков функциональных диаграмм.

Как уже было отмечено выше, теоретико-множественное представление ветвящихся стрелок имеет ряд особенностей:

• Ветвление стрелки без изменения метки. Каждой ветви стрелки на графе соответствует отдельная дуга. Роли вершин для этих дуг соответствуют ролям вершин в описываемых связях. Дуги, описывающие ветви стрелки, имеют одинаковые метки. Так, на рис. 2а выход функционального блока 1 является входом блоков 2 и 3. Описание такой стрелки в виде графа и в теоретико-множественной нотации представлено на рис. 26.

• Ветвление стрелки с изменением меток. Изменение меток требует добавления служебной вер-



шины, соответствующей точке ветвления. Отдельная дуга графа соответствует части стрелки от начальной вершины до служебной. Кроме того, каждой ветви стрелки, независимо от того, изменяется ее метка или нет, соответствует отдельная дуга графа. Роли вершин для этих дуг соответствуют ролям вершин в описываемых связях. Для каждой ветвящейся стрелки с изменением меток на графе задают, как минимум, 3 дуги. На рис. 2в выход функционального блока 1 является входом блоков 2 и 3, при этом связь разделяется на две. Описание такой стрелки в виде графа и в теоретико-множественной нотации представлено на рис. 2г.



Связь(О:Блок1, І:Блок3)



Вершины: Блок1, Блок2, Блок3, N1 Дуги: Связь1(О:Блок1, I:N1), Связь2(O:N1, I:Блок2), Связь3(O:N1, I:Блок3)

Рис. 2. Теоретико-множественное описание ветвящихся стрелок.

Таким образом, при преобразовании функциональной диаграммы в граф с помеченными дугами последовательно выполняются следующие операции:

1. Каждому функциональному блоку ставится в соответствие вершина.

2. Добавляются служебные вершины для границ диаграммы.

3. Каждой простой стрелке ставится в соответствие дуга с указанием ролей вершин.

4. Каждой ветвящейся стрелке ставится в соответствие фрагмент графа.

а. Если при ветвлении метка не изменяется, каждой ветви стрелки соответствует отдельная дуга.

b. Если при ветвлении метки изменяются:

i) добавляется служебная вершина с уникальным именем;

ii) добавляются дуги, соответствующие каждому фрагменту стрелки.

## Теоретико-множественное описание иерархии диаграмм функциональной модели

Все диаграммы внутри одной модели связаны иерархическим отношением «от общего к частному» и могут быть представлены в виде дерева, корнем которого является диаграмма наивысшего уровня обобщения А-0. При теоретико-множественном представлении для каждого элемента этого отношения (обозначим его *decompose*) необходимо указать:

• номер родительской (обобщенной) диаграммы;

• номер дочерней (детализированной) диаграммы;

 функциональный блок родительской диаграммы, который детализируется с помощью дочерней диаграммы.

Так, если декомпозируется функциональный блок Блок4 диаграммы A2, элемент отношения *decompose* будет иметь вид (A2, A24, Блок4).

Существенно, что при декомпозиции стрелки, которые связывали функциональный блок с границами или другими блоками диаграммы, преобразуются в граничные стрелки для новой диаграммы. Так, если на родительской диаграмме имеется стрелка, связывающая функциональные блоки Блок1 и Блок2 отношением «выход-вход», которой соответствует дуга графа Связь(О:Блок1, I:Блок2), при декомпозиции блока Блок2 в теоретико-множественном описании дочерней диаграммы должна присутствовать дуга, задающая граничную стрелку Связь(O:L, I:Блок2). Наличие на дочерней диаграмме дуг, описывающих граничные стрелки, для которых на родительской диаграмме отсутствуют соответствующие дуги, указывает на то, что эти стрелки являются туннельными.

Таким образом, на основе теоретико-множественных описаний отдельных диаграмм и отношения *decompose*, задающего связи между этими диаграммами, можно разработать алгоритм проверки правильности построения функциональной модели.

## Теоретико-множественное представление функциональной модели производства винилацетата из этилена

В качестве примера рассмотрим построение теоретико-множественного описания функциональной модели получения винилацетата. На начальном этапе построения функциональной модели производство винилацетата рассматривается как единый процесс. При декомпозиции этого процесса выделены основные процессы, протекающие при производстве винилацетата [14]. Функциональные блоки на диаграмме, представленной на рис. 3, соответствуют основным технологическим операциям, которые были выделены при анализе технологической схемы:

- 1. Подготовка сырья
- 2. Химическое превращение
- 3. Конденсация
- 4. Разделение конденсата

Последний функциональный блок «анализ состава продукта» описывает процедуру контроля качества готовой продукции. Эти функциональные блоки должны входить в описание любого одностадийного химического производства [15], отличаться будут только стрелки.

Большинство из представленных на диаграммах стрелок описывают связи «выход-вход». Как правило, продукт, полученный на выходе из одного блока, является сырьем для следующего – например, газ, получаемый в результате химического превращения в реакторе, далее направляется на конденсацию. Из диаграммы видно, что все рассмотренные блоки связаны последовательно, выполняются строго один за другим.

На диаграмме показаны также стрелки, которые не были задействованы на предыдущих уровнях диаграммы, – туннельные стрелки. Например, туннельной стрелкой обозначен катализатор, используемый в процессе химического превращения. Также на диаграмме имеются стрелки, описывающие рецикл реагентов. Так, вторичное использование уксусной кислоты описано стрелкой, которая связывает функциональный блок «разделение конденсата» с функциональным блоком «подготовка сырья».

Функциональный блок «анализ состава продукта» отвечает за контроль качества винилацетата. Стрелка с ролью «управление» задает документ, регламентирующий состав и количество допустимых примесей. Кроме того, добавляется туннельная стрелка с ролью «механизм», описывающая аппарат для проведения химического превращения – трубчатый реактор.

Теоретико-множественное описание функциональной диаграммы приведено на рис. 4.



Рис. 3. Функциональная диаграмма «Производство винилацетата».

decompose =  $\{(A00, A0, \Pi pousbogctbo винилацетатa)\}$ A0={N0, L0}, где N0={L, R, U, D, Подготовка сырья, Химическое\_превращение, Конденсация, Разделение конденсата, Анализ состава продукта} L0={этилен(O:L, I: Подготовка сырья), • уксусная кислота(O:L, I: Подготовка сырья), • кислород(О:L, I: Подготовка сырья), • подогретая парогазовая смесь (О:Подготовка сырья, І:Химическое превращение), • катализатор(O:L, I: Химическое превращение), • реакторный газ (О: Химическое превращение, I: Конденсация), • этилен(О: Конденсация, I: Подготовка сырья), • конденсат(О: Конденсация, I: Разделение конденсата), • уксусная кислота(О: Разделение конденсата, I: Подготовка сырья), • винилацетат(О: Разделение конденсата, I:R), • винилацетат(О: Разделение конденсата, I:Анализ состава продукта), • паспорт качества(О: Анализ состава продукта, I:R), • ТУ(O:U,C: Анализ состава продукта), • трубчатый реактор(О:D,М:Химическое\_превращение)}

Рис. 4. Теоретико-множественное описание функциональной диаграммы уровня АО.

На этом этапе отношение *decompose* содержит единственный элемент, задающий результат декомпозиции функционального блока «производство винилацетата» – диаграмму уровня A0.

Граф, соответствующий функциональной диаграмме уровня A0, содержит как вершины, соответствующие функциональным блокам, так и служебные вершины, соответствующие границам диаграммы. Дуги, задающие граничные стрелки, идентичны дугам предыдущего графа. Большая часть дуг описывает связи «выход-вход».

Отметим, что метки дуг не являются уникальными: так, имеются две дуги с меткой «этилен», одна из ко-

торых описывает свежий этилен, поступающий на вход процесса подготовки сырья, а вторая – рецикл этилена.

На диаграмме имеется единственная ветвящаяся стрелка. Эта стрелка описывает конечный продукт – винилацетат, часть которого используется в процессе анализа состава продукта. Так как при ветвлении дуги метки не изменяются, дополнительная вершина в граф не добавляется, двум ветвям стрелки соответствуют две отдельные дуги с одинаковой меткой.

Полное теоретико-множественное описание иерархии функциональных диаграмм, составляющих модель получения винилацетата, задает отношение *decompose*, приведенное на рис. 5.

decompose = {(A00, A0, Производство_винилацетата)
• (А0, А1, Подготовка_сырья)
<ul> <li>(А0, А3, Конденсация)</li> </ul>
• (A0, A4, Разделение_конденсата)
<ul> <li>(А4, А41, Отделение_уксусной_кислоты)</li> </ul>
• (А4, А42, Осушение)
• (A42, A423, Отделение_винилацетата_с_примесями)
• (А42, А424, Отделение фузельной воды)
• (А4, А43, Отделение винилацетата с тяжелокипящими примесями)
• (А4, А44, Выделение_винилацетата)}

**Рис. 5.** Представление иерархии функциональных диаграмм получения винилацетата с помощью отношения *decompose*.

### Заключение

Предложена методика построения теоретико-множественного описания функциональной модели химического производства. Разработка алгоритмов верификации и анализа функциональных моделей химического производства является направлением дальнейших исследований.

### Список литературы:

1. Bayer B., Marquardt W. A comparison of data models in chemical engineering // Concurrent Engineering. 2003. V. 11. Iss. 2. P. 129–138.

2. Fuchino T., Miyazawa M., Naka Y. Business model of plant maintenance for lifecycle safety // Computer Aided Chemical Engineering. 2007. V. 24. P. 1175–1180.

3. Jeong K.-Y., Wu L., Hong J.-D. IDEF methodbased simulation model design and development framework // J. Industrial Engineering and Management. 2009. V. 2. № 2. P. 337–359.

4. Репин В.В., Елиферов В.Г. Процессный подход к управлению. Моделирование бизнес-процессов. М.: Манн, Иванов и Фербер, 2013. 544 с.

5. Sugiyama H., Fischer U., Antonijuan E., Hoffmann V. H., Hirao M., Hungerbühler K. How do different process options and evaluation settings affect economic and environmental assessments? A case study on methyl methacrylate (MMA) production processes // Process Safety and Environmental Protection. 2009. V. 87(6). P. 361–370.

6. Aifaoui N., Deneux D., Soenen R. Feature based interoperability between design and analysis processes // J. Intelligent Manufacturing. 2006. V. 17 (1). P. 13–27.

7. Бурляева Е.В., Колыбанов К.Ю., Панова С.А. Информационная поддержка систем принятия решений на производственных предприятиях химического профиля. М.: Изд-во МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2013. 196 с.

8. Рекомендации по стандартизации. Информационные технологии поддержки жизненного цикла продукции. Методология функционального моделирования. М.: Госстандарт России, 2001. 19 с.

9. Бурляева Е.В., Бурляев В.В., Фролкова А.К. Функциональное моделирование производств основного органического синтеза на примере получения винилацетата // Хим. технология. 2016. № 9. С.418–423

10. https://www.ca.com/us.html (дата обращения: 30.06.2017)

11. Маклаков С.В. Моделирование бизнес-процессов с AllFusion Process Modeler (BPwin 4.1). М.: Диалог-МИФИ, 2002. 240 с.

12. https://www.edrawsoft.com/IDEF0-flowcharts. php (дата обращения: 30.06.2017)

13. Алексеев В.Е., Таланов В.А. Графы и алгоритмы. Структуры данных. Модели вычислений М.: Интуит, Бином, 2012. 320 с.

14. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза. М.: Высшая школа, 2010. 408 с.

15. Бурляева Е.В., Разливинская С.В., Трегубов А.В. Разработка и применение обобщенной функ-

## **References:**

1. Bayer B., Marquardt W. A comparison of data models in chemical engineering // Concurrent Engineering. 2003. V. 11. Iss. 2. P. 129–138.

2. Fuchino T., Miyazawa M., Naka Y. Business model of plant maintenance for lifecycle safety // Computer Aided Chemical Engineering. 2007. V. 24. P. 1175–1180.

3. Jeong K.-Y., Wu L., Hong J.-D. IDEF methodbased simulation model design and development framework // J. Industrial Engineering and Management. 2009. V. 2. № 2. P. 337–359.

4. Repin V., Eliferov V. Processnyj podhod k upravleniju. Modelirovanie biznes-processov (Process approach to control. Business processes modeling). Moscow: Mann, Ivanov and Ferber Publ., 2013. 544 p. (in Russ.).

5. Sugiyama H., Fischer U., Antonijuan E., Hoffmann V. H., Hirao M., Hungerbühler K. How do different process options and evaluation settings affect economic and environmental assessments? A case study on methyl methacrylate (MMA) production processes // Process Safety and Environmental Protection. 2009. V. 87(6). P. 361–370.

6. Aifaoui N., Deneux D., Soenen R. Feature based interoperability between design and analysis processes // J. Intelligent Manufacturing. 2006. V. 17 (1). P. 13–27.

7. Burlyaeva E.V., Kolybanov K.Yu., Panova S.A. Informacionnaya podderzhka sistem prinyatiya reshenij na proizvodstvennuh predprijatiyah himicheskogo profilya (Informational support of decision-making systems at chemical plants). Moscow: MITHT Publ., 2013. 196 p. (in Russ.).

8. Informacionnye tehnologii podderzhki zhiznennogo cikla produkcii. Metodologiya funkcionalnogo modelirovaniya (Recommendations for standardization. Information technology support of the product life cycle. Functional modling methodology). Moscow, Gosstandart Publ., 2001. 19 p. (in Russ.).

9. Burlyaeva E., Burlyaev V., Frolkova A. Functional modeling of basic organic synthesis manufacturing by the example of vinyl acetate production // Khimicheskaya tekhnologiya (J. Chem. Technol). 2016. № 9. P. 418–423 (in Russ.).

10. https://www.ca.com/us.html (Data of access: June 30, 2017)

11. Maklakov S.V. Modelirovanie biznes-processov s AllFusion Process Modeler (BPwin 4.1). (Business processes modeling by AllFusion Process Modeler (BPwin 4.1)). Moscow: Dialog-MIFI Publ., 2002. 240 p. (in Russ.).

12. https://www.edrawsoft.com/IDEF0-flowcharts. php (Data of access: June 30, 2017)

13. Alekseev V., Talanov V. Grafy i algoritmy. Struktury dannyh. Modeli vychislenij (Graphs and algorithms. Data structures. Calculation models). Moscow: Intuit, Binom Publ., 2012. 320 p. (in Russ.). циональной модели одностадийного химического производства // Прикл. информатика. 2016. Т. 11. № 1 (61). С. 64–70.

14. Timofeev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko A.V. Princypy tehnologii osnovnogo organicheskogo i neftehimicheskogo sintesa (Principles of technology of basic organic and petrochemical synthesis). Moscow: Vysshaya shkola Publ., 2010. 408 p. (in Russ.).

15. Burlyaeva E., Razlivinskaya S., Tregubov A. Development and application of the generalized functional model of one-stage chemical manufacturing // Prikladnaya informatika (J. Appl. Informatics). 2016. V. 11. № 1 (61). P. 64–70. (in Russ.).

## Об авторах:

**Бурляева Елена Валерьевна,** доктор технических наук, профессор кафедры информационных систем в химической технологии Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). Е-mail: lenbur@yandex.ru

**Бурляев Валерий Викторович,** кандидат технических наук, профессор кафедры информационных систем в химической технологии Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). Е-mail: burliaevv@yandex.ru

**Цеханович Виктор Сергеевич**, аспирант кафедры информационных систем в химической технологии Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). Е-mail: viktorc93@mail.ru

### About authors:

**Elena V. Burlyaeva,** Dr.Sc. (Engineering), Professor, Chair of Informational Systems in Chemical Technologies, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: lenbur@yandex.ru

**Valery V. Burlyaev**, Ph.D. (Engineering), Professor, Chair of Informational Systems in Chemical Technologies, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: burliaevv@yandex.ru

**Viktor S. Tsekhanovich,** Postgraduate Student, Chair of Informational Systems in Chemical Technologies, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: viktorc93@mail.ru

# МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 544.032

# ВЫБОР ЯДЕР РЕЛАКСАЦИИ ПРИ ОПИСАНИИ МЕХАНИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБЛАСТИ ФОНА ДИССИПАТИВНЫХ ПОТЕРЬ НА СПЕКТРЕ ВНУТРЕННЕГО ТРЕНИЯ

## А.А. Валишин, Э.М. Карташов, А.А. Кухтенкова<sup>®</sup>, В.А. Ломовской

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия <sup>®</sup> Автор для переписки, e-mail: anastasij-92@mail.ru

Анализ экспериментальных спектров внутреннего трения tgδ - f(T) показывает, что наиболее «простым» спектром обладают монокристаллические металлические материалы, для которых диссипация части энергии внешнего силового воздействия представляется в виде фона внутреннего трения. Фон слабо и монотонно возрастает при гомологических температурах  $\theta < 0.2 \div 0.4$  и экспоненциально возрастает при  $\theta > 0.4$ . Учитывая, что в монокристаллических системах могут присутствовать дефекты в виде дислокаций, а концентрация точечных дефектов, связанных с атомами внедрения, минимальна, можно допустить, что данная монокристаллическая система состоит из одной агрегатной подсистемы, имеющей линейные дефекты. Для описания неупругой реакции данной подсистемы в области релаксационно возрастающего фона диссипативных потерь были рассмотрены в качестве ядер релаксации различные аналитические функции, наиболее часто используемые при описании явлений неупругости. Показано, что ядра Работнова, Ржаницына и Гаврильяка-Негами не удовлетворяют асимптотическим условиям сходимости рядов при положительных значениях входящих в них параметров. В этом случае они не могут быть использованы в качестве функций релаксации, описывающей реакцию агрегатной подсистемы в интервале температур выше гомологической температуры 0.4. Описание вязкоупругой реакции высокотемпературной ветви фона внутреннего трения и соответственно температурно-частотного изменения модуля сдвига возможно лишь при использовании функции Максвелла или функции Кольрауша, которая переходит в функцию Максвелла при единичном значении параметра дробности.

Ключевые слова: внутреннее трение, неупругость, релаксация, ядра релаксации.

# THE CHOICE OF RELAXATION IN DESCRIBING MECHANICAL CHARACTERISTICS OF HIGH TEMPERATURE AREA OF DISSIPATIVE LOSS IN THE SPECTRUM OF INTERNAL FRICTION

# A.A. Valishin, E.M. Kartashov, A.A. Kukhtenkova<sup>@</sup>, V.A. Lomovskoy

Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia <sup>®</sup> Corresponding author e-mail: anastasij-92@mail.ru

The analysis of experimental internal friction spectrum  $tg\delta - f(T)$  shows that monocrystalline metallic materials possess the simplest spectrum. For those materials, dissipation of a part of the energy of external power impact exists in a form of internal friction background. The background increases slightly and monotonously at homologous temperatures  $\theta < 0.2 \div 0.4$ , and it increases exponentially at  $\theta > 0.4$ . Taking into consideration the fact that monocrystalline systems may contain defects in the form of disturbance, and the concentration of point defects related to implantation atoms is minimal, one can suppose that this monocrystalline system consists of one aggregate subsystem having flat defects. Different analytical functions, which are often used in describing the inelasticity phenomenon, were studied as relaxation cores for describing the inelastic response of such subsystem in the area of increasing relaxation background of dissipative loss. It is shown that Rabotnov's, Rzhanitsin's and Havriliak–Negami's cores don't satisfy the asymptotic conditions for the convergence of series with positive values of incoming characteristics. In this case they cannot be used as relaxation functions describing the response of the aggregative subsystem in the temperature range which is higher than homologous temperature 0.4. Description of the viscoelastic response of the high-temperature background internal friction and, accordingly, of the temperature-frequency change of shear modulus is possible only when using Maxwell's or Kolrausch's function which transforms into Maxwell's function only at a single value of fractionality parameter.

Keywords: internal friction, inelasticity, relaxation, core relaxation.

Исследование диссипативных явлений по анализу спектров внутреннего трения в различных по химической природе материалах показывает, что на температурной зависимости  $tg\delta - f(T)$  может наблюдаться как монотонно возрастающий фон диссипативных потерь (при повышении температуры), так и пики потерь, накладывающиеся на возрастающий фон [1–3]. Анализ приведенных экспериментальных спектров внутреннего трения  $tg\delta - f(T)$  показывает, что наиболее «простым» спектром обладают монокристаллические металлические материалы, для которых диссипация части энергии внешнего силового воздействия представляется в виде фона внутреннего трения. Фон слабо и монотонно возрастает при гомологических температурах<sup>1</sup>  $\theta < 0.2 \div 0.4$  и экспоненциально возрастает при  $\theta > 0.4$  [4]. Учитывая, что в монокристаллических системах могут присутствовать дефекты в виде дислокаций, а концентрация точечных дефектов, связанных с атомами внедрения, минимальна, можно допустить, что данная монокристаллическая система состоит из одной агрегатной подсистемы, имеющей линейные дефекты. В этом случае в интервале температур  $\theta < 0.2 \div 0.4$  возможно проявление двух механизмов внутреннего трения: гистерезисного (при низких частотах внешнего деформирующего воздействия) и резонансного (при высоких частотах внешнего деформирующего воздействия). Постоянство частоты внешнего воздействия, но изменение температуры исследуемой системы приводит к тому, что в интервале температур  $\theta > 0.4$  механизм внутреннего трения сменяется с гистерезисного на релаксационный. Расчет интенсивности диссипативных потерь при гомологических температурах  $\theta < 0.2 \div 0.4$ показал, что для монокристаллических систем механизм внутреннего трения может быть удовлетворительно описан с позиций гистерезисного внутреннего трения, обусловленного подвижностью дислокаций, как единственных дефектов структуры.

Цель работы: выявление возможности описания релаксационных процессов, наблюдаемых по спектрам внутреннего трения в области температур стеклования или кристаллизации систем различного химического строения и структуры.

#### Экспериментальная часть

Релаксационный механизм фона от реакции дислокаций проявляется в виде экспоненциально возрастающей ветви потерь при температурах, приближающихся к температуре плавления. Описание релаксационного поведения данной структурно-кинетической подсистемы в рамках феноменологического подхода вязкоупругой реакции может быть проведено по двум направлениям:

 1 – по температурно-частотной зависимости возрастающей ветви фона внутреннего трения, исходя из возможности уменьшения релаксирующего модуля сдвига до нуля;

2 – описание возрастающей ветви диссипативных потерь с помощью такой функции релаксации (или ядра релаксации), которая обеспечивает прохождение кривой векторной диаграммы комплексного модуля упругости через начало координат [5–7].

В первом случае температурно-частотная зависимость релаксирующего модуля и соответственно возрастающей ветви фона внутреннего трения может быть описана с использованием функции распределения времен релаксации, которая асимптотически приближает диссипативные потери к неограниченному росту при стремлении дефекта модуля к единичному значению, а модуля к нулю.

Основным моментом в анализе вязкоупругой реакции исследуемой системы на внешнее деформирующее воздействие является вопрос о выборе функции или ядра релаксации в описании температурных зависимостей компонентов комплексного модуля упругости.

### Результаты и их обсуждение

Для аналитического представления функции релаксации как напряжения, так и модуля упругости (сдвига) используются различные математические выражения. Это может быть функция Кольрауша, функция Работнова, функция Ржаницына, функция Больцмана-Слонимского, функция Гаврильяка-Негами и т.д. В общем случае математическая зависимость между напряжением  $\sigma(t)$  и деформацией  $\varepsilon(t)$ для вязкоупругих систем в тензорном виде представляет мгновенное значение тензора напряжений от истории компонент тензора деформаций и имеет вид:

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Под гомологической температурой понимается отношение текущей температуры T к температуре кристаллизации  $T_{sp}: \theta = T/T_{sp}$ 

$$\sigma_{ij}(t) = \stackrel{\infty}{\Psi} [\varepsilon_{kl}(t - \Theta), \varepsilon_{kl}(t)]$$
(1)

где  $\Psi_{ij}^{\infty}$  [,,,] – линейный тензорозначный функционал,  $\Theta=0$ 

преобразующий каждую историю изменения деформации  $\varepsilon_{ij}(t)$  при –  $\infty \le t \le \infty$  в соответствующую историю изменения напряжения  $\sigma_{ij}(t)$ . Этот функционал параметрически зависит от текущего значения деформации  $\varepsilon_{kl}(t)$  и соответствует эффекту мгновенной упругости. Если история деформации  $\varepsilon_{kl}(t)$  является непрерывной, а функционал  $\Psi_{ij}^{\infty}$  [...] – линейным,  $\Theta=0$ 

то соотношение (1) может быть представлено в виде интеграла Стилтьеса в виде:

$$\sigma_{ij}(t) = \int_{0}^{\infty} \varepsilon_{kl}(t - \Theta) d\varphi_{ijkl}(\Theta)$$
<sup>(2)</sup>

где  $\varphi_{ijkl}(\Theta)$  – тензорная функция релаксации (тензор 4-го ранга). При этом  $\varphi_{ijkl}(\Theta)$  при –  $\infty < t < 0$ . Данная формула «наследственного» уравнения показывает, что напряжение  $\sigma_{ij}(t)$  не зависит от каких либо сдвигов по шкале времени, т.е. это соотношение инвариантно по отношению к периоду  $\Theta$  во времени. Если при t < 0 деформация  $\varepsilon_{ij}(t) = 0$ , а тензорная функция релаксации  $\varphi_{ijkl}(\Theta)$  и ее первая производная  $d\varphi_{ijkl}(\Theta)$  непрерывны на интервале  $0 \le t \le \infty$ , то

соотношение (2) представляется в виде:

$$\sigma_{ij}(t) = \varphi_{ijkl}(0)\varepsilon_{kl}(t) + \int_{0}^{t} \varepsilon_{kl}(t-\Theta) \frac{d\varphi_{ijkl}(\Theta)}{d\Theta} d\Theta$$
(3)

Или после интегрирования по частям:

$$\sigma_{ij}(t) = \int_{0}^{t} \varphi_{ijkl}(t - \Theta) \frac{d\varepsilon_{kl}(\Theta)}{d\Theta} d\Theta$$
(4)

Функции  $\varphi_{ijkl}(t - \Theta)$  должна удовлетворять следующим условиям:

слабой сингулярности и могут быть использованы

для описания фона диссипативных потерь на спектре

внутреннего трения в интервале температур θ > 0.4. Для определения этих функций необходимо ввести

1) 
$$\lim_{\Theta \to 0} \varphi(t - \Theta) = \lim_{t \to 0^+} \varphi(t) = +\infty$$
; 2) интеграл  $\int_0^t \varphi(\Theta) d\Theta$  должен сходиться.

В этом случае функция  $\varphi(t)$  является слабосингулярной, где стремление  $t \to 0^+$  рассматривается с моментов времени  $t_i \ge t$ , т.е. с положительной области времен.

Представляет интерес определить те функции или ядра релаксации, которые отвечают условиям

1)

$$\lim_{t \to 0} \varphi(t) = 1; 2) \lim_{t \to 0} \varphi(t) = \lim_{p \to \infty} p\overline{\varphi}(p); 3) \lim_{t \to 0} \varphi(t) = 0 \equiv const; 4) \lim_{t \to \infty} \varphi(t) = \lim_{p \to 0} p\overline{\varphi}(p)$$
(6)

І. Ядро Максвелла. Данное ядро имеет вид:

$$\varphi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)\right], \, \text{rge } t > 0 \tag{7}$$

еще четыре асимптотических условия, которые должны удовлетворять функциям (ядрам) релаксации:

Преобразование Лапласа для этой функции релаксации будет выглядеть следующим образом:

$$\overline{\varphi}(p) = \Lambda \left[\varphi(t)\right] = \frac{1}{p + \left(\frac{1}{\tau}\right)} = \frac{\tau}{p\tau + 1}$$
(8)

Разложение ядра (7) в ряд Маклорена имеет вид:

$$\varphi(t) = e^{-\binom{t}{\tau}} = 1 - \frac{t}{\tau} + \frac{1}{2!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^2 - \frac{1}{3!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^3 + \dots + (-1)^n \frac{1}{n!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^n + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^n$$

где  $-\infty < t/\tau < \infty$ . Преобразование Лапласа для этого разложения:

$$\overline{\varphi}(p) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \cdot \frac{1}{\tau^n} \Lambda \left[ t^n \right] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!} \cdot \frac{1}{\tau^n} \cdot \frac{n!}{p^{n+1}} =$$

$$= \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n \tau}{(p\tau)^{n+1}} = \tau \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(p\tau)^{n+1}} = \tau \left[ (p\tau)^{-1} - (p\tau)^{-2} + (p\tau)^{-3} - \dots \right]$$
(9)

(5)

Необходимо установить сходимость ряда (9) к преобразованию (8), для чего производится сравнение ряда (9) с биноминальным рядом:

$$\frac{1}{1+x} = 1 - x + x^2 - x^3 + \dots + (-1)^n x^n + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n x^n , \text{ откуда следует:}$$
$$x - x^2 + x^3 - \dots + (-1)^n x^n + \dots = 1 - \frac{1}{1+x} = \frac{x}{1+x}$$
(10)

Из результатов сравнения рядов (9) и (10) следует:

1 /

$$\overline{\varphi}\left(p\right) = \tau \frac{\left(p\tau\right)^{-1}}{1 + \left(p\tau\right)^{-1}} = \tau \frac{\frac{1}{p\tau}}{1 + \frac{1}{p\tau}} = \tau \frac{p\tau}{p\tau\left(p\tau+1\right)} = \frac{\tau}{p\tau+1}$$
(11)

Таким образом, ряд (9) сходится к преобразованию (8) при условии, что  $|p\tau|^{-1} < 1$  или при  $|p| > \frac{1}{\tau}$ . Это означает, что ряд (9) сходится к (8) вне круга радиуса  $\frac{1}{\tau}$  на комплексной плоскости *p*.

Однако необходимо выяснить, что же происходит на границе круга и внутри его. В соотношении (8) использовано представление вида:  $\Lambda[t^n] = \frac{n!}{p^{n+1}}$ 

$$\overline{\varphi}(p) = \frac{\tau}{p\tau+1} = \tau \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (p\tau)^n = \tau \left[1 - p\tau + (p\tau)^2 - \dots\right]$$

Этот ряд сходится при  $|p\tau| < 1$  или при  $p < \frac{1}{\tau}$ , т.е. внутри круга радиуса  $\frac{1}{\tau}$ . Вне этого круга ряд (12) расходится и поэтому не представляет функцию  $\overline{\varphi}(p)$ .

Ряд (12) не удовлетворяет необходимому условию существования изображения по Лапласу: его члены не стремятся к нулю при  $p \to \infty$ . Данный ряд не годится при больших значениях |p| и его можно использовать только внутри ограниченного круга. Таким образом, ряд (12) описывает асимптотическое поведение изображения  $\overline{\varphi}(p)$  при малом значении p.

Из асимптотических свойств преобразования Лапласа следует, что поведение изображения при ма-

или 
$$t^n \Rightarrow \frac{n!}{p^{n+1}}$$
. Это имеет место при Re  $p > 0$ , т.е. в

правой части комплексной плоскости, что означает, что каждый член ряда (9) должен быть таким, чтобы  $\operatorname{Re} p > 0$ .

Функцию  $\overline{\varphi}(p)$  в (8) можно заменить рядом двумя способами. Если разложить эту функцию по степеням ( $p\tau$ ), то:

лых *p* соответствует поведению оригинала при больших значениях *t*. Возникает проблема, в которой, зная асимптотическое разложение изображения  $\overline{\varphi}(p)$  при малых *p*, необходимо найти асимптотическое разложение оригинала  $\overline{\varphi}(p)$  при больших значениях *t*. Для обращения ряд (12) не годится, так как члены его не являются изображениями каких-либо оригиналов.

Необходимо разложить изображение  $\overline{\varphi}(p)$  в такой ряд, чтобы его члены также были изображениями. Тогда и возможно будет произвести обращение. Для функции  $\overline{\varphi}(p)$  в виде (8) такое разложение имеет следующий вид:

$$\overline{\varphi}(p) = \frac{\tau}{p\tau+1} = \frac{\tau}{p\tau \left[1 + (p\tau)^{-1}\right]} = \frac{1}{p} \cdot \frac{1}{1 + (p\tau)^{-1}}$$

где возможно произвести разложение в степенной ряд:

$$\frac{1}{1+(p\tau)^{-1}} = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (p\tau)^{-n} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(p\tau)^n}$$

В этом случае изображение принимает следующий вид:

$$\overline{\varphi}(p) = \frac{1}{p} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(p\tau)^n} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{p^{n+1}\tau^n} = \tau \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(p\tau)^{n+1}} = \tau \left(\frac{1}{p\tau} - \frac{1}{(p\tau)^2} + \frac{1}{(p\tau)^3} - \dots + \frac{(-1)^n}{(p\tau)^{n+1}} + \dots\right)$$
(13)

Круг сходимости этого ряда (при соответствующей замене переменных) определяется в виде:

$$U_{n} = \frac{(-1)^{n}}{(p\tau)^{n+1}}; \quad U_{n+1} = \frac{(-1)^{n+1}}{(p\tau)^{n+2}}$$

$$\lim_{n \to \infty} \left| \frac{U_{n+1}}{U_n} \right| = \lim_{n \to \infty} \left| \frac{\left( p\tau \right)^{n+1}}{\left( p\tau \right)^{n+2}} \right| = \lim_{n \to \infty} \frac{1}{\left| p\tau \right|} = \frac{1}{\left| p\tau \right|} < 1 \quad \Rightarrow \quad \left| p \right| > \frac{1}{\tau}$$

Это внешняя часть круга радиусом  $\frac{1}{\tau}$ . Вне этого круга ряд сходится к функции  $\overline{\varphi}(p)$  (соотношение 7). Внутри круга функция  $\overline{\varphi}(p)$  по (7) не может быть представлена рядом (13).

Рассмотрим обращение ряда (13). Все члены этого ряда имеют особую точку p = 0. В уравнении

обращения Лапласа 
$$f(t) = \frac{1}{2\pi i} \int_{\sigma - i\infty}^{\sigma + i\infty} F(p) e^{pt} dp$$

интегрирование производится по любой вертикальной прямой, лежащей в полуплоскости аналитического изображения, т.е. справа от всех особых точек. По свойствам степенных рядов, ряд (13) можно почленно интегрировать по любой прямой справа от круга. Поэтому обращение ряда (13) может быть представлено в виде:

$$\Lambda^{-1}\left[\overline{\varphi}\left(p\right)\right] = \tau \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-1\right)^n}{\tau^{n+1}} \Lambda^{-1}\left[\frac{1}{p^{n+1}}\right] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-1\right)^n}{n!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^n$$
(14)

Полученный ряд (14) сходится при любых значениях  $\frac{1}{\tau}$ , т.е. его интервал сходимости представляет собой всю числовую ось. Его суммой является экспонента  $e^{-(\frac{t}{\tau})}$ . В этом случае:

$$\Lambda^{-1}\left[\overline{\varphi}\left(p\right)\right] = \psi\left(t\right) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)\right]$$
(15)

Из изложенного выше следует, что ряд (13) представляет изображение функции  $\overline{\varphi}(p)$  (соотношение 8) только вне круга на комплексной плоскости. Это изображение возможно только на правой полуплоскости этого круга. Внутри круга этот ряд (13) не представляет изображения функции (8). Однако оригинал ряда (8) представляет экспоненту, т.е. является оригиналом для изображения (8) на всей числовой оси.

**II. Ядро Кольрауша.** Представляет собой дробную экспоненту вида:

$$\varphi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^b\right]; \quad 0 < b \le 1$$
(16)

Преобразование Лапласа для этой функции:

$$\overline{\varphi}\left(p\right) = \int_{0}^{\infty} e^{-\left(t/\tau\right)^{b}} e^{-pt} dt = \int_{0}^{\infty} e^{-\left[\left(t/\tau\right)^{b} + pt\right]} dt$$
(17)

Вычисление в аналитическом виде данной функции затруднительно, поэтому применяется аппроксимация функции (16) с разложением ее в степенной ряд:

$$e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{b}} = 1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{b} + \frac{1}{2!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{2b} - \frac{1}{3!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{3b} + \dots + \frac{1}{n!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{nb} + \dots = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-1\right)^{n}}{n!} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{nb}$$
(18)

Интервал сходимости этого ряда – вся числовая ось, т.е. при любых значениях *t* этот ряд представляет функцию (16). Преобразование Лапласа к соотношению (18) имеет вид:

$$\varphi(p) = \Lambda \left[ e^{-(f_{\tau})^{b}} \right] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n}}{n! \tau^{nb}} \Lambda \left[ t^{nb} \right] = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n}}{n! \tau^{nb}} \cdot \frac{\Gamma(nb+1)}{p^{nb+1}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^{n}}{n!} \cdot \frac{\tau \Gamma(nb+1)}{(p\tau)^{nb+1}} = \tau \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^{n} \cdot \frac{\Gamma(nb+1)}{n!} \cdot \frac{1}{(p\tau)^{nb+1}}$$
(19)

Этот ряд сходится во внешней части некоторого круга, а именно (приняв обозначения):

$$U_{n} = (-1)^{n} \frac{\Gamma(nb+1)}{n!} \cdot \frac{1}{(p\tau)^{nb+1}};$$

$$U_{n+1} = (-1)^{n+1} \frac{\Gamma(nb+b+1)}{(n+1)!} \cdot \frac{1}{(p\tau)^{nb+b+1}}$$

$$\lim_{n \to \infty} \left| \frac{U_{n+1}}{U_{n}} \right| = \lim_{n \to \infty} \left| \frac{\Gamma(nb+b+1)n!(p\tau)^{nb+1}}{(n-1)!(p\tau)^{nb+1}} \cdot \Gamma(nb+1)} \right| = \frac{1}{|p\tau|^{b}} \lim_{n \to \infty} \frac{\Gamma(nb+b+1)}{\Gamma(nb+1)} \cdot \frac{1}{n+1} = 0$$

при |p| > 0. Таким образом, ряд (19) сходится во всей комплексной плоскости, кроме начала координат. Но поскольку каждый член ряда (19) имеет смысл лишь в правой полуплоскости Re p > 0, то ряд может рассматриваться также при всех значениях Re p > 0.

III. Ядро Работнова. Данное ядро имеет вид

ряда:

$$\varphi(t) = \frac{t^{\gamma-1}}{\tau^{\gamma}} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-1\right)^n \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\gamma n}}{\Gamma\left[\gamma\left(n+1\right)\right]}; \quad 0 < \gamma \le 1$$
(20)

$$\lim_{n \to \infty} \left| \frac{U_{n+1}}{U_n} \right| = \lim_{n \to \infty} \left| \frac{\left( \frac{t}{\tau} \right)^{\gamma(n+1)} \cdot \Gamma\left[\gamma(n+1)\right]}{\Gamma\left[\gamma(n+2)\right] \cdot \left( \frac{t}{\tau} \right)^{\gamma n}} \right| = \lim_{n \to \infty} \left( \frac{t}{\tau} \right)^{\gamma} \frac{\Gamma\left[\gamma(n+1)\right]}{\Gamma\left[\gamma(n+2)\right]} = \left( \frac{t}{\tau} \right)^{\gamma} \lim_{n \to \infty} \frac{\Gamma\left[\gamma(n+1)\right]}{\Gamma\left[\gamma(n+2)\right]} = \left( \frac{t}{\tau} \right)^{\gamma} < 1$$

Из этого следует, что ряд (21) сходится при малых временах, так как  $\binom{t}{\tau} < 1$ , т.е.  $t < \tau$ . Однако в соотношении (20) перед знаком суммы имеется множитель  $\frac{1}{t}$ , за счет которого при  $t \to \infty$  ряд  $\varphi(t)$  расходится  $\varphi(t) \to \infty$ .

Для определения интервала сходимости рассматривается предел (с учетом обозначений):

$$U_{n} = \frac{\left(-1\right)^{n} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\gamma n}}{\Gamma\left[\gamma\left(n+1\right)\right]};$$
$$U_{n+1} = \frac{\left(-1\right)^{n+1} \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\gamma\left(n+1\right)}}{\Gamma\left[\gamma\left(n+2\right)\right]}$$

(21)

Для получения преобразования Лапласа от ядра Работнова последнее можно представить в виде:

$$\varphi(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \frac{t^{\gamma(n+1)-1}}{\tau^{\gamma(n+1)}} \cdot \Gamma[\gamma(n+1)]$$

В этом случае:

$$\varphi(p) = \Lambda\left[\psi(t)\right] = \sum_{n=0}^{\infty} \left(-1\right)^n \frac{\Lambda\left[t^{\gamma(n+1)-1}\right]}{\tau^{\gamma(n+1)} \cdot \Gamma\left[\gamma(n+1)\right]} = \sum_{n=0}^{\infty} \left(-1\right)^n \frac{\Gamma\left[\gamma(n+1)\right]}{\tau^{\gamma(n+1)} \cdot \Gamma\left[\gamma(n+1)\right] \cdot p^{\gamma(n+1)}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-1\right)^n}{\tau^{\gamma(n+1)} \cdot p^{\gamma(n+1)}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-1\right)^n}{\left(p\tau\right)^{\gamma(n+1)}}$$

Этот ряд сходится вне круга  $|p| > \frac{1}{\tau}$ . Область сходимости данного ряда определена в виде:

$$\overline{\varphi}(p) = \frac{1}{1 + (p\tau)^{\gamma}}; \quad |p\tau| > 1 \quad (22)$$

В полученном соотношении не сходится размерность, так как изображение  $\overline{\varphi}(p)$  должно иметь размерность времени, что следует из интеграла Лапласа. Данная ошибка определяется размерностью ядра Работнова (соотношение 20). Ядро (функция релаксации) должно быть безразмерным, а в соотношении 20 имеется размерность  $\lfloor c^{-1} \rfloor$ . Для исправления этой ошибки ядро Работнова должно иметь вид:

$$\varphi(t) = \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\gamma-1} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{\left(-1\right)^n \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\gamma n}}{\Gamma\left[\gamma(n+1)\right]},$$

тогда

$$\overline{\varphi}(p) = \frac{\tau}{1 + (p\tau)^{\gamma}} = \tau \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(p\tau)^{\gamma(n+1)}}$$
(23)

**IV. Ядро Ржаницына.** Изображение данного ядра имеет вид:

$$\overline{\varphi}_{p}\left(p\right) = \frac{\tau}{\left(1 + p\tau\right)^{\gamma}} \tag{24}$$

**V. Ядро Гаврильяка-Негами.** Лапласовское изображение данного ядра представляется следующим образом:

$$\overline{\varphi}_{z-n}\left(p\right) = \frac{\tau}{\left[1 + \left(p\tau\right)^{\alpha}\right]^{\gamma}}$$
(25)

Для определения возможности применения всех рассмотренных выше ядер при описании процессов релаксации в исследуемых системах, необходимо проверить эти ядра и их изображения на условия асимптотической сходимости.

Для ядра Максвелла:

$$\lim_{t \to 0} \varphi_m(t) = \lim_{t \to 0} e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)} = 1 \text{ is } \lim_{t \to \infty} \varphi_m(t) = \lim_{t \to \infty} e^{-\left(\frac{t}{\tau}\right)} = 0$$

условия асимптотического схождения выполняются.

$$\lim_{p \to \infty} p \overline{\varphi}_p(p) = \lim_{p \to \infty} \frac{p\tau}{1 + (p\tau)^{\gamma}} = \lim_{z \to \infty} \frac{z}{1 + z^{\gamma}} = \lim_{z \to \infty} \frac{1}{\gamma z^{\gamma-1}} =$$
$$= \frac{1}{\gamma} \lim_{z \to \infty} \frac{1}{z^{\gamma-1}} = \begin{cases} 0, npu \ \gamma > 1\\ \infty, npu \ \gamma < 1 \end{cases} \Rightarrow \lim_{t \to 0} \varphi(t) = \begin{cases} 0, npu \ \gamma > 1\\ \infty, npu \ \gamma < 1 \end{cases}$$

Для ядра Кольрауша эти условия также выполняются. Для ядра Работнова:

$$\lim_{p \to 0} p \overline{\varphi}_p(p) = \lim_{p \to 0} \frac{p\tau}{1 + (p\tau)^{\gamma}} = 0,$$

т.е.  $\lim_{t\to\infty} \varphi_p(t) = 0$  – данное условие сходимости для ядра Работнова выполняется.

– данное условие сходимости для ядра Работнова не

выполняется, поэтому функция Работнова не может удовлетворительно описывать релаксационные явления. Для ядра Ржаницына:

 $\lim_{p\to 0} p\overline{\varphi}_p(p) = \lim_{p\to 0} \frac{p\tau}{\left(1+p\tau\right)^{\gamma}} = 0 \Rightarrow \lim_{t\to\infty} \varphi_p(t) = 0$ – данное условие сходимости для ядра Ржаницына выполняется.

$$\lim_{p \to \infty} p \overline{\varphi}_{p} \left( p \right) = \lim_{p \to \infty} \frac{p\tau}{\left(1 + p\tau\right)^{\gamma}} = \lim_{z \to \infty} \frac{z}{\left(1 + z\right)^{\gamma}} = \lim_{z \to \infty} \frac{1}{\gamma \left(1 + z\right)^{\gamma-1}} = \left\{ \lim_{\gamma \to \infty} \frac{1}{\left(1 + z\right)^{\gamma-1}} = \left\{ 0, npu \ \gamma > 1 \right\} \right\} = \lim_{t \to 0} \varphi_{p} \left( t \right) = \left\{ 0, npu \ \gamma > 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{ 0, npu \ \gamma < 1 \right\}^{-1} = \left\{$$

цына не выполняется, поэтому функция Ржаницына не может удовлетворительно описывать релаксационные явления.

Для ядра Гаврильяка-Негами:

$$\lim_{p \to 0} p \overline{\varphi}_{z-u} \left( p \right) = \lim_{p \to 0} \frac{p\tau}{\left[ 1 + \left( p\tau \right)^{\alpha} \right]^{\gamma}} = 0 \Rightarrow \lim_{t \to \infty} \varphi_{z-u} \left( t \right) = 0$$
 – данное условие сходимости для ядра Гаврильяка-Негами

выполняется.

$$\lim_{p \to \infty} p \overline{\varphi}_{z-\mu} \left( p \right) = \lim_{p \to \infty} \frac{p\tau}{\left[ 1 + \left( p\tau \right)^{\alpha} \right]^{\gamma}} \Rightarrow \left\{ p\tau = z \right\} \Rightarrow \lim_{z \to \infty} \frac{z}{\left( 1 + z^{\alpha} \right)^{\gamma}} = \lim_{z \to \infty} \left( \frac{z^{\frac{1}{\gamma}}}{1 + z^{\alpha}} \right)^{\gamma}$$
  
Вводятся обозначения:  $f\left( z \right) = \left( \frac{z^{\frac{1}{\gamma}}}{1 + z^{\alpha}} \right)^{\gamma}$  и  $\varphi(z) = \frac{z^{\frac{1}{\gamma}}}{1 + z^{\alpha}}$ , тогда  $f\left( z \right) = \left[ \varphi(z) \right]^{\gamma}$ .

Предварительно необходимо найти предел функции  $\varphi(z)$ , а затем предел функции f(z). При этом возникает несколько вариантов:

1) { 
$$\alpha > 1$$
,  $\gamma > 1$  }.  

$$\lim_{z \to \infty} \varphi(z) = \lim_{z \to \infty} \frac{z^{\frac{1}{\gamma}}}{1 + z^{\alpha}} = \lim_{z \to \infty} \frac{\frac{1}{\gamma} z^{\frac{1}{\gamma}}}{\alpha z^{\alpha - 1}} = \frac{1}{\gamma} \lim_{z \to \infty} z^{\frac{1}{\gamma} - \alpha} = \frac{1}{\gamma} \lim_{z \to \infty} \frac{1}{z^{\alpha - \frac{1}{\gamma}}}$$

Так как  $\alpha - \frac{1}{\gamma} > 0$ ,  $mo \lim_{z \to \infty} \varphi(z) = 0$ ,  $m.e. \lim_{z \to \infty} f(z) = 0$   $u \lim_{t \to 0} = 0$  – данное условие сходимости для ядра Гаврильяка-Негами при условии {  $\alpha > 1$ ,  $\gamma > 1$  } не выполняется.

2)  $\{0 < \gamma < 1; \alpha > 1\}$ .

$$\lim_{z \to \infty} \varphi(z) = \lim_{z \to \infty} \frac{z^{\gamma}}{1 + z^{\alpha}} = \frac{1}{\gamma} \lim_{z \to \infty} z^{\frac{1}{\gamma} - \alpha} = \begin{cases} \infty, npu \frac{1}{\gamma} > \alpha \\ 0, npu \frac{1}{\gamma} < \alpha \end{cases} \Rightarrow \lim_{p \to \infty} p \overline{\varphi}_{z-u} \left( p \right) = \begin{cases} \infty, \frac{1}{\gamma} > \alpha \\ 0, \frac{1}{\gamma} < \alpha \end{cases}$$

т.е. данное условие сходимости для ядра Гаврильяка-Негами при условии  $\{0 < \gamma < 1; \alpha > 1\}$  также не выполняется. 3) $\{\gamma\gamma > 1; 0 < \alpha < 1\}$ .

$$\lim_{z \to \infty} \varphi(z) = \lim_{z \to \infty} \frac{z^{\gamma}}{1 + z^{\alpha}} = \frac{1}{\gamma} \lim_{z \to \infty} z^{\left(\frac{1}{\gamma}\right) - \alpha} = \begin{cases} \infty; \frac{1}{\gamma} > \alpha \\ 0, \frac{1}{\gamma} < \alpha \end{cases} \Rightarrow \lim_{p \to \infty} p \overline{\varphi}_{z - u}\left(p\right) = \begin{cases} \infty, \frac{1}{\gamma} > \alpha \\ 0, \frac{1}{\gamma} < \alpha \end{cases}$$

т.е. данное условие сходимости для ядра Гаврильяка-Негами при условии  $\{\gamma > 1; 0 < \alpha < 1\}$  также не выполняется. 4)  $\{0 < \gamma < 1; 0 < \alpha < 1\}$ .

 $\lim_{z\to\infty}\varphi(z) = \lim_{z\to\infty}\frac{z^{1/\gamma}}{1+z^{\alpha}} = \frac{1}{\gamma}\lim_{z\to\infty}z^{(1/\gamma)-\alpha} = \infty, m.\kappa. \frac{1}{\gamma} > \alpha \Rightarrow \lim_{p\to\infty}p\overline{\varphi}_{z-\mu}(p) = \infty$ 

т.е. данное условие сходимости для ядра Гаврильяка-Негами при условии  $\{0 < \gamma < 1; 0 < \alpha < 1\}$  также не выполняется.

Таким образом, для предлагаемой функции Гаврильяка-Негами асимптотические условия не выполняются ни при каких положительных значениях коэффициентов α и γ.

#### Выводы

Ядра Работнова, Ржаницына и Гавлильяка-Негами не удовлетворяют асимптотическим условиям

#### Список литературы:

1. Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А. Релаксационные явления и их механизмы в ликвирующих стеклах. // Известия РАН. Механика твердого тела. 2011. № 2. С. 169–182.

2. Горшков А.А., Ломовской В.А., Наими Е.К. О природе фона внутреннего трения в поликристаллическом палладии // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 6. С. 85–89.

3. Коровайцева Е.А., Горшков А.А., Ломовской В.А. Дислокационный вклад в гистерезисный механизм внутреннего трения при гомологических температурах ниже 0.2 // Известия РАН. Механика твердого тела. 2017. № 2. С. 80–92.

4. Чадек И. Ползучесть металлических материалов. М.: Мир, 1987. 302 с.

5. Korovaytseva E.A., Pshenichnov S.G., Tarlakovskii D.V. Propagation of one-dimensional non-

сходимости рядов при положительных значениях входящих в них параметров. В этом случае они не могут быть использованы в качестве функций релаксации, описывающей реакцию агрегатной подсистемы в интервале температур выше гомологической температуры 0.4. Описание вязкоупругой реакции высокотемпературной ветви фона внутреннего трения и соответственно температурно-частотного изменения модуля сдвига возможно лишь при использовании функции Максвелла или функции Кольрауша, которая переходит в функцию Максвелла при единичном значении параметра дробности.

#### **References:**

1. Valishin A.A., Gorshkov A.A., Lomovskoy V.A. Relaxation phenomena and their mechanisms in livermush glasses // Izvestiya RAN. Mekhanika tverdogo tela (Mechanics of Solids). 2011. № 2. P. 169–182. (in Russ.).

2. Gorshkov A.A., Lomovskoy V.A., Naimi E.K. On the nature of background of internal friction in polycrystalline palladium // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2009.V. 4. № 6. P. 85–89. (in Russ.).

3. Korovaytseva E.A., Gorshkov A.A., Lomovskoy V.A. Dislocation contribution to the hysteretic internal friction at homologous temperatures below 0.2 // Izvestiya RAN. Mekhanika tverdogo tela (Mechanics of Solids). 2017. № 2. P. 80–92. (in Russ.)

4. Chadek I. Creep of metallic materials. Moscow: Mir, 1987. 302 p. (in Russ.)

5. Korovaytseva E.A., Pshenichnov S.G., Tarlakovskii D.V. Propagation of one-dimensional non-

stationary waves in viscoelastic half space// Lobachevskii Journal of Mathematics. 2017. V. 38. № 5. P. 827–832.

6. Коровайцева Е.А., Пшеничнов С.Г. Об исследовании переходных волновых процессов в линейно-вязкоупругих телах с учетом непрерывной неоднородности материала // Проблемы прочности и пластичности. 2016. Т. 78. № 3. С. 262–270.

7. Коровайцева Е.А. Влияние параметров ядер релаксации на распространение волн в вязкоупругом слое // Тез. докл. XI Всерос. школы-семинара. Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального университета, 2016. С. 72. stationary waves in viscoelastic half space// Lobachevskii Journal of Mathematics. 2017. V. 38. № 5. P. 827–832.

6. Korovaytseva E.A., Pshenichnov S.G. The study of transient wave processes in linear viscoelastic bodies taking into account the continuous heterogeneity of the material // Problemy prochnosti i plastichnosti (Problems of Strength and Plasticity). 2016. V. 78. № 3. P. 262–270. (in Russ.)

7. Korovaytseva E.A. The influence of the parameters of kernels of relaxation on wave propagation in a viscoelastic layer // Abstracts of XI All-Russian School-Seminar. Rostov-on-Don: Southern Federal University Publ., 2016. 72 p. (in Russ.)

### Об авторах:

**Валишин Анатолий Анатольевич,** доктор физико-математических наук, профессор кафедры высшей и прикладной математики Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Карташов Эдуард Михайлович,** доктор физико-математических наук, профессор кафедры высшей и прикладной математики Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Кухтенкова Анастасия Александровна,** старший преподаватель кафедры физики и технической механики Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Ломовской Виктор Андреевич,** доктор физико-математических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

#### About authors:

**Anatoliy A. Valishin,** Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor of the Chair of Higher and Applied Mathematics, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

**Eduard M. Kartashov,** Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor of the Chair of Higher and Applied Mathematics, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

**Anastasiya A. Kukhtenkova**, Senior Lecturer of the Chair of Physics and Technical Mechanics, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

**Victor A. Lomovskoy,** Dr.Sc. (Physics and Mathematics), Professor of the Chair of Chemistry and Technology of Plastics and Polymer Composites, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

# МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ И ИНФОРМАЦИОННЫЕ СИСТЕМЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

УДК 519.21

## ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНАЯ СИСТЕМА УПРАВЛЕНИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ СТРУКТУРИРОВАНИЯ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭЛАСТОМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКЦИОННОЙ МОДЕЛИ

# А.С. Кузнецов<sup>®</sup>, В.Ф. Корнюшко

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия <sup>®</sup> Автор для переписки, e-mail: askuznetsov@mitht.ru

Проведен системный анализ жизненного цикла продукции из эластомерных материалов. Приведены основные модули системы управления жизненным циклом для системы управления на основе интегрированной информационной системы ERP жизненным циклом разработки, производства и дистрибьюции продукции из эластомерных композитов. Обозначены основные контрольные точки управления процессом. Предложено подробное описание сложных химико-технологических процессов структурирования многокомпонентных эластомерных композитов с позиций системного подхода на основе комплекса информационных и продукционных моделей. Рассмотрена модель автоматизированной системы управления химико-технологическими процессами структурирования эластомерных композитов на основе данных виброреометрии, представляющая собой пример использования системы управления по косвенным показателям. Показано, что возмущающие воздействия, приводящие к отклонению показателей процесса от заданных, носят рецептурно-технологический характер. Предложена архитектура интегрированной информационной системы управления сложными химико-технологическими процессами смешения и структурирования многокомпонентных эластомерных композитов на основе системы продукционных правил. Приведена блок-схема алгоритма обработки основной реометрической информации процесса структурирования эластомерных композитов.

**Ключевые слова:** системный анализ, жизненный цикл, эластомерный композит, продукция из эластомерных композитов, интеллектуальная система управления, продукционная модель, химико-технологическая система, реограмма состояния.

# INTELLIGENT CONTROL SYSTEM OF CHEMICAL-TECHNOLOGICAL PROCESSES OF STRUCTURING OF MULTICOMPONENT ELASTOMER COMPOSITES BASED ON THE PRODUCTION MODEL

# A.S. Kuznetsov<sup>@</sup>, V.F. Kornushko

Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia <sup>®</sup> Corresponding author e-mail: askuznetsov@mitht.ru

A systemic analysis of the life cycle of products from elastomeric materials was carried out. The main modules of a management system for managing the life cycle – development, production and distribution of products from elastomeric composites on the basis of the integrated information system are described. The main control points of the process control are indicated. A detailed description of complex chemical-technological processes of multicomponent elastomeric composites structuring from the positions of a system approach based on a complex of information and production models is proposed. The model of an automated control system for the chemical-technological processes of elastomeric data is considered, which is an example of the use of a control system based on indirect indicators. It is shown that the disturbing effects leading to the deviation of the process indices from the

given ones are of a prescription and technological nature. The architecture of the integrated information management system for complex chemical-technological processes of multicomponent elastomeric composites mixing and structuring based on the production rules system is proposed. A block diagram of the algorithm for processing the main rheometric information of elastomeric composites structuring is given.

**Keywords:** system analysis, life cycle, elastomeric composite, products from elastomeric composites, intelligent control system, product model, chemical-technological system, rheogram state.

На сегодняшний день абсолютное большинство продукции из многокомпонентных эластомерных композитов производится путем пространственного структурирования (вулканизации). Современное производство изделий из эластомеров – сложный многостадийный процесс, представляющий собой типичный пример химико-технологической системы с последовательным соединением элементов [1, 2].

Применение современных методов контроля используется в решении задач управления процессами структурирования эластомерных композитов с целью повышения качества готовой продукции и снижения образования брака.

Управление в процессах структурирования эластомерных композитов трактуется как направленное воздействие на химико-технологическую систему производства продукции из эластомерных композитов, которое обеспечивает поддержание оптимальных параметров данного процесса [2–4].

В современном представлении автоматизированная система управления сложными химико-технологическими процессами структурирования многокомпонентных эластомерных композитов условно состоит из двух частей: 1) классическая автоматическая система управления процессом на основе применения регуляторов; 2) управление процессами структурирования на основе экспертных систем.

В работе предлагается реализовать вторую часть управления в виде интеллектуальной системы на основе продукционных моделей. Задача управления технологическими процессами структурирования эластомерных композитов – поддержание на требуемом уровне значений основных технологических величин. Возмущающие воздействия, приводящие к отклонению показателей процесса от заданных, носят рецептурно-технологический характер [5, 6].

В процессах смешения многокомпонентных эластомерных композитов контролируется порядок введения ингредиентов резиновой смеси, ее температура (путем замера игольчатой термопарой), а также продолжительность смешения (в минутах). Конечный продукт данной подсистемы проверяется на качество смешения путем отбора проб из различных участков смеси и сравнения полученных результатов с паспортом стандартной смеси [7–9].

В системе управления химико-технологическими процессами структурирования эластомерных композитов контролируемыми параметрами являются температура Т процесса, давление Р и оптимальное время структурирования  $\tau_{90}$ . Поддержание температуры процесса осуществляется при помощи регулятора температуры позиционного типа (характеристика приведена на рис. 1). Применение регулятора данного типа объясняется его сравнительной простотой. Давление поддерживается при помощи масляного насоса с использованием пропорционально-интегрально-дифференциального (ПИД) регулятора (рис. 2). Применение ПИД-регулятора обусловлено быстротой приведения управляемого параметра процесса к заданному значению [10].



Рис. 1. Временная зависимость для позиционного регулятора.



**Рис. 2.** Временные зависимости для регуляторов различных типов.

## Системный анализ управления жизненным циклом продукции из эластомерных композитов

Жизненный цикл (ЖЦ) системы производства продукции из эластомерных композитов начинается с момента принятия решения о необходимости создания производственной системы и заканчивается в момент ее полного изъятия из эксплуатации.

Жизненный цикл продукции из многокомпонентных эластомерных композитов – совокупность процессов, выполняемых от момента выявления потребностей общества в определенной продукции до момента удовлетворения этих потребностей и ее утилизации [11].

Основным нормативным документом, регламентирующим жизненный цикл, является международный стандарт ISO 9004-1. Он определяет структуру ЖЦ, содержащую процессы, действия и задачи, которые должны быть выполнены во время создания системы.

Характер системы или объекта рассмотрения и протекающие в ней процессы определяют содержание этапов ее жизненного цикла.

Реализован системный подход к созданию единой информационной среды для управления процессом структурирования многокомпонентных эластомерных композитов (в виде системы ERP<sup>1</sup>). Основные модули данной системы представлены на рис. 3. Рис. 4 наглядно демонстрирует структуру системы управления жизненным циклом разработки, производства и дистрибьюции продукции из эластомерных композитов на основе интегрированной информационной системы.

Для получения требуемой продукции необходимо четкое построение системы процессов переработки каучука и ингредиентов в полуфабрикат – сырую заготовку, а также ее структурирование (вулканизация) как итоговый процесс производства готовой продукции из эластомерных композитов.





<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>ERP (англ. *Enterprise Resource Planning System*) – специальная система планирования ресурсов отдельного предприятия.





Для получения продукции надлежащего качества необходимо тестирование продукта – полуфабриката на каждом этапе производственного процесса.

Прошедшая контроль готовая продукция отправляется на складское хранение, откуда она поступает на реализацию, т.е. выходит на рынок.

## Разработка интеллектуальной системы управления химико-технологическими процессами структурирования многокомпонентных эластомерных композитов

Данные виброреометрических испытаний являются решающими факторами для принятия решений по оперативному контролю и управлению сложными химико-технологическими процессами структурирования многокомпонентных эластомерных композитов [1–3].

Рассмотрена автоматизированная схема управления процессом структурирования эластомерных композитов на основе анализа по косвенным показателям (рис. 5).

Данная модель системы управления процессами структурирования эластомерных композитов на основе данных виброреометрии представляет собой пример использования системы управления по косвенным показателям. На основе анализа промежуточных проб принимается решение о корректировке процесса, использовании смеси для производства изделий другого класса, или о забраковке и утилизации смеси [7–9].

Для накопления, обработки и систематизации хранения и передачи реометрической информации, а также для обеспечения поддержки принятия решений по контролю и управлению процессом производства изделий из эластомеров создана информационная база данных реограмм состояния.

Для построения базы данных реограмм состояния были построены логико-информационная, физическая и реляционная модели данных, причем последняя реализована в нотации IDEF1X (рис. 6).



**Рис. 5.** Схема управления процессами структурирования эластомерных композитов.



Рис. 6. IDEF1X (ER) модель ИБД реографической информации.

Модель включает в себя схему основной базы данных реограмм состояния (о пробах, контрольных образцах и результатах измерений), дополненную справочными таблицами.

Описание таблиц БД:

Client - содержит сведения о заказчике;

Users – содержит сведения о пользователях, которые работают с системой, и ведет протоколирование действий с БД;

*Rheometer* – таблица, содержащая сведения о характеристиках прибора на тот или иной момент времени. Позволяет вести статистику испытаний, а также дает представление о типах и параметрах используемых для испытаний образцов композитов виброреометров;

Incoming samples – таблица характеристик входящих образцов, содержит данные о времени и месте отбора, количестве и виде пробы, времени регистрации, виды необходимых испытаний, реквизиты выходного протокола;

*Control samples* – сведения об измеряемых образцах, приготовленных тем или иным методом из пробы. Содержит данные по пробоподготовке, вносимых метках, времени начала анализа, вид анализа, номере образца;

*Outcome result* – сводная таблица результатов измерений, содержит основные вулканизационные характеристики эластомерных композитов.

Также был обоснован выбор СУБД в качестве ИБД MS Access для Windows.

*Ms Access* – реляционная система управления базами данных (СУБД) корпорации Microsoft. Имеет

широкий спектр функций, включая связанные запросы, связь с внешними таблицами и базами данных. Обладает встроенной совместимостью и возможностью импорта данных из таблиц Microsoft Excel.

В отличие от остальных баз данных по виброреометрии, созданная информационная база данных может быть установлена в любой заводской лаборатории и на учебно-научных тренажерах любого технического вуза. Она работает на различных аппаратных платформах и поддерживает различные аппаратные конфигурации, начиная с устаревших процессоров и заканчивая современными ЭВМ.

На сегодняшний день принятие решений по управлению процессами структурирования эластомерных композитов на основе анализа реограмм состояния выполняется вручную в лаборатории. В данной работе мы предлагаем реализовать управление процессом в виде интеллектуальной системы управления на основе продукционных моделей.

На основе анализа технологических процессов смешения и структурирования эластомерных композитов было построено информационное обеспечение системы управления химико-технологическими процессами смешения и структурирования многокомпонентных эластомерных композитов (архитектура данной системы приведена на рис. 7).

Система содержит ряд подсистем, в число которых, кроме подсистемы поддержки управленческих решений, входят подсистемы работы с документами.



**Рис. 7.** Архитектура интегрированной информационной системы управления химико-технологическими процессами смешения и структурирования эластомерных композитов.

Так, подсистема нормативной документации содержит информацию о нормативных характеристиках эластомерных композитов и показателях химико-технологических процессов их переработки.

Подсистема документов для лиц, принимающих решения (ЛПР), содержит формы основных отчетных документов по испытаниям эластомерных композитов и перечень получателей данной информации.

Подсистема поддержки принятия управленческих решений содержит блок визуализации реограмм состояния, базу данных реограмм, блок математических моделей и блок подготовки управленческих решений на основе продукционных моделей.

При исследовании технологических процессов смешения и структурирования эластомерных систем с точки зрения экспертной системы управления на первый план выходят задачи интерпретации, управления и контроля процессов на основе анализа реографической информации [5, 7].

Экспертные решения применяются на основе сформированного блока продукционных правил применительно к процессу структурирования. Анализ отклонения технологических показателей от стандартных возможен благодаря применению базы данных стандартных реограмм состояния многокомпонентных эластомерных композитов [1, 2, 4, 5, 7, 9]. Была проведена систематизация знаний об объекте управления в виде продукционной базы знаний (БЗ). Такая форма представления знаний характерна своей наглядностью, высокой модульностью, легкостью внесения дополнений. Каждое правило, БЗ записывается в виде «Если ..., то ...»: посылка (часть «если») соответствует условию, а заключение (часть «то») – выводу.

Для построения правил вышеупомянутой структуры необходимо использовать математический аппарат нечетких множеств. Так, каждой координате необходимо представить лингвистические переменные с характерными термами, например «высокий», «средний», ... «низкий», «очень низкий». Это означает, что можно сформулировать БЗ о влиянии независимых координат  $x = \{x_1, x_2, ..., x_n\}$  на значение зависимой координаты *у* в виде совокупности логических высказываний типа:

 $\begin{array}{ll} \text{ЕСЛИ} \ (x_1 = a_{1j1}) \ \text{II} \ (x_2 = a_{2j1}) \ \text{II} \ \dots \ \text{II} \ (x_n = a_{nj1}) \\ \text{ИЛИ} \ (x_1 = a_{1j2}) \ \text{II} \ (x_2 = a_{2j2}) \ \text{II} \ \dots \ \text{II} \ (x_n = a_{nj2}) \\ \text{ИЛИ} \ (x_1 = a_{1jk}) \ \text{II} \ (x_2 = a_{2jk}) \ \text{II} \ \dots \ \text{II} \ (x_n = a_{njk}) \\ \text{TO} \ y = d_j, \ j \in [1, m], \end{array}$ 

где  $a_{ijp}$  – терм, которым оценивается переменная  $x_i$ в строчке с номером  $j_p(p [1, kj]); kj$  – количество строчек-конъюнкций, у которых выход оценивается

термом <i>d<sub>i</sub></i> ; <i>m</i>	- количество т	гермов, ис	пользуемых	для
лингвистиче	ской оценки в	ыходного	параметра у	[6].
	1			

Далее приведен фрагмент системы продукцион-

ных правил для управления химико-технологическими процессами структурирования многокомпонентных эластомерных композитов (таблица, рис. 8).

Таблица. (	Эсновные комі	поненты сис	темы пр	одукционн	ых правил д	џля управл	іения
химико-техн	ологическими	процессами	структу	рирования	эластомерн	ых компо	зитов

Параметр	Название	
Р	Пластичность смеси	
P*	Пластичность смеси по паспорту	
S	Мягкость резиновой смеси	
S*	Мягкость резиновой смеси по паспорту смеси	
ŋ	Вязкость резиновой смеси	
ŋ*	Вязкость резиновой смеси по паспорту смеси	
M <sub>min</sub>	Минимальный крутящий момент	
M <sub>min</sub> *	Минимальный крутящий момент, по паспорту смеси	
M <sub>max</sub>	Максимальный крутящий момент	
M <sub>max</sub> ∗	Максимальный крутящий момент, по паспорту смеси	
T <sub>s</sub>	Время начала вулканизации	
T <sub>s</sub> *	Время начала вулканизации, по паспорту смеси	
T <sub>10</sub>	Время подвулканизации	
T <sub>10</sub> *	Время подвулканизации, по паспорту смеси	
T <sub>50</sub>	Время 50%-го структурирования	

Параметр	Название		
T_50*	Время 50%-го структурирования по паспорту		
T <sub>90</sub>	Оптимальное время структурирования		
T <sub>90</sub> *	Оптимальное время структурирования по паспорту смеси		
R <sub>v</sub>	Скорость процесса структурирования		
R, <b>≭</b>	Скорость процесса структурирования, по паспорту		
р	Плотность резиновой смеси		
<b>p*</b>	Плотность резиновой смеси по паспорту смеси		
V <sub>1</sub>	Содержание наполнителя		
V <sub>2</sub>	Содержание мягчителя		
V <sub>3</sub>	Содержание структурирующего агента		
$V_4$	Содержание ускорителя		
V <sub>5</sub>	Температура смеси		
$V_6$	Время обработки		
V <sub>7</sub>	Давление структурирования		
N <sub>1</sub>	Увеличить		
N <sub>2</sub>	Уменьшить		

If  $P < P^*$ , then  $N_2$ ,  $V_2$ . If  $P > P^*$ , then  $N_1$ ,  $V_1$ . If  $P < P^*$ ;  $S < S^*$ , then  $N_2$ ,  $V_2$ . If  $P > P^*$ ;  $S > S^*$ , then  $N_1$ ,  $V_1$ . If  $P > P^*$ ;  $\eta < \eta^*$ , then  $N_1$ ,  $V_1$ . If  $P > P^*$ ;  $\eta < \eta^*$ , then  $N_2$ ,  $V_2$ . If  $\eta < \eta^*$ , then  $N_1$ ,  $V_1$ ,  $V_4$ . If  $\eta > \eta^*$ , then  $N_2$ ,  $V_2$ . If  $\eta < \eta^*$ , then  $N_2$ ,  $V_2$ . If  $\eta < \eta^*$ , then  $N_2$ ,  $V_2$ . If  $\eta < \eta^*$ , then  $N_2$ ,  $V_3$ . If  $\eta > \eta^*$ ;  $M_{min} > M_{min}^{-*}$ , then  $N_2$ ,  $V_1$ ,  $V_4$ . If  $\eta > \eta^*$ ;  $M_{min} > M_{min}^{-*}$ , then  $N_2$ ,  $V_3$ . If  $\eta > \eta^*$ ;  $M_{max} < M_{max}^{-*}$ , then  $N_1$ ,  $V_3$ . If  $\eta > \eta^*$ ;  $M_{max} > M_{max}^{-*}$ , then  $N_1$ ,  $V_5$ . If  $\eta > \eta^*$ ;  $M_{max} > M_{max}^{-*}$ , then  $N_1$ ,  $V_5$ . If  $T_3 < T_s^{-*}$ , then  $N_1$ ,  $V_3$ ,  $V_4$ . If  $T_5 > T_s^{-*}$ ;  $T_{90} < T_{90}^{-*}$ , then  $N_1$ ,  $V_3$ ,  $V_4$ . If  $T_8 < T_8^{-*}$ ;  $T_{90} < T_{90}^{-*}$ , then  $N_2$ ,  $V_3$ ,  $V_4$ . If  $T_8 < V_8^{-*}$ , then  $N_1$ ,  $V_1$ ,  $V_3$ ,  $V_4$ . If  $T_8 < V_8^{-*}$ , then  $N_1$ ,  $V_1$ ,  $V_3$ ,  $V_4$ . If  $R_v < R_v^{-*}$ , then  $N_1$ ,  $V_1$ ,  $V_3$ ,  $V_4$ . If  $R_v > R_v^{-*}$ , then  $N_1$ ,  $V_1$ . If  $p < p^*$ , then  $N_1$ ,  $V_1$ . If  $p > p^*$ , then  $N_1$ ,  $V_1$ .

**Рис. 8.** Фрагмент системы продукционных правил для управления сложными химико-технологическими процессами структурирования многокомпонентных эластомерных композитов.

На рис. 9 приведено дерево продукций для анализа процесса структурирования эластомерных композитов при отклонении значений крутящего момента с точки зрения его корректировки путем варьирования рецептурно-технологических факторов.

На рис. 10 приведена блок-схема алгоритма обработки реометрических данных.

На первом этапе осуществляется ввод данных с реограммы состояния. Далее происходит их математическая статистическая обработка с расчетом параметров выбранной математической модели. На основании рассчитанных параметров модели рассчитываются устойчивые статистические характеристики процесса структурирования



**Рис. 9.** Дерево продукций для анализа процесса структурирования эластомерных композитов.



**Рис. 10.** Блок-схема алгоритма обработки основной реометрической информации процесса структурирования эластомерных композитов.

многокомпонентных эластомерных композитов. Далее на основе математических соотношений рассчитываются основные характеристики процесса структурирования эластомерных композитов и происходит их сравнение с заданными. В результате при совпадении или незначительном отклонении от заданных параметров производится запись всех характеристик в базу данных.

### Выводы

1. Проведен системный анализ жизненного цикла продукции из эластомерных композитов.

2. Разработана система продукционных правил для управления химико-технологическими процес-

## Список литературы:

1. Кузнецов А.С., Агаянц И.М., Корнюшко В.Ф. Реограмма как инструмент управления технологическим процессом структурирования эластомерных систем // Сб. тр. науч.-практ. конф. «Наукоемкие химические технологии – 2015». М.: Изд-во МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 2015. С. 143.

2. Кузнецов А.С. О применении системного подхода при анализе процессов структурирования эластомерных систем // Сб. тр. Междунар. науч.-практ. конф. «Логистика и экономика ресурсосбережения и энергосбережения в промышленности». Смоленск, 2015. С. 102–104.

3. Кузнецов А.С., Корнюшко В.Ф. Информационная поддержка системы управления технологическим процессом структурирования эластомерных систем // Сб. тр. науч.-практ. Российско-американской научной школы-конференции «Моделирование и оптимизация химико-технологических процессов». Казань, 2016. С. 35.

4. Кузнецов А.С. Применение методов и процедур системного анализа при описании систем производства эластомерных материалов // Сб. тр. 6-й Междунар. конф. «Проблемы и перспективы современной науки». М:, 2016. С. 22–26.

5. Кузнецов А.С., Корнюшко В.Ф. Информационная система поддержки принятия управленческих решений на производстве эластомерных материалов // Национальная ассоциация ученых. 2016. № 5 (21). С. 38–39.

6. Мешалкин В.П., Экспертные системы в химической технологии. М.: Химия, 1995. 367 с.

7. Кузнецов А.С., Корнюшко В.Ф. Процессы смешения и структурирования эластомерных систем как объекты управления в химико-технологической системе // Междун. научно-исследовательский журнал. 2016. № 4. С. 120–123.

8. Агаянц И. М. Пять столетий каучука и резины. М.: Модерн, 2002. 432 с.

сами структурирования многокомпонентных эластомерных композитов.

3. Разработано дерево продукций для анализа процесса структурирования эластомерных композитов.

4. Разработана структура информационной базы данных реограмм состояния в нотации IDEF1X.

5. Предложена архитектура интегрированной информационной поддержки для системы управления химико-технологическими процессами смешения и структурирования многокомпонентных эластомерных композитов.

6. Приведена блок-схема алгоритма обработки основной реометрической информации процесса структурирования эластомерных композитов.

### **References:**

1. Kuznetsov A.S., Agayants I.M., Kornyushko V.F. Rheogram as a tool for controlling the technological process of elastomeric systems structuring // Proceed. of the Sci. and Pract. Conf. «High-Tech in Chemical Engineering – 2015». Moscow: MITHT Publ., 2015. P. 143. (in Russ.).

2. Kuznetsov A.S. About application of the system approach at the analysis of processes of structuring of elastomeric systems // Proceed. of the Int. Sci. and Pract. Conf. "Logistics and Eeconomy of Resource Saving and Energy Saving in Industry". Smolensk, 2015. P. 102–104. (in Russ.).

3. Kuznetsov A.S., Kornyushko V.F. Information support of the process control system for the structuring of elastomeric systems // Proceed. of the Rus.-Amer. Sci. School-Conf. "Modeling and Optimization of Chemical-Technological Processes". Kazan', 2016. P. 35. (in Russ.).

4. Kuznetsov A.S. Application of methods and procedures of system analysis in the description of systems for the production of elastomeric materials // Proceed. of the 6th Int. Conf. "Problems and Prospects of Modern Science". Moscow, 2016. P. 22–26. (in Russ.).

5. Kuznetsov A.S., Kornyushko V.F. Information support system for making managerial decisions on the production of elastomeric materials // Natsional'naya assotsiatsiya uchenyh (National Association of Scientists). 2016. № 5 (21). P. 34–35. (in Russ.).

6. Meshalkin V.P. Expret systems in chemical technology. Moscow: Khimiya Publ., 1995. 367 p. (in Russ.).

7. Kuznetsov A.S., Kornyushko V.F. Processes of mixing and structuring of elastomeric systems as objects of control in the chemical-technological system // Mezhdunarodnyj nauchno-issledovatel'skij zhurnal (International Research Journal). 2016. № 4. P. 120–123. (in Russ.).

8. Agayants I.M. Five hundred years of tire and rubber. Moscow: Modern Publ., 2002. 432 p. (in Russ.).

9. Новаков И.А., Новопольцева О.М., Кракшин М.А. Методы оценки и регулирования пластоэластических и вулканизационных свойств эластомеров и композиций на их основе. М.: Химия, 2000. 240 с.

10. Кошарский Б.Д. Автоматические приборы, регуляторы и вычислительные системы: справочное пособие. Л.: Машиностроение, 1976. 488 с.

11. Давлетбаева Л. Ф. Жизненный цикл товара // Вестник ОГУ. 2010. №13 (119). URL: http:// cyberleninka.ru/article/n/zhiznennyy-tsikl-tovara (дата обращения: 15.01.2017).

12. Карпов Д.В. Проблемы внедрения ERP-систем // Вестник ННГУ. 2010. № 4. URL: http:// cyberleninka.ru/article/n/problemy-vnedreniya-erpsistem (дата обращения: 15.01.2017)

13. Мешалкин В.П. Экспертные системы в химической технологии: Основы теории, опыт разработки и применения. М.: Химия, 1995. 368 с.

14. Кафаров В.В., Мешалкин В.П. Анализ и синтез химико-технологических систем. М.: Химия, 1991. 357 с.

15. Кафаров В.В., Мешалкин В.П., Грун Г., Нойман В. Обеспечение и методы оптимизации надежности химических и нефтеперерабатывающих производств. М.: Химия, 1987. 272 с.

16. Егоров А.Ф., Савицкая Т.В. Управление безопасностью химических производств на основе новых информационных технологий. М.: Химия, КолосС, 2004. 416 с.

17. Егоров А.Ф. Интегрированные автоматизированные системы управления химическими предприятиями // Вопросы современной науки и практики. Университет им. В.И. Вернадского. 2014. Т. 4 (54). С. 11–17. 9. Novakov I.A., Novopol'tseva O.M., Krakshin M.A. Methods for evaluation and regulation of the plastoelastic and vulcanization properties of elastomers and compositions based on them. M.: Khimiya Publ., 2000. 240 p. (in Russ.).

10. Kosharskij B.D. Automatic devices, regulators and computer systems. Reference manual. Leningrad: Mashinostroenie Publ., 1976. 488 p. (in Russ.).

11. Davletbaeva L.F. Product life cycle // Vestnik OGU. 2010. № 13 (119). URL: http://cyberleninka. ru/article/n/zhiznennyy-tsikl-tovara (data of access: 15.01.2017). (in Russ.).

12. Karpov D.V. Problems of implementing ERPsystems // Vestnik NNGU. 2010. № 4. URL: http:// cyberleninka.ru/article/n/problemy-vnedreniya-erpsistem (data of access: 15.01.2017) (in Russ.).

13. Meshalkin V.P. Expert systems in chemical technology: Fundamentals of theory, experience in development and application. Moscow: Khimiya Publ., 1995. 368 p. (in Russ.).

14. Kafarov V.V., Meshalkin V.P. Analysis and synthesis of chemical-technological systems. Moscow: Khimiya Publ., 1991. 357 p. (in Russ.).

15. Kafarov V.V., Meshalkin V.P., Grun G., Nojman V. Provision and methods of optimizing the reliability of chemical and oil refineries. Moscow: Khimiya, 1987. 272 p. (in Russ.).

16. Egorov A.F., Savitskaya T.V. Management of safety of chemical manufactures on the basis of new information technologies. Moscow: Khimiya, KolosS Publ., 2004. 416 p. (in Russ.).

17. Egorov A.F. Integrated automated control systems for chemical enterprises // Voprosy sovremennoj nauki i praktiki. Universitet im. V.I. Vernadskogo (Problems of Contemporary Science and Practice. Vernadsky University). 2014. V. 4 (54). P. 11–17. (in Russ.).

### Об авторах:

**Кузнецов Андрей Сергеевич,** ассистент кафедры образовательных технологий и систем Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

**Корнюшко Валерий Федорович,** доктор технических наук, Заслуженный деятель науки и техники, профессор кафедры информационных систем в химической технологии Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

#### About authors:

Andrey S. Kuznetsov, Assistent of the Chair of Educational Technologies and Systems, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

**Valery F. Kornyushko**, D.Sc. (Engineering), Honored Worker of Science and Technology, Professor of the Chair of Information Systems in Chemical Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

Свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-64884 от 10 февраля 2016 г.			
Подписано в печать 26.10.2017	Формат 60×90/8	Печать цифровая	
Учизд. листов 12.0	Тираж 100 экз.	Заказ 528	

Московский технологический университет 119454, Москва, пр. Вернадского, 78.