



ISSN 2410-6593

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Fine 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
- | Аналитические методы в химии и химической технологии
- | Математические методы и информационные системы в химической технологии

1

2018

**ТОМ
XIII**

finechemtech.mirea.ru

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)

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.

Editor-in-Chief:

Prof. A.K. Frolova

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. Korniyushko (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)

Acad. of RAS A.S. Sigov (Russia)

Prof. V.A. Tverskoy (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. Semernya

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.

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Научно-технический журнал

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Аналитические методы в химии и химической технологии

Analytical Methods in Chemistry and Chemical Technology

Козлов А.А., Гаврилов Ю.А., Иванов А.В., Аксенов А.С.,
Флид В.Р.

5

Сенсоры на основе фотонных кристаллов

Kozlov A.A., Gavrilov Yu.A., Ivanov A.V., Aksenov A.S.,
Flid V.R.

Sensors based on photonic crystals

Мартынов Л.Ю., Ситникова Т.В., Лазов М.А.,
Ловчиновский И.Ю., Зайцев Н.К.

22

Использование активированного медного
микроэлектрода для вольтамперометрического
определения спиртов

Martynov L.Y., Sitnikova T.V., Lazov M.A.,
Lovchinovsky I.Yu., Zaitsev N.K.

Using an activated copper microelectrode
for voltammetric determination of alcohols

Теоретические основы химической технологии

Theoretical Bases of Chemical Technology

Арутюнов Б.А., Рытова Е.В., Калымбет Г.П.

33

О взаимосвязи разностей различных свойств
фреонов на линиях насыщения при фазовом
переходе жидкость–пар

Arutyunov B.A., Rytova E.V., Kalymbet G.P.
Relations between the differences of different
properties of freones on the saturation lines
upon liquid–vapor phase transition

Бедретдинов Ф.Н., Челюскина Т.В.

45

Исследование различных изомногообразий
в четырехкомпонентных системах, содержащих
биазеотропные бинарные составляющие

Bedretdinov F.N., Chelyuskina T.V.

Research of various iso-manifolds in four component
systems containing biazetotropic binary constituents

Носов Г.А., Михайлов М.В.

55

Перспективы применения тепловых насосов
при проведении комбинированных
массообменных процессов

Nosov G.A., Mikhailov M.V.

Prospects of applying heat pumps upon carrying out
combined mass transfer processes

Яхьяев М.А., Писаренко Ю.А., Серна-Лоаиза С.,
Кардона К.А.

66

Анализ стехиометрических закономерностей,
ограничивающих стационарные состояния
реакционно-ректификационных процессов

Yakhyaev M.A., Pisarenko Yu.A., Serna-Loaiza S.,
Cardona C.A.

Analysis of stoichiometric regularities limiting
stationary states of reaction-rectification processes

**Синтез и переработка полимеров
и композитов на их основе**

Комова Н.Н.

Проводимость на переменном токе тонких
пленок полихлоропрена, сформированных
в электрическом поле

**Synthesis and Processing of Polymers
and Polymeric Composites**

Komova N.N.

75 Conductivity at alternating current of thin films
of polychloroprene formed in electric field

СЕНСОРЫ НА ОСНОВЕ ФОТОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

А.А. Козлов^{1,@}, Ю.А. Гаврилов², А.В. Иванов³, А.С. Аксенов¹, В.Р. Флид¹

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

²Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва 119334, Россия

³Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва 119991, Россия

@Автор для переписки, e-mail: anar42@yandex.ru

Химические сенсоры являются одним из наиболее востребованных инструментов современной аналитической химии. В последнее время для аналитических целей стали использовать устройства, действие которых основано на регистрации изменения цвета при отражении видимого излучения от поверхности так называемых «фотонных кристаллов» (ФК). Преимуществами их применения являются возможность визуального детектирования соединений, относительно высокая чувствительность, а также возможность изменять свойства сенсоров путем варьирования элементной базы ФК. Кроме того, влияние различных механических, электрических, оптических, химических и других факторов на исследуемые объекты приводит к дополнительным изменениям спектральных откликов от поверхности ФК с нанесенными образцами. В перспективе подобные устройства можно использовать как тест-системы для обнаружения и анализа определенных классов химических соединений. Обзор посвящен различным типам сенсоров на основе фотонных кристаллов. В нем рассматриваются: фотонные кристаллы природного и синтетического происхождения; различные возможные структуры ФК; причины возникновения характерных оптических свойств; детектирование механических, тепловых, электрических, магнитных и оптических воздействий на ФК, а также воздействие на органические соединения различных классов; области применения сенсоров на основе ФК.

Ключевые слова: сенсоры, химические сенсоры, фотонные кристаллы, полимерные микросферы, наноструктуры, детектирование химических соединений.

SENSORS BASED ON PHOTONIC CRYSTALS

A.A. Kozlov^{1,@}, Yu.A. Gavrilov², A.V. Ivanov³, A.S. Aksenov¹, V.R. Flid¹

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

²N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow 119334, Russia

³Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia

@Corresponding author e-mail: anar42@yandex.ru

Chemical sensors are one of the most demanded tools of modern analytical chemistry. Recently, devices based on the registration of color changes upon reflecting visible irradiation from the surface of so-called "photonic crystals" (PC) have begun to be used for analytical chemistry purposes. Some advantages of this method are the possibility of visual detection of substances, relatively high sensitivity, and the ability to change the properties of such sensors by varying the element base of the PC. The effect of various mechanical, electrical, optical, chemical and other factors on the objects under study leads to additional changes in the spectral responses from the

PC surface with deposited materials. A sufficiently short response time allows the use of such sensors for the operational control of various substances with a high degree of hazard. In the long term, such devices can be used as test systems for the detection and analysis of a wide class of chemical and biological substances. This review is devoted to various types of sensors based on photonic crystals. It deals with: photonic crystals of natural and synthetic origin; various possible structures of PC; causes of the appearance of characteristic optical properties; detection of mechanical, thermal, electrical, magnetic and optical effects on the PC, as well as effects on organic compounds of various classes; areas of application of sensors based on PC.

Keywords: sensors, chemical sensors, photonic crystals, polymer microspheres, nanostructures, chemical sensing.

Введение

Проблеме фотонных кристаллов и их применению посвящено значительное количество обзоров и статей [1, 2], которые в основном касаются сенсоров химических и биологических. Термин «фотонный кристалл» обозначает материал с периодически изменяющимся показателем диэлектрической проницаемости (ϵ), причем этот период сопоставим с длиной волны оптического диапазона. В большинстве случаев подобные структуры являются гетерофазными и состоят из элементов с различным ϵ , как правило, многочисленных сфер или слоев различных материалов, расположенных определенным образом. Периодичность конфигурации задается способом получения ФК и может быть функцией одной или нескольких координат. В силу наличия дифракционных эффектов на периодической структуре ФК имеет соответствующую длину волны отраженного излучения, что обуславливает характерный цвет. Он определяется геометрическими параметрами упаковки наноструктур, их топологией и оптическими характеристиками материала ФК. Например, изменение постоянной решетки (периода) упаковки, вызванное механическим откликом на внешнее воздействие химических соединений, приводит к изменению длины волны максимума отраженного излучения (соответственно, и цвета ФК). Указанный эффект может быть использован для детектирования различных классов химических соединений. Кроме того, этот эффект можно использовать как элемент обратной связи при управлении некоторыми химическими или биохимическими реакциями. Следует подчеркнуть, что изменение длины волны в видимом диапазоне легко воспринимается глазом даже неопытными операторами. Сравнительно низкая стоимость подобных устройств обуславливает их привлекательность для использования в качестве чувствительных элементов различного назначения.

1. Природные и синтетические фотонные кристаллы

Несмотря на субмикронные размеры составляющих элементов, фотонные кристаллы и ткани с их

включением можно обнаружить в природе. Определенные виды бабочек и жуков используют такие «технологии» для мимикрии, выживания и защиты от разнообразных хищников [3–5]. При этом виды периодических наноструктур меняются как по типу, так и по пространственной размерности: от одномерной до трехмерной [6–13]. К примеру, у бабочек *Morpho rhetenor* крылья покрыты небольшими чешуйками, с внешней стороны которых располагается периодическая структура (рис. 1). Она и является причиной множества различаемых оттенков, переход между которыми происходит при изменении внешних условий или угла обзора. Другим примером природных ФК, уже не относящимся к объектам животного мира, являются полудрагоценные камни, в частности, благородные опалы (рис. 2), представляющие собой упаковку сферических частиц кремнезема диаметром в несколько сотен нанометров, пространство между которыми заполнено воздухом или чаще – водой. Цвет опала также определяется периодом решетки и углом обзора.

При ближайшем рассмотрении фотонный кристалл – это периодическая конфигурация оптически прозрачных материалов с регулярной упаковкой элементов с показателем преломления, отличным от показателя преломления матрицы, в которой эти элементы расположены. Структура устроена таким образом, что через такую укладку при заданной конфигурации может пройти свет только с определенной длиной волны [14].

Первые детальные исследования рассматриваемых систем были проведены Яблоновичем и Джоном [15, 16].

Одномерные ФК [17] представляют собой простейшую конструкцию, где изменение диэлектрической проницаемости происходит только в одном направлении. Они известны под названием Брэгговские отражатели или Брэгговские каналы, отражают одну конкретную длину волны и, как правило, имеют гладкую поверхность подобно зеркалу. Обычно ФК такого типа получают с помощью техники послойного нанесения (многократного нанесения покрытий на вращающуюся подложку) или методом фотолитографии [18–20].

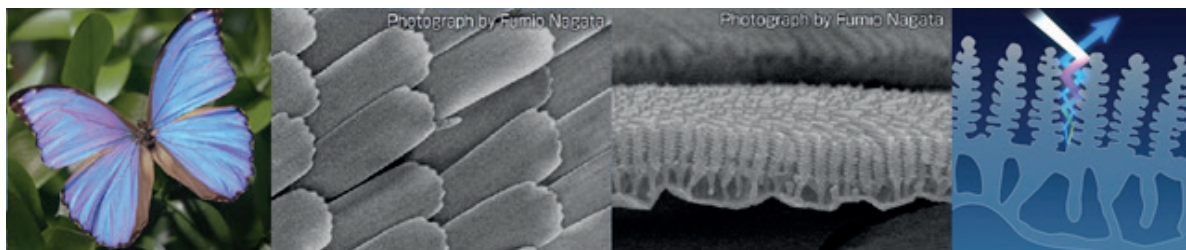


Рис. 1. Микрофотография крыла бабочки вида *Morpho rhetenor*; на двух центральных изображениях четко видны элементы трехмерного фотонного кристалла.

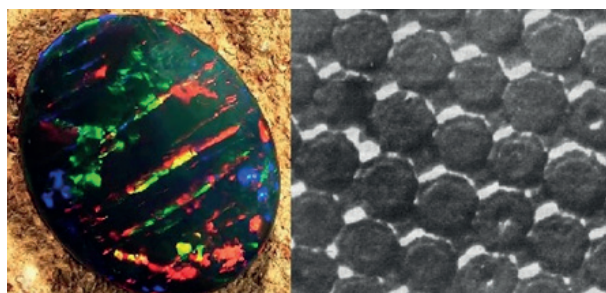


Рис. 2. Черный австралийский опал (слева) и его микрофотография при увеличении $\times 50k$ (справа).

Двумерная структура [21–26], в свою очередь, характеризуется периодичностью свойств в двух пространственных направлениях. Двумерные ФК формируются более сложными техниками, наиболее известными из которых являются фотолитография и различные методы травления [27]. Эти наноструктуры могут различаться по форме, порядку, размерам, а также по дефектам, приводящим к возможности управления их свойствами [28–31]. Научная группа С. Ашера недавно изучала отклики 2D-структур с целью их использования в качестве датчиков [32–36]. Исследования касались двумерных вертикальных упаковок коллоидных кристаллов [32], двумерной дебаевской кольцевой дифракции для распознавания белков [33], расчетов динамической модели Ланжевена для вакансий и фазовых переходов в 3D-коллоидных кристаллах [34], формирования 2D-ФК на больших площадях [35], увеличения коэффициента отражения дифракции монослоя на 2D-упаковке частиц [36].

Трехмерной конфигурации ФК соответствует периодичность упаковки в трех измерениях [37, 38]. Обычно примерами 3D-структур считают опалы [9] и инвертированные опалы [39]. Один из наиболее распространенных методов формирования трехмерных фотонных кристаллов основывается на самоорганизации наноразмерных микросфер с узким распределением по диаметру частиц из суспензии [9, 40]. 3D-микросферы в основном изготавливают из кремнезема, оксида цинка, диоксида титана или органических полимеров (полистирол или полиметилметакрилат) [27, 41–47]. Методы упаковки, которые приводят к 3D-конфигурации, обычно используют такие свойства частиц, как электростатическое расталкивание или магнитные взаимодействия, наряду с инерциальными и капиллярными силами [48–50].

2. Интерференция и дифракция света в фотонном кристалле

Хорошо известное явление дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке веществ схематически представлено на рис. 3. Представленная модель показывает, как происходит отражение излучения видимого диапазона от ФК на определенных длинах волн.

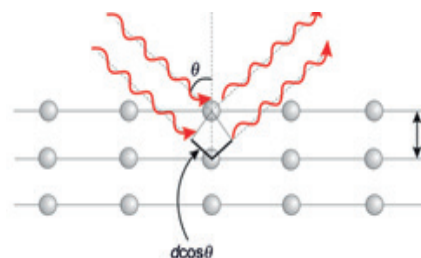


Рис. 3. Упрощенная схема отражения света от структуры фотонного кристалла.

Закон дифракции Брэгга описывает наличие интерференционных максимумов в соответствии с уравнением

$$2d \cos \theta = m\lambda, \quad (1)$$

где d – расстояние между слоями фотонного кристалла;
 θ – угол падения света;
 m – порядок дифракции;
 λ – длина волны падающего света [51].

ФК состоит из диэлектрических сфер, помещенных в такую среду, как воздух или растворитель. Объединяя закон Брэгга с законом Снеллиуса–Декарта для преломления света, получаем уравнение

$$2d(n_{эфф}^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} = m\lambda, \quad (2)$$

где $n_{эфф}$ – средний эффективный показатель преломления.

Длина волны отраженного излучения может быть рассчитана с использованием расстояния D между центрами частиц:

$$\sqrt{\frac{8}{3}} D(n_{эфф}^2 - \sin^2 \theta)^{1/2} = m\lambda. \quad (3)$$

Средний эффективный показатель преломления $n_{эфф}$ определяется через уравнение

$$n_{эфф}^2 = n_p^2 S_p + n_m^2 S_m, \quad (4)$$

где n_p и n_m – показатели преломления, соответственно, частиц и среды, окружающей эти частицы;

S_p и S_m – соответственно, доли занимаемых ими площадей [52–54].

3. Детектирование физических и химических процессов в фотонных кристаллах

Описанное выше явление может лежать в основе метода детектирования, если длина отраженной волны будет известным образом зависеть от внешнего воздействия. Например, длина волны изменяется, когда меняется угол падения света (или ориентация кристаллической решетки). Изменения целесообразно использовать для контролирования ориентации ФК [55, 56]. Расстояние d и показатель преломления также могут быть переменными параметрами, которые вызовут изменения длины волны отраженного излучения, причем есть варианты, когда на них влияет только один из параметров и когда оба одновременно. Во втором варианте возможно добиться большей чувствительности сенсора за счет двойного вклада в сдвиг, хотя не исключена частичная деградация чувствительного элемента, что, впрочем, для одноразовых систем не так критично. Детекторы, использующие изменение показателя преломления или его чередование в однородных ФК, обладают значительно большим быстродействием [57].

Внедрение ФК в полимер, например, в гидрогель, представляет один из примеров использования данного принципа. Изменение длины волны в системе ФК – полимер за счет изменения расстояния между частицами происходит только при набухании или сокращении полимерной матрицы [58]. Однако это справедливо лишь в случае сохранения угла падения света на ФК, причем остается важным сделать селективным отклик на определенное физическое или химическое воздействие. В нашем обзоре наибольшее внимание

уделено детекторам из ФК с откликом на физико-химические и химические воздействия.

Фотонные стекла. В последнее время возрос интерес к поликристаллическим монодисперсным структурам, или фотонным стеклам, которые представляют собой нерегулярную упаковку из доменов с линейным размером, не превышающем нескольких диаметров элемента [59]. Такие агрегаты из коллоидных частиц имеют ближний порядок в упаковке, что проявляется в полученной от подобной структуры дифракционной картине. Заметим, что если ФК могут использоваться в тонком управлении падающими фотонами, то фотонные стекла полезны при контроле рассеянного света (рис. 4).

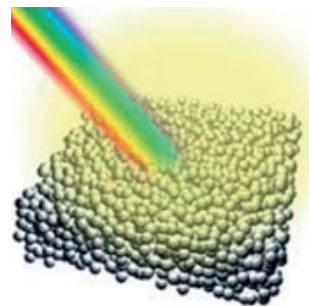


Рис. 4. Структура из коллоидных частиц с ближним порядком организации (оптические стекла).

Структура, приведенная на рис. 4, позволяет наблюдать спектрально селективное отражение оптического сигнала независимо от угла (диффузное рассеяние). Случайные структуры из однородных микросфер способны взаимодействовать с падающим светом, причем в спектрах диффузионного отраженного излучения наблюдаются необычные явления, например, хаотическая генерация, цвет излучения, не зависящий от угла падения света, локализация света. Структура из неупорядоченных монодисперсных частиц с ближним порядком создается путем введения в суспензию растворов солей различных концентраций для разупорядочивания частиц или же за счет немонодисперсной коллоидной системы.

4. Виды детекторов на основе ФК

Существует три основных типа детекторов на основе ФК:

- а) внутрикристаллические наноразмерные резонаторы или волноводы;
- б) Брэгговская стопа из мезопористых ФК;
- в) коллоидная матрица из 3D-ФК.

К недостаткам наноразмерных резонаторов стоит отнести высокую стоимость, сложность изготовления и считывания информации, которое осуществляется с помощью перестраиваемого лазера с фотодатчиком или с помощью широкополосного передающего источника с растровым спектрометром.

Еще одним ограничительным фактором является выбор материала. Необходим подбор кювет с высокой добротностью Q , что требует нанометровой точности изготовления и сужает выбор материалов.

Второй вид сенсоров представляет собой набор ФК из мезопористых материалов, таких, как кремнезем, кремний или диоксид титана. Аналогично резонаторам, описанным выше, подобный тип сенсоров работает на основе адсорбции материала в порах [60–63]. Основным преимуществом является малый размер пор, что повышает специфичность и селективность этих сенсоров по сравнению с детектированием простого изменения показателя преломления. К недостаткам метода следует отнести: ограниченный круг материалов для ФК по сравнению с коллоидными ФК и колориметрические методы считывания информации, хотя и не такие жесткие, как в первом случае.

Встроенные в матрицу ФК (например, опалы и инвертированные опалы), изучаемые различными группами – Ашера [64–66], Гу [67–69], Штейна [46,55], Брауна [54], Вольфбейса [70, 71], Козлова [72, 73] и др. [53, 74, 75], образуют третью группу сенсоров, которую мы рассмотрим наиболее подробно. Преимуществами сенсоров этой группы являются способность встраиваться в структуры из различных материалов, а также давать отклик посредством таких механизмов, как изменение показателя преломления при заполнении пор аналитом, набухание матрицы, изменяющее период решетки, изменения, вызванные физическими воздействиями – механические напряжения, электрические и магнитные поля. Масштабируемость вышеуказанных сенсоров позволит снизить цену при изготовлении и, в перспективе, обеспечит колориметрическое детектирование без подведения энергии. Однако при колориметрическом детектировании необходимы большие резонансные сдвиги, что не может не сказаться на чувствительности сенсоров рассматриваемой группы.

5. Механизмы отклика ФК

5.1. Механические отклики ФК

Одним из наиболее очевидных приложений датчиков на основе ФК является определение механических воздействий. Простейшие типы перестраиваемых ФК дают отклик на внешнюю нагрузку – растяжение или сжатие, причем отклик формируется за счет изменения периода упаковки [74–76]. Ашер с сотр. описал композитную пленку, состоящую из полистирольных коллоидных частиц, нанесенных на сополимер N -винилпирролидона и акриламида. Длина волны максимума отраженного излучения изменялась от 573 до 538 нм после одноосного растяжения как результат уменьшения расстояния между частицами в матрице [77].

В качестве более прочных материалов для матрицы были выбраны полиметилакрилат и полиэтиленгликольдиметакрилат. При этом наблюдался сдвиг длины волны на 55 нм при нагрузке в 1 кПа. Кристалл медленно возвращался к исходной конфигурации в течение нескольких минут после снятия напряжения. Материалы, чувствительные к давлению, в настоящее время «работают» в диапазоне 0–1000 Па, однако возможно значительно расширить этот интервал при подборе соответствующих матриц [78, 79]. Стоит отметить, что их устойчивость и время восстановления оставляют желать лучшего.

Модификация полиэтиленгликольдиметакрилатного геля 2-метоксиэтилакрилатом дает гидрофобный прочный композит с малым временем отклика: максимальный сдвиг длины волны составлял 172 нм с чувствительностью к модуляции до 200 Гц [80]. Подобный материал представляет несомненный интерес.

5.2. Температурные отклики ФК

Некоторые структуры могут использоваться вместо традиционных оптических, электрических или иных датчиков температуры [81, 82]. В литературе представлены два типа температурных датчиков на основе ФК: 1) реагирующие на набухание полимеров; 2) чувствительные к фазовым переходам при внедрении ФК внутрь неорганических матриц.

1) Большой пласт исследований Ашера с сотр. [83] касался различных комбинаций полимер/ФК. ФК, как правило, состоял из упаковок коллоидных частиц, нанесенных на термочувствительный гидрогель, например, поли(N -изопропилакриламид) (ПНИПАМ) с нижней критической точкой 32 °C. При более низкой температуре ПНИПАМ выталкивает воду из пор полимера, что приводит к сжатию материала и образованию границы раздела фаз. Изменение объема полностью обратимо в интервале температур от 10 до 35 °C, и при этом длина волны отраженного излучения перекрывает практически весь видимый диапазон. Если фотонные кристаллы не имеют полимерной матрицы (т.е. состоят только из самих элементов кристалла), то спектральный сдвиг отраженного излучения резко уменьшается (до ~5 нм). Он обусловлен в основном температурным расширением материала. При увеличении температуры интенсивность отраженного излучения также увеличивалась [83, 84]. Модификация матрицы из ПНИПАМ 2-гидроксизилакрилатом и дивинилсульфоном увеличивает термостабильность датчика и снижает время отклика [85]. Показано, что ФК с матрицей на основе ПНИПАМ начинает образовывать дифракционные сдвиги уже в течение нескольких наносекунд [86].

Крайне перспективными направлениями являются синтез термочувствительных микросфер с мягким ядром/оболочкой посредством микрофлюидных

технологий [87] и совмещение обратных опалов, полученных с использованием полиметилметакрилата (ПММА), с жидкими кристаллами [88]. Спектральные изменения типичного температурного отклика системы на основе ФК приведены на рис. 5.

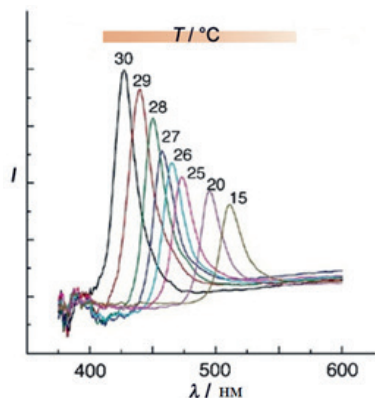


Рис. 5. Термоотклик отраженного излучения от наночастиц с ПНИПАМ-матрицей.

Изменение цвета происходит от синего к зеленому при изменении температуры от 30 до 15 °C [89].

В литературе описаны датчики, обеспечивающие отклик по двум параметрам [90]. Например, сополимер *N*-изопропилакриламида и метакриловой кислоты образует гель, чувствительный в температурном диапазоне от 15 до 40 °C. Кроме того, он способен к определению кислотности в диапазоне pH от 2 до 7. Изменение pH приводит к сдвигу в длинах волн порядка 150 нм, в то время как температурные изменения ведут к сдвигу в 50 нм при pH 7 и около 20 нм – при pH 2 [90]. Существует возможность определять даже незначительные отклонения от начальных условий.

Итак, это первые подобные системы на основе ФК с дуальным откликом, и сейчас ведутся работы по улучшению качества сигнала, селективности и чувствительности сенсора.

2) Принцип работы датчиков с откликом на температуру основан на фазовых переходах некоторых неорганических материалов, составляющих подложку, которые имеют ряд преимуществ по сравнению с гидрогелями, например, лучшую термостабильность и меньшее время отклика [27]. Расстояние между частицами, как и показатель преломления, изменяются в процессе фазового перехода, что приводит к изменению спектра отраженного излучения. Частицы, изготовленные по принципу ядро–оболочка, состоящие из селенового ядра и оболочки из Ag_2Se , обладают зависимостью спектрального сдвига отраженного излучения (около 130 нм) в диапазоне температур от 70 до 140 °C. С помощью таких систем можно определять, например, температуру кипения воды [91]. Ряд материалов, в частности, BaTiO_3 , кремний, также могут быть использованы для изготовления ФК с температурной чувствительностью [92–94].

Объединение термочувствительных Брэгговских пластин из ФК с органическими светодиодами (OLED) позволяет осуществлять считывание изменений цвета с помощью обычных фотокамер [95].

5.3. ФК с откликом на световое воздействие

Освещение УФ/видимым светом поверхности сенсора может приводить к изменению постоянной решетки ФК, а также менять его эффективный показатель преломления. Это используется для регистрации оптических воздействий на ФК. Таким свойством, например, обладает заряженная поверхность наночастиц из кремнезема, покрытая малахитовым зеленым: в результате облучения меняется заряд поверхности и, как следствие, кулоновское взаимодействие, что приводит к фазовым переходам между организованной и разупорядоченной структурами, вызывающим изменение оптических свойств [67]. Композитные материалы полимер/кристалл, связанные с азобензолом или спиробензопираном, изменяют объем вследствие фотоизомеризации при облучении их УФ/видимым светом. Изомеризация вызывает изменение объема полимерной матрицы, и происходит сдвиг длины волны отраженного излучения. Процесс является обратимым, с восстановлением исходной длины волны, и занимает время порядка нескольких минут [96, 97].

Оптический отклик дают ФК на основе жидких кристаллов [68, 69]. Фазовые переходы из нематического состояния в изотропное у жидких кристаллов на основе 4-бутил-4'-метоксиазобензола и 4-пентил-4'-цианобифенила образуют основу светочувствительного «переключателя» для датчика с ФК.

5.4. ФК с откликом на электрическое поле

Имеются два вида ФК с откликом на электрическое поле: с чувствительностью к внешнему электрическому сигналу [98] и с откликом на электрохимическое воздействие. Первый тип представляет комбинацию ФК с жидкими кристаллами (ЖК). Изменение ориентации ЖК относительно приложенного электрического поля вызывает изменение показателя преломления, который определяет сдвиг длин волн отраженного света. Встраивание нематического ЖК в опал на основе диоксида кремния образует композит, имеющий сдвиг длины волны на 5.5 нм при приложенном напряжении 160 В [99]. Второй тип (более важный для химических приложений) обычно требует активного редокс-компонента, например, полиферроценилсилана, чувствительного к электрохимическому воздействию. Обычно такая система состоит из коллоидных частиц кремнезема, нанесенных на предметное стекло с покрытием из оксидов индия и олова. Эта структура смачивается низкомолекулярным полиферроценилсиланом с группами, способными к полимеризации (например, олефиновыми), и фотоинициатором. После

фотополимеризации данный композит фиксируется вторым покровным стеклом с оксидами индия и олова. Если к данной структуре приложен окислительный потенциал, вызывающий набухание полимера, происходит сдвиг отраженного излучения в длинноволновую область. При обратном воздействии, то есть за счет приложения восстановительного потенциала к композиту, происходит сжатие и сдвиг в коротковолновую область спектра [100, 101]. И в этом случае наличие инвертированного опала приводит к усилению эффекта. В подобном материале наложение потенциала в 2.8 В вызывает сдвиг излучения на 300 нм [102].

Остальные подходы основаны на использовании полиэлектролитов. Примерами электрохимических датчиков могут служить ФК с сополимерами из *N*-изопропилакриламида и метакриловой кислоты [103], из 2-гидроксиэтилметакрилата и 3-(метакрилоамино)пропилтриметиламмоний гексафторфосфата [104], или из стирола и 2-винилпиридина в одномерном ФК [98].

6. Детекторы на основе ФК, чувствительные к различным химическим средам

Существует множество ситуаций, когда жизненно необходимы малогабаритные датчики химических веществ, легкие в эксплуатации, обладающие малым временем отклика, достаточно высокой чувствитель-

ностью и селективностью. Сенсоры на основе ФК являются отличной базой для создания подобных систем, причем с их помощью возможно визуально отслеживать динамику процесса, что сильно упрощает интерпретацию результатов и позволяет получать дополнительные сведения [105]. Кроме того, они не чувствительны к внешним электромагнитным полям.

Необходимо различать чувствительные элементы с использованием ФК, выполненные на основе пористых структур с изменяющимся показателем преломления, и основанные на набухании и сжатии полимеров. Первые представляют собой набор определенных материалов для диагностики сред с различными показателями преломления. Например, инвертированные опалы – это периодические, в трех измерениях полые, структуры, обычно из оксидов кремния, алюминия или циркония, показывающие различные отклики при использовании растворителей разных типов [106–109].

Мезопористые Брэгговские пластины, состоящие из неорганических материалов, также могут селективно различать органические растворители [62, 63, 110–112]. В табл. 1 показано, что такие датчики на основе ФК способны детектировать изменения в показателях преломления с разрешением 0.001 единиц на 1 нм. Датчики, основанные на поверхностном плазмонном резонансе, имеют разрешение в 500 раз лучше, но требуют гораздо более сложную систему выделения информации.

Таблица 1. Чувствительность показателя преломления мезопористых Брэгговских пластин в зависимости от количества слоев

Материал	Число слоев	Показатель преломления	Длина волны, λ (нм)	Разрешение*	Литер. источник
SiO ₂ /TiO ₂	2–6	1.36–1.42	545–575	0.002	[111]
SiO ₂ /TiO ₂	6	1.33–1.53	500–700	0.001	[63]
Si/SiO ₂	20	1.33–1.53	1560–1620	0.003	[112]

* Разрешение в относительных единицах на нм

Для достижения высокой химической селективности при детектировании изменений показателя преломления необходимо тщательно контролировать величину показателя поглощения. Как показывают исследования Банифацио с сотр. [62], селективная поверхностная адсорбция на малых порах в мезопористых материалах вносит значительный вклад в суммарное поглощение материала у так называемого «химического носа», выполненного на основе полистирольных микросфер. Похожее устройство использует принцип селективного смачивания инвертированных опалов. Регулируя наполнитель пористого материала, возможно достичь более высокой селективности [108, 109]. Метод был усовершенствован за счет модифицирования мезопористых микросфер, образующих ФК, шестнадцатью различными алкоксисиланами. Это привело к значительному

улучшению «оптического носа» для детектирования паров органических веществ.

Еще один вид сенсоров (со считыванием невооруженным глазом) создан путем градиентного нанесения длинноцепочечных алкилсиланов с различными функциональными группами (метильными, карбокси- и гидроксидными) на пористый кремнезем. Это позволило определять содержание этанола в воде с концентрациями от 0 до 8% с разрешением¹ 1% [113]. Объединение каркаса на основе металлоорганики (известное как ZIF-8) со слоями из мезопористого TiO₂ было использовано для детектирования различий между метанолом, этанолом, 2-метилбутанолом и *трет*-пентанолом. 2D-колонка из TiO₂ позволяла разделять жидкости с показателями

¹Разрешение – изменение сигнала на единицу концентрации.

преломления от 1.33 до 1.39 с разрешением 0.002 отн. ед. на 1 нм [114]. Наноразмерная решетка из сульфида цинка [21] позволила определять показатель преломления органических растворителей в еще более широком диапазоне – от 1.33 до 1.50, но с довольно низким

разрешением (0.004 отн. ед. на 1 нм).

Еще одним примером является пластинчатая периодическая структура, изготовленная из чередующихся слоев гидрофильных и гидрофобных полимеров, представленная на рис. 6.

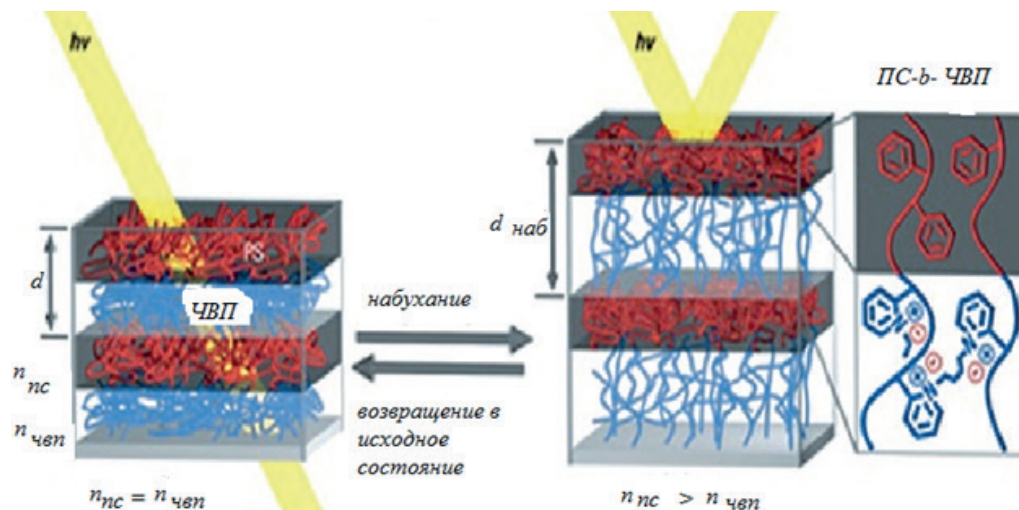


Рис. 6. Схема работы пленки фотонного геля, изготовленного из чередующихся слоев гидрофобных и гидрофильных сополимеров [115].

В сущности, данная система есть Брэгговский пакет слоев из различных полимеров двух типов. Гидрофобные (полистирол, «ПС») – более жесткие слои – чередуются с гидрофильными (четвертичный поли(2-винилпиридин), «ЧВП»), в итоге изменение периода возможно только в вертикальном направлении, т.е. по оси z , в то время как расширение в направлениях x и y ограничивается гидрофобным сополимером (на рис. 6 – красного цвета: верхний и 2-ой сверху слои). Набухание и сжатие гидрофильных слоев геля (голубой цвет: нижний и 2-ой снизу слои) с помощью водных растворителей приводит к пространственной модуляции периодов доменов с изменением показателей преломления что приводит к к спектральным сдвигам отраженного излучения. Гидрофобные и стекловидные слои из полистирола (красный цвет) ограничивают расширение слоев геля в направлении, перпендикулярном слоям. В итоге набухание данной пленки осуществляется за счет гидрофильных слоев (на рис. 6 – голубого цвета). Устройство было успешно продемонстрировано при детектировании 75 мкмоль раствора хлорида аммония [115], однако его селективность весьма ограничена.

Второй тип устройств, основанных на 3D-набухании или сжатии ФК, представляет собой весьма обширный класс датчиков химических соединений, основанных на эффектах набухания и сжатия (табл. 2), однако селективность детектирования остается низкой, поскольку гели дают отклик только на полярность растворителей. При правильном построении конструкции датчиков их можно использовать для детектирования паров органических веществ.

Органические растворители можно индивидуально детектировать ФК-структурами в виде опалов [116, 117] или инвертированных опалов [118–121] без наличия матрицы гидрогеля. Инвертированные структуры получают заполнением пустот в опаловых структурах прекурсорами матрицы с последующей полимеризацией и вытравливанием остатков исходных материалов с получением каркасов, например, из кремнезема [118, 119] или диоксида церия [120]. Подобный подход реализуется и при построении металлоорганического скелета структуры [121] в датчиках растворителей. К недостаткам датчиков на основе инвертированных ФК следует отнести их склонность к разрушению в органических средах. В [122] описано определение содержания растворенных примесей в толуоле с помощью полиметилметакрилатных сенсоров: длина волны проходящего света изменялась от 400 до 700 нм при изменении содержания толуола от 83 до 100%.

Набухание/сжатие используется в детекторах влажности [123–126].

Детекторы на основе ФК, используемые для детектирования pH и ионной силы, обсуждаются в работах [64, 66, 71, 127–132]. Показано, что для формирования пленки детектора наночастицы встраивают в полиакриламидную матрицу гидрогеля. При изменении pH от 2 до 7 имеет место обратимый сдвиг около 150 нм. Однако считывание информации в указанном методе является достаточно сложным процессом.

Типичные материалы, используемые для изготовления детекторов органических растворителей, и их свойства представлены в табл. 2

Таблица 2. Детекторы органических растворителей

Материал ФК	Длина волны максимумов отражения (воздух), нм	Сдвиг длины волны для соответствующего растворителя, нм						
		Метанол	Этанол	<i>n</i> -Пропанол	Гексан	Бензол	Толуол	Ссылки
ПС/ПДМС	420	5	20		151			[70]
ПС/ПДМС	450							[133]
ПС/ПДМС	550							[134]
ПС/ПДМС	440		90		250			[134]
ПС/ПДМС	550	<10	<10			360	400	[135]
ПС/полиакриламид	610	-150	-150	-150				[136]
ПММА-со-ПХЕМА-ПЕГДМА/TiO ₂	340		62					[137]
Силикон/ПС	705		40					[138]

ПС – полистирол, ПДМС – полидиметилсилоксан, ПММА-со-ПХЕМА-ПЕГДМА – сополимер метилметакрилата, гидроксиэтилметакрилата, этиленгликоль-диметакрилата.

Важную роль в различных биохимических процессах играет ионная сила. Впервые детектирование рН и ионной силы было выполнено Ли и Ашером для растворов хлорида натрия в диапазоне от 0 до 10 ммоль [64]. Жанг с сотр. проводил подобные исследования с кристаллами в матрице из ПНИПАМ с концентрацией

NaCl до 750 ммоль [139]. В исследованиях Фенцеля и др. [71] показано, что детекторы ионной силы различных растворов электролитов дают практически линейный отклик к значениям отрицательного логарифма концентрации солей в диапазоне от 50 мкмоль до 10 ммоль (табл. 3).

Таблица 3. рН-чувствительные ФК, длины волн в аналитическом диапазоне, диапазон рН и ионной силы

№ п/п	Материал	λ , нм	рН	Линейный диапазон рН	Диапазон ионной силы, моль·л ⁻¹	Ссылка
1	Полистирол/полиакриламид	430–550	1–9	3.5–4.5	10 ⁻⁶ –6·10 ⁻¹	[71]
2	Полистирол/четвертичный поли(2-винилпирдин)	450–600	2–7	-	-	[130]
3	Полистирол/поли(акриламид-со-акриловая кислота)	620–670	2–8	3.5–4.5	-	[169]
4	SiO ₂ /поли(гидроксиэтилметакрилат-сометакриловая кислота)	520–640	3.5–9	5–6	-	[66]
5	Полистирол/полиакриламид	500–800	2–9	-	10 ⁻⁴ –10 ⁻²	[64]
6	Полистирол/ПВС/янтарная кислота	445–485	2.5–6	3.5–4	-	[131]
7	Полистирол/ПВС/3-аминофенол	410–450	7–10.5	9.5–10	-	[131]

Встроенные в гидрогель из поливинилового спирта (ПВС) самоорганизованные упаковки из полистирола с добавками этанола образуют ФК с откликом на:

- различные растворители;
- рН растворов;
- катионы различных металлов;
- деформации при сжатии [140].

Однако применение таких сенсоров ограничено из-за их низкой селективности. Более специфические и ион-селективные ФК обсуждались в [141, 142]. Селективность по отношению к ионам калия была достигнута, например, внедрением краун-эфиров, которые сорбировали ионы, в гидрогель. Увеличение концентрации ионов калия от 0 до 40 ммоль вызывало спектральный сдвиг на 200 нм в дифракционном максимуме [59]. В сенсоре ионов Pb²⁺ также

использовали краун-эфир в качестве молекулярного рецептора. Сдвиг по длинам волн составлял около 150 нм при увеличении концентрации ионов Pb²⁺ от 0 до 10 ммоль [143–147].

В другом методе детектирования ионов металлов ФК в ПВС модифицировали оптической меткой – 8-гидроксихинолином для неселективного определения катионов, в частности, никеля, меди и цинка [148]. В свою очередь, с помощью опаловых структур гидрогеля селективно могут определяться и анионы [149].

2D-структура из полистирольных частиц, помещенных в матрицу из поли-*N*-изопропилакриламида, позволяла детектировать ионные поверхностно-активные вещества (ПАВ), такие, как додецилсульфат натрия (анионный ПАВ) и цетилтриметиламмония бромид (катионный ПАВ) [148].

Химические датчики на основе ФК часто комбинируют с техникой молекулярного импринтинга (МИП). В данном методе структура из коллоидных микросфер, в основном, из кремнезема или полистирола, пропитывается смесью из мономера, инициатора и аналита. После полимеризации темплат удаляется с образованием пустот, в которые может диффузионно проникать аналит из исследуемого образца. ФК с МИП использовались для детектирования яичного альбумина, лизосом [150], где микросферы из диоксида кремния применялись как темплат, а сополимер, изготовленный из метакриловой кислоты с этиленгликольдиметакрилатом, был впечатан туда вместе с аналитом. Концентрации менее $1 \text{ мкг} \cdot \text{л}^{-1}$ вызывали детектируемый сдвиг в отраженной длине волны.

Сенсоры на основе ФК активно применяются для детектирования глюкозы [151, 152], холестерина [153], для обнаружения макромолекул [154], в том числе белков [155], пектинов [156], ферментов (киназа) [157], а также диплоидного грибка *Candida albicans* [158].

С помощью материалов, описанных выше [159], сделана количественная оценка концентрации бисфенола А с разрешением 0.014 мкмоль/нм [150]. В сополимер, изготовленный из акриловой кислоты и метакриловой кислоты, был впечатан также холестерин с уровнем детектирования менее $1 \text{ нг} \cdot \text{л}^{-1}$.

Реакция Бертло (основанная на реакции щелочного раствора фенола и гипохлорита с аммиаком для образования индофенола синего) использована в 3D-ФК для детектирования аммиака [160]. Фотонный эффект вызван образованием индофенола, формирующего новые кросс-связи в гидрогеле. Это, в свою очередь, приводит к гипсохромному сдвигу отраженного излучения.

Заключение

В представленном обзоре даны различные варианты реализации сенсоров на основе ФК. Спектр возможных приложений даже сегодня крайне обширен. Относительно низкая стоимость подобных устройств (как материалов, так и самого их производства) и относительная простота приборного считывания сигнала дают мощный стимул для развития этого направления.

Механическая чувствительность ФК представляет собой отличный повод для создания датчиков с цветовой чувствительностью к изменению давления. Применение восприимчивости некоторого класса ФК к электрическому полю, например, в дисплеях, также в настоящее время находится в разработке [161]. Величина постоянной решетки не является строго ограниченной, и возможно создание кристаллов и стекол для работы в 1–2 мкм диапазоне. Несмотря на отсутствие визуального детектирования, такие детекторы

совместимы с КМОП-технологиями², развиваемыми группами Эрикссона с сотр. [162].

В области медицины технологии подобных структур не ограничиваются химическими и биохимическими объектами. Например, могут детектироваться процессы биodeградации [163] при имплантации инвертированного опала, состоящего из сополимера 1,5-пентандиола, пентаэритрита и лимонной кислоты, в подкожную ткань мышцы. Относительно большой сдвиг отраженного пика наблюдался из-за разложения ФК при биodeградации.

На сегодняшний день имеется несколько причин, ограничивающих использование датчиков на основе ФК.

1) **Чувствительность**: многие датчики, измеряющие какие-либо величины через изменение показателя преломления, что часто используется в реальных схемах, несмотря на довольно высокую чувствительность, являются мало селективными. Даже более специфические сенсоры (в частности, измерители pH для ионов металлов) нередко подвержены влиянию ионной силы раствора или ионов других металлов.

2) **Стабильность аналитического сигнала** уменьшается по двум противоположным направлениям: разориентация кристаллической решетки ФК, что ухудшает калибровку и приводит к недостаткам в работе устройства, и необратимые изменения в процессе работы, которые обуславливают необходимость в повторной калибровке после каждого отдельного измерения. Может меняться сам чувствительный элемент, что не является проблемой для самих датчиков из-за их невысокой стоимости, но проблемно для окружающего материала, а также повторной калибровки самих проб.

3) **Диапазон изменения сигнала** пока еще довольно узок и требует расширения. Разрешение зависит от вида анализа, но для значительного числа методик оно невелико, и требуется применение сложных методов по считыванию сигнала, чтобы достичь хорошего разрешения. В идеале изменение цвета должно быть настолько большим, чтобы было достижимо считывание сигнала даже невооруженным глазом (при сравнении, например, с калибровочной цветовой таблицей). Это будет значительным прорывом и станет альтернативой лакмусовой бумаге или тест-полоскам.

4) **Схемы считывания** (кроме визуальных) должны быть простыми, но не ограничиваться рефлектометрией, Брэгговскими решетками и интерферометрией. Ведется поиск новых схем с высоким разрешением, например, с объединением КМОП и последующим встраиванием в общую электронику.

²КМОП – комплементарные структуры металл–оксид–полупроводник.

Интересными схемами могут стать схемы с флуоресцентным откликом [164–167]. Обсуждаются методы детектирования радиационного затухания в одномерном ФК [168].

5) **Совершенствование материалов** во многом относится к получению монодисперсных частиц и подбору более специфичных композитов, которые обеспечат более высокую монохроматичность и, соответственно, лучшее спектральное разрешение, а также повысят селективность. Всё это ведет к новым поколениям тест-полосок для анализа единичных проб или даже к устройствам с непрерывным онлайн-мониторингом химических, биохимических и биофизических параметров.

В последнее время появились устройства, представляющие собой упорядоченные структуры с отрицательными относительной диэлектрической

и магнитной проницаемостями. Такие устройства представляют собой «активные» фотонные кристаллы, способные генерировать излучение в некоторой полосе резонансных частот, что позволяет исключить внешние источники излучения.

Конкретность прикладных задач определяет диапазон обязательных требований к характеристикам фотонных кристаллов. Это, в свою очередь, требует понимания механизмов реакций при их взаимодействии с анализируемыми веществами. Поскольку откликом системы является отраженный от поверхности сигнал, то необходимо понимание физических процессов влияния веществ на его дифракционную эффективность. Изучение указанных процессов приведет к созданию принципиально новых технологий датчиков следовых количеств химических и биологических соединений различной природы.

Список литературы / References:

1. Fenzl C., Hirsch T., Wolfbeis O.S. Photonic crystals for chemical sensing and biosensing // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 3318–3335.
2. Men D., Liu D., Li Y. Visualized optical sensors based on two/three-dimensional photonic crystals for biochemical // *Sci. Bull.* 2016. V. 61. P. 1358–1371.
3. Vukusic P., Sambles J.R. Photonic structures in biology // *Nature*. 2003. V. 424. P. 852–855.
4. Parker A.R., Townley H.E. Biomimetics of photonic nanostructures // *Nat. Nanotechnol.* 2007. V. 2. P. 347–353.
5. Sato O., Kubo S., Gu Z.-Z. Structural color films with lotus effects, superhydrophilicity, and tunable stop-bands // *Acc. Chem. Res.* 2009. V. 42. P. 1–10.
6. Darragh P.J., Gaskin A.J., Terrell B.C., Sanders J.V. Origin of precious opal // *Nature*. 1966. V. 209. P. 13–16.
7. Gao X., Yan X., Yao X., Xu L., Zhang K., Zhang J., Yang B., Jiang L. The dry-style antifogging properties of mosquito compound eyes and artificial analogues prepared by soft lithography // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 2213–2217.
8. Kinoshita S., Yoshioka S. Structural colors in nature: the role of regularity and irregularity in the structure // *Chem. Phys. Chem.* 2005. V. 6. P. 1442–1459.
9. Marlow F., Muldarisnur, Sharifi P., Brinkmann R., Mendive C. Opals: status and prospects // *Angew. Chem.* 2009. V. 121. P. 6328–6351; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 6212–6233.
10. Parker A.R., Welch V.L., Driver D., Martini N. Structural colour: Opal analogue discovered in a weevil // *Nature*. 2003. V. 426. P. 786–787.
11. Seago A.E., Brady P., Vigneron J.-P., Schultz T.D. Gold bugs and beyond: a review of iridescence and structural colour mechanisms in beetles (Coleoptera) // *Interface*. 2009. V. 6. P. S165–S184.

12. Whitney H.M., Kolle M., Andrew P., Chittka L., Steiner U., Glover B.J. Floral iridescence, produced by diffractive optics, acts as a cue for animal pollinators // *Science*. 2009. V. 323. P. 130–133.
13. Vignolini S., Rudall P.J., Rowland A.V., Reed A., Moyroud E., Faden R.B., Baumberg J.J., Glover B.J., Steiner U. Pointillist structural color in Pollia fruit // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2012. V. 109. P. 15712–15715.
14. Joannopoulos J.D., Johnson S.G., Winn J.N., Meade R.D. Photonic crystals: Molding the flow of light: 2nd ed. Princeton: Princeton University Press, 2008. 304 p.
15. Yablonoitch E. Inhibited spontaneous emission in solid-state physics and electronics // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 2059–2062.
16. John S. Strong localization of photons in certain disordered dielectric superlattices // *Phys. Rev. Lett.* 1987. V. 58. P. 2486–2489.
17. Aly A.H., Aghajamali A., Elsayed H.A., Mobarak M. Analysis of cutoff frequency in a one-dimensional superconductor-metamaterial photonic crystal // *Physica C. Supercond. Appl.* 2016. V. 528. P. 5–8.
18. Lotsch B.V., Ozin G.A. Photonic clays: A new family of functional 1d photonic crystals // *ACS Nano*. 2008. V. 2. P. 2065–2074.
19. Lotsch B.V., Ozin G.A. Clay Bragg stack optical sensors // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 4079–4084.
20. Wang Z., Zhang J., Xie J., Yin Y., Wang Z., Shen H., Li Y., Li J., Liang S., Cui L., Zhang L., Zhang H., Yang B., Patterning organic/inorganic hybrid bragg stacks by integrating one-dimensional photonic crystals and macrocavities through photolithography: toward tunable colorful patterns as highly selective sensors // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. V. 4. P. 1397–1403.
21. Ye X.Z., Li Y., Dong J.Y., Xiao J.Y., Ma Y.R., Qi L.M. Facile synthesis of ZnS nanobowl arrays and their applications as 2D photonic crystal sensors // *J. Mater. Chem. C*. 2013. V. 1. P. 6112–6119.

22. Men D.D., Zhang H.H., Hang L., Liu D., Li X., Cai W., Xiong Q., Li Y. Optical sensor based on hydrogel films with 2D colloidal arrays attached on both the surfaces: Anti-curling performance and enhanced optical diffraction intensity // *J. Mater. Chem. C*. 2015. V. 3. P. 3659–3665.
23. Men D.D., Zhou F., Hanga L., Lia X., Duana G., Cai W., Li Y. Functional hydrogel film attached with 2D Au nanosphere array and its ultrahigh optical diffraction intensity as a visualized sensor // *J. Mater. Chem. C*. 2016. V. 4. P. 2117–2122.
24. Aly A.H., Elnaggar S.A., Elsayed H.A. Tunability of two dimensional n-doped semiconductor photonic crystals based on the Faraday effect // *Optics Express*. 2015. V. 23. P. 15038–15046.
25. Aly A.H., Elsayed H.A., Elnaggar S.A. Tuning the flow of light in two-dimensional metallic photonic crystals based on Faraday effect // *J. Modern. Optic*. 2017. V. 64. P. 74–80.
26. Cai Z.Y., Smith N.L., Zhang J.T., Asher S.A. Two-dimensional photonic crystal chemical and biomolecular sensors // *Anal. Chem*. 2015. V. 87. P. 5013–25.
27. Ge J., Yin Y. Responsive photonic crystals // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2011. V. 50. P. 1492–1522.
28. Krauss T.F., Rue R.M.D.L., Brand S. Two-dimensional photonic-bandgap structures operating at near-infrared wavelengths // *Nature*. 1996. V. 383. P. 699–702.
29. Painter O., Lee R.K., Scherer A., Yariv A., Brien J.D.O., Dapkus P.D., Kim I., Two-dimensional photonic band-Gap defect mode laser // *Science*. 1999. V. 284. P. 1819–1821.
30. Benisty H., Weisbuch C., Labilloy D., Rattier M., Smith C.J.M., Krauss T.F., De La Rue R.M., Houdre R., Oesterle U., Jouanin C., Cassagne D. Optical and confinement properties of two-dimensional photonic crystals // *J. Lightwave Technol*. 1999. V. 17. P. 2063–2077.
31. Noda S., Chutinan A., Imada M. Trapping and emission of photons by a single defect in a photonic bandgap structure // *Nature*. 2000. V. 407. P. 608–610.
32. Zhang J.-T., Wang L., Chao X., Velankar S.S., Asher S.A. Vertical spreading of two-dimensional crystalline colloidal arrays // *J. Mater. Chem. C*. 2013. V. 1. P. 6099–6102.
33. Zhang J.-T., Chao X., Liu X., Asher S.A. Two-dimensional array Debye ring diffraction protein recognition sensing // *Chem. Commun*. 2013. V. 49. P. 6337–6339.
34. Laghaei R., Asher S.A., Coalson R.D. Langevin dynamics simulation of 3D colloidal crystal vacancies and phase transitions // *J. Phys. Chem. B*. 2013. V. 117. P. 5271–5279.
35. Zhang J.-T., Wang L., Lamont D.N., Velankar S.S., Asher S.A. Fabrication of large-area two-dimensional colloidal crystals // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2012. V. 51. P. 6117–6120.
36. Tikhonov A., Kornienko N., Zhang J.-T., Wang L., Asher S. A. Reflectivity enhanced two-dimensional dielectric particle array monolayer diffraction // *J. Nanophotonics*. 2012. V. 6. 063509.
37. Kelly J.A., Shukaliak A.M., Cheung C.C.Y., Shopsowitz K.E., Hamad W.Y., MacLachlan M.J. Responsive photonic hydrogels based on nanocrystalline cellulose // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2013. V. 52. P. 8912–8916.
38. Khan M.K., Giese M., Yu M., Kelly J.A., Hamad W.Y., MacLachlan M.J. Flexible mesoporous photonic resins with tunable chiral nematic structures // *Angew. Chem. Int. Ed*. 2013. V. 52. P. 8921–8924.
39. Stein A., Wilson B.E., Rudisill S.G. Design and functionality of colloidal-crystal-templated materials – chemical applications of inverse opals // *Chem. Soc. Rev*. 2013. V. 42. P. 2763–2803.
40. Xia Y., Gates B., Yin Y., Lu Y. Monodispersed colloidal spheres: Old materials with new applications // *Adv. Mater*. 2000. V. 12. P. 693–713.
41. Iler R.K. The chemistry of silica: Solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry. New York: Wiley, 1979. 866 p.
42. Stöber W., Fink A., Bohn E. Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range // *J. Colloid Interface Sci*. 1968. V. 26. P. 62–69.
43. Matijevic E. Uniform inorganic colloid dispersions. Achievements and challenges // *Langmuir*. 1994. V. 10. P. 8–16.
44. Im S.H., Lim Y.T., Suh D.J., Park O.O. Three-dimensional self-assembly of colloids at a water–air interface: A novel technique for the fabrication of photonic bandgap crystals // *Adv. Mater*. 2002. V. 14. P. 1367–1369.
45. Nishijima Y., Ueno K., Juodkakis S., Mizeikis V., Misawa H., Tanimura T., Maeda K. Lasing with well-defined cavity modes in dye-infiltrated silica inverse opals // *Opt. Express*. 2007. V. 15. P. 12979–12988.
46. Aguirre C.I., Reguera E., Stein A. Colloidal photonic crystal pigments with low angle dependence // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2010. V. 2. P. 3257–3262.
47. Cai Z., Liu Y. J., Teng J., Lu X. Fabrication of large domain crack-free colloidal crystal heterostructures with superposition bandgaps using hydrophobic polystyrene spheres // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2012. V. 4. P. 5562–5569.
48. von Freymann G., Kitaev V., Lotsch B.V., Ozin G.A. Bottom-up assembly of photonic crystals // *Chem. Soc. Rev*. 2013. V. 42. P. 2528–2554.
49. Pieranski P. Colloidal crystals // *Contemp. Phys*. 1983. V. 24. P. 25–73.
50. Van Negen W., Shook I. Equilibrium properties of suspensions // *Adv. Colloid Interface Sci*. 1984. V. 21. P. 119–194.
51. Massa W. Kristallstrukturbestimmung: 8 ed. Wiesbaden: Springer Spektrum, 2015. 243 p.

52. Fudouzi H. Fabricating high-quality opal films with uniform structure over a large area // *J. Colloid Interface Sci.* 2004. V. 275. P. 277–283.
53. Lee Y.-J., Braun P. V. Tunable inverse opal hydrogel pH sensors // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 563–566.
54. Aguirre C.I., Reguera E., Stein A. Tunable colors in opals and inverse opal photonic crystals // *Adv. Funct. Mater.* 2010. V. 20. P. 2565–2578.
55. Kim S.-H., Jeon S.-J., Jeong W.C., Park H.S., Yang S.-M. Optofluidic synthesis of electroresponsive photonic Janus balls with isotropic structural colors // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 4129–4134.
56. Ge J., Lee H., He L., Kim J., Lu Z., Kim H., Goebel J., Kwon S., Yin Y. Magneto-chromatic microspheres: Rotating photonic crystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2009. V. 131. P. 15687–15694.
57. Konopsky V.N., Alieva E.V. Photonic crystal surface waves for optical biosensors // *Anal. Chem.* 2007. V. 79. P. 4729–4735.
58. Saito H., Takeoka Y., Watanabe M. Simple and precision design of porous gel as a visible indicator for ionic species and concentration // *Chem. Commun.* 2003. P. 2126–2127.
59. Kim S.-H., Lee S.Y., Yang S.-M., Yi G.-R. Self-assembled colloidal structures for photonics // *NPG Asia Mater.* 2011. V. 3(1). P. 25–33.
60. Orosco M.M., Pacholski C., Sailor M.J. Real-time monitoring of enzyme activity in a mesoporous silicon double layer // *Nat. Nanotechnol.* 2009. V. 4. P. 255–258.
61. Bonifacio L.D., Puzzo D.P., Breslav S., Willey B.M., McGeer A., Ozin G.A. Towards the photonic nose: a novel platform for molecule and bacteria identification // *Adv. Mater.* 2010. V. 22. P. 1351–1354.
62. Colodrero S., Ocana M., Miguez H. Nanoparticle-based one-dimensional photonic crystals // *Langmuir.* 2008. V. 24. P. 4430–4434.
63. Giese M., Blusch L.K., Khan M.K., Hamad W.Y., MacLachlan M.J. Responsive mesoporous photonic cellulose films by supramolecular contemplating // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. P. 8880–8884.
64. Lee K., Asher S.A. Photonic crystal chemical sensors: pH and ionic strength // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 9534–9537.
65. Asher S.A., Alexeev V.L., Goponenko A.V., Sharma A.C., Lednev I.K., Wilcox C.S., Finegold D.N. Photonic crystal carbohydrate sensors: low ionic strength sugar sensing // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. P. 3322–3329.
66. Xu X., Goponenko A.V., Asher S.A. Polymerized polyHEMA photonic crystals: pH and ethanol sensor materials // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. V. 130. P. 3113–3119.
67. Gu Z.-Z., Fujishima A., Sato O. Photochemically tunable colloidal crystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. V. 122. P. 12387–12388.
68. Kubo S., Gu Z.-Z., Takahashi K., Ohko Y., Sato O., Fujishima A. Control of the optical band structure of liquid crystal infiltrated inverse opal by a photoinduced nematic–isotropic phase transition // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. V. 124. P. 10950–10951.
69. Kubo S., Gu Z.-Z., Takahashi K., Fujishima A., Segawa H., Sato O. Tunable photonic band gap crystals based on a liquid crystal-infiltrated inverse opal structure // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 8314–8319.
70. Fenzl C., Hirsch T., Wolfbeis O. Photonic crystal based sensor for organic solvents and for solvent-water mixtures // *Sensors.* 2012. V. 12. P. 16954–16963.
71. Fenzl C., Wilhelm S., Hirsch T., Wolfbeis O.S. Optical sensing of the ionic strength using photonic crystals in a hydrogel matrix // *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2013. V. 5. P. 173–178.
72. Козлов А.А., Абдуллаев С.Д., Грицкова И.А., Иванов А.В., Флид В.Р., Корешкова А.Н. Механизм спектральных сдвигов в материалах химических сенсоров на основе фотонных кристаллов // *Тонкие химические технологии.* 2015. Т. 10. № 6. С. 58–63.
- Kozlov A.A., Abdullaev S.D., Gritskova I.A., Ivanov A.V., Flid V.R., Koreshkova A.N. Spectral shift formation mechanisms in chemical sensor materials based on photonic crystals // *Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies).* 2015. V. 10. № 6. P. 58–63. (in Russ.)
73. Иванов А.В., Козлов А.А., Корешкова А.Н., Абдуллаев С.Д., Федорова И.А. Спектры отражения органических матриц на основе фотонных кристаллов из полистирольных микросфер диаметром 230 нм // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия.* 2016. Т. 57. № 6. С. 404–409.
- Ivanov A.V., Kozlov A.A., Koreshkova A.N., Abdullaev S.D., Fedorova I.A. Reflection spectra of organic matrices based on photonic crystals made of polystyrene microspheres with diameter 230 nm // *Vestnik Moskovskogo universiteta (Moscow University Chemistry Bulletin).* 2016. V. 57. № 6. P. 404–409. (in Russ.)
74. Fudouzi H., Xia Y. Photonic papers and inks: Color writing with colorless materials // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 892–896.
75. Fudouzi H., Xia Y. Colloidal crystals with tunable colors and their use as photonic papers // *Langmuir.* 2003. V. 19. P. 9653–9660.
76. Arsenault A.C., Clark T.J., von Freymann G., Cademartiri L., Sapienza R., Bertolotti J., Vekris E., Wong S., Kitaev V., Manners I., Wang R. Z., John S., Wiersma D., Ozin G. A. From color fingerprinting to the control of photoluminescence in elastic photonic crystals // *Nat. Mater.* 2006. V. 5. P. 179–184.
77. Li J., Wu Y., Fu J., Cong Y., Peng J., Han Y. Reversibly strain-tunable elastomeric photonic crystals // *Chem. Phys. Lett.* 2004. V. 390. P. 285–289.
78. Jethmalani J.M., Ford W.T. Diffraction of visible light by ordered monodisperse silica–

poly(methyl acrylate) composite films // *Chem. Mater.* 1996. V. 8. P. 2138–2146.

79. Foulger S.H., Jiang P., Lattam A.C., Smith D.W., Ballato J. Mechanochromic response of poly(ethylene glycol) methacrylate hydrogel encapsulated crystalline colloidal arrays // *Langmuir*. 2001. V. 17. P. 6023–6026.

80. Foulger S.H., Jiang P., Lattam A., Smith D.W., Ballato J., Dausch D.E., Grego S., Stoner B. R. Photonic crystal composites with reversible high-frequency stop band shifts // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 685–689.

81. Wang X., Wolfbeis O.S., Meier R.J. Luminescent probes and sensors for temperature // *Chem. Soc. Rev.* 2013. V. 42. P. 7834–7869.

82. Xu D.D., Yu H.A., Xu Q., Wang K. Thermoresponsive photonic crystal: Synergistic effect of poly(N-isopropylacrylamide)-co-acrylic acid and Morpho butterfly wing // *Acs. Appl. Mater. Interf.* 2015. V. 7. P. 8750–8756.

83. Weissman J.M., Sunkara H.B., Tse A.S., Asher S.A. Thermally switchable periodicities and diffraction from mesoscopically ordered materials // *Science*. 1996. V. 274. P. 959–963.

84. Debord J.D., Lyon L.A. Thermoresponsive photonic crystals // *J. Phys. Chem. B*. 2000. V. 104. P. 6327–6331.

85. Hu Z., Lu X., Gao J. Hydrogel opals // *Adv. Mater.* 2001. V. 13. P. 1708–1712.

86. Reese C.E., Mikhonin A.V., Kamenjicki M., Tikhonov A., Asher S.A. Nanogel nanosecond photonic crystal optical switching // *J. Am. Chem. Soc.* 2004. V. 126. P. 1493–1496.

87. Hu Y., Wang J., Wang H., Wang Q., Zhu J., Yang Y. Microfluidic fabrication and thermoreversible response of core/shell photonic crystalline microspheres based on deformable nanogels // *Langmuir*. 2012. V. 28. P. 17186–17192.

88. Wu G., Jiang Y., Xu D., Tang H., Liang X., Li G. Thermoresponsive inverse opal films fabricated with liquid-crystal elastomers and nematic liquid crystals // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 1505–1509.

89. Ballato J., James A. A ceramic photonic crystal temperature sensor // *J. Am. Ceram. Soc.* 1999. V. 82. P. 2273–2275.

90. Honda M., Seki T., Takeoka Y. Dual tuning of the photonic band-gap structure in soft photonic crystals // *Adv. Mater.* 2009. V. 21. P. 1801–1804.

91. Jeong U., Xia Y. Photonic crystals with thermally switchable stop bands fabricated from Se@Ag₂Se spherical colloids // *Angew. Chem.* 2005. V. 117. P. 3159–3163; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2005. V. 44. P. 3099–3103.

92. Pevtsov A.B., Kurdyukov D.A., Golubev V.G., Akimov A.V., Meluchev A.A., Sel'kin A.V., Kaplyanskii A.A., Yakovlev D.R., Bayer M. Ultrafast stop band kinetics in a three-dimensional opal-VO₂ photonic crystal controlled by a photoinduced semiconductor-

metal phase transition // *Phys. Rev. B*. 2007. V. 75. P. 153101–153105.

93. Zhou J., Sun C.Q., Pita K., Lam Y.L., Zhou Y., Ng S.L., Kam C.H., Li L.T., Gui Z.L. Thermally tuning of the photonic band gap of SiO₂ colloid-crystal infilled with ferroelectric BaTiO₃ // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 78. P. 661–663.

94. Tétreault N., Miguez H., Yang S.M., Kitaev V., Ozin G.A. Refractive index patterns in silicon inverted colloidal photonic crystals // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 1167–1172.

95. Exner A.T., Pavlichenko I., Lotsch B.V., Scarpa G., Lugli P. Low-cost thermo-optic imaging sensors: a detection principle based on tunable one-dimensional photonic crystals // *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2013. V. 5. P. 1575–1582.

96. Kamenjicki M., Lednev I.K., Mikhonin A., Kesavamoorthy R., Asher S.A. Photochemically controlled photonic crystals // *Adv. Funct. Mater.* 2003. V. 13. P. 774–780.

97. Maurer M.K., Lednev I.K., Asher S.A. Photoswitchable spirobenzopyran-based photochemically controlled photonic crystal // *Adv. Funct. Mater.* 2005. V. 15. P. 1401–1406.

98. Hwang K., Kwak D., Kang C., Kim D., Ahn Y., Kang Y. Electrically tunable hysteretic photonic gels for nonvolatile display pixels // *Angew. Chem.* 2011. V. 123. P. 6435–6438; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 6311–6314.

99. Shimoda Y., Ozaki M., Yoshino K. Electric field tuning of a stop band in a reflection spectrum of synthetic opal infiltrated with nematic liquid crystal // *Appl. Phys. Lett.* 2001. V. 79. P. 3627–3629.

100. Arsenault A.C., Miguez H., Kitaev V., Ozin G.A., Manners I. A polychromic, fast response metallopolymer gel photonic crystal with solvent and redox tunability: A step towards photonic ink (P-Ink) // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 503–507.

101. Arsenault A.C., Puzzo D.P., Manners I., Ozin G.A. Photonic-crystal full-colour displays // *Nat. Photonics*. 2007. V. 1. P. 468–472.

102. Puzzo D.P., Arsenault A.C., Manners I., Ozin G.A. Electroactive inverse opal: A single material for all colors // *Angew. Chem.* 2009. V. 121. P. 961–965; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2009. V. 48. P. 943–947

103. Ueno K., Matsubara K., Watanabe M., Takeoka Y. An electro- and thermochromic hydrogel as a full-color indicator // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 2807–2812.

104. Ueno K., Sakamoto J., Takeoka Y., Watanabe M. Electrochromism based on structural colour changes in a polyelectrolyte gel // *J. Mater. Chem.* 2009. V. 19. P. 4778–4783.

105. Zhao Y., Zhang Y.-N., Wang Q. Research advances of photonic crystal gas and liquid sensors // *Sens. Actuators B*. 2011. V. 160. P. 1288–1297.

106. Bogomolov V.N., Gaponenko S.V., Germanenko I.N., Kapitonov A.M., Petrov E.P., Gaponenko N.V., Prokofiev A.V., Ponyavina A.N., Silvanovich N.I., Samoilovich S.M. Photonic band gap phenomenon and optical properties of artificial opals // *Phys. Rev. E*. 1997. V. 55. P. 7619–7625.
107. Blanford C.F., Schrodin R.C., Al-Daous M., Stein A. Tuning solvent-dependent color changes of three-dimensionally ordered macroporous (3DOM) materials through compositional and geometric modifications // *Adv. Mater.* 2001. V. 13. P. 26–29.
108. Burgess I.B., Koay N., Raymond K.P., Kolle M., Lončar M., Aizenberg J. Wetting in color: colorimetric differentiation of organic liquids with high selectivity // *ACS Nano*. 2012. V. 6. P. 1427–1437.
109. Raymond K.P., Burgess I.B., Kinney M.H., Lončar M., Aizenberg J. Combinatorial wetting in colour: An optofluidic nose // *Lab Chip*. 2012. V. 12. P. 3666–3669.
110. Fuertes M.C., López-Alcaraz F.J., Marchi M.C., Troiani H.E., Luca V., Miguez H., Soler-Illia G.J.D. A. Photonic crystals from ordered mesoporous thin-film functional building blocks // *Adv. Funct. Mater.* 2007. V. 17. P. 1247–1254.
111. Choi S.Y., Mamak M., von Freymann G., Chopra N., Ozin G.A. Mesoporous Bragg stack color tunable sensors // *Nano Lett.* 2006. V. 6. P. 2456–2461.
112. Yao K., Shi Y. High-Q Width modulated photonic crystal stack mode-gap cavity and its application to refractive index sensing // *Opt. Express*. 2012. V. 20. P. 27039–27044.
113. Thompson C.M., Ruminski A.M., Sega A.G., Sailor M.J., Miskelly G.M. Preparation and characterization of pore-wall modification gradients generated on porous silicon photonic crystals using diazonium salts // *Langmuir*. 2011. V. 27. P. 8967–8973.
114. Huang Y., Pandraud G., Sarro P.M. Reflectance-based two-dimensional TiO₂ photonic crystal liquid sensors // *Opt. Lett.* 2012. V. 37. P. 3162–3164.
115. Kang Y., Walish J.J., Gorishnyy T., Thomas E.L. Broad-wavelength-range chemically tunable block-copolymer photonic gels // *Nat. Mater.* 2007. V. 6. P. 957–960.
116. Yang H., Jiang P., Jiang B. Vapor detection enabled by self-assembled colloidal photonic crystals // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. V. 370. P. 11–18.
117. Zhang Y., Fu Q., Ge J. Photonic sensing of organic solvents through geometric study of dynamic reflection spectrum // *Nat. Commun.* 2015. V. 6. P. 7510. doi: 10.1038/ncomms8510.
118. Burgess I.B., Mishchenko L., Hatton B.D., Kolle M., Lončar M., Aizenberg J. Encoding complex wettability patterns in chemically functionalized 3D photonic crystals // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 12430–12432.
119. Waterhouse G.I.N., Metson J.B., Idriss H., Sun-Waterhouse D. Physical and optical properties of inverse opal CeO₂ photonic crystals // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 1183–1190.
120. Cai Z., Liu Y.J., Lu X., Teng J. In situ «doping» inverse silica opals with size-controllable gold nanoparticles for refractive index sensing // *J. Phys. Chem. C*. 2013. V. 117. P. 9440–9445.
121. Wu Y., Li F., Zhu W., Cui J., Tao C., Lin C., Hannam P.M., Li G. Metal–organic frameworks with a three-dimensional ordered macroporous structure: Dynamic photonic materials // *Angew. Chem.* 2011. V. 123. P. 12726–12730; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 12518–12522.
122. Kumano N., Seki T., Ishii M., Nakamura H., Takeoka Y. Tunable angle-independent structural color from a phase-separated porous gel // *Angew. Chem.* 2011. V. 123. P. 4098–4101; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011. V. 50. P. 4012–4015.
123. Tian E., Wang J., Zheng Y., Song Y., Jiang L., Zhu D. Colorful humidity sensitive photonic crystal hydrogel // *J. Mater. Chem.* 2008. V. 18. P. 1116–1122.
124. Xuan R., Wu Q., Yin Y., Ge J. Magnetically assembled photonic crystal film for humidity sensing // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 3672–3676.
125. Huang J., Tao C., An Q., Lin C., Li X., Xu D., Wu Y., Li X., Shen D., Li G. Visual indication of environmental humidity by using poly(ionic liquid) photonic crystals // *Chem. Commun.* 2010. V. 46. P. 4103–4105.
126. Hu H., Chen Q.-W., Cheng K., Tang J. Visually readable and highly stable self-display photonic humidity sensor // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 1021–1027.
127. Li C., Lotsch B.V. Stimuli-responsive 2D polyelectrolyte photonic crystals for optically encoded pH sensing // *Chem. Commun.* 2012. V. 48. P. 6169–6171.
128. Zhang J.-T., Wang L., Luo J., Tikhonov A., Kornienko N., Asher S.A. 2-D array photonic crystal sensing motif // *J. Am. Chem. Soc.* 2011. V. 133. P. 9152–9155.
129. Asher S.A., Kimble K.W., Walker J.P. Enabling thermoreversible physically cross-linked polymerized colloidal array photonic crystals // *Chem. Mater.* 2008. V. 20. P. 7501–7509.
130. Yang Q., Zhu S., Peng W., Yin C., Wang W., Gu J., Zhang W., Ma J., Deng T., Feng C., Zhang D. Bioinspired fabrication of hierarchically structured, pH-tunable photonic crystals with unique transition // *ACS Nano*. 2013. V. 7. P. 4911–4918.
131. Huang Y., Li F.Y., Ye C., Qin M., Ran W., Song Y. A photochromic sensor microchip for high-performance multiplex metal ions detection // *Scientific Rep.* 2015. V. 5. P. 9724. DOI: 10.1038/srep09724/
132. Li L., Long Y., Gao J.M., Song K., Yang G. Label-free and pH-sensitive colorimetric materials for the sensing of urea // *Nanoscale*. 2016. V. 8. P. 4458–4462.
133. Fudouzi H., Xia Y. Photonic papers and inks:

Color writing with colorless materials // *Adv. Mater.* 2003. V. 15. P. 892–896.

134. Fudouzi H., Xia Y. Colloidal crystals with tunable colors and their use as photonic papers // *Langmuir*. 2003. V. 19. P. 9653–9660

135. Endo T., Yanagida Y., Hatsuzawa T. Colorimetric detection of volatile organic compounds using a colloidal crystal-based chemical sensor for environmental applications // *Sens. Actuators B*. 2007. V. 125. P. 589–595.

136. Pan Z., Ma J., Yan J., Zhou M., Gao J. Response of inverse-opal hydrogels to alcohols // *J. Mater. Chem.* 2012. V. 22. P. 2018–2025.

137. Wang Z., Zhang J., Li J., Xie J., Li Y., Liang S., Tian Z., Li C., Wang Z., Wang T., Zhang H., Yang B. Colorful detection of organic solvents based on responsive organic/inorganic hybrid one-dimensional photonic crystals // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 1264–1270.

138. Li Y.Y., Cunin F., Link J.R., Gao T., Betts R.E., Reiver S.H., Chin V., Bhatia S.N., Sailor M.J. Polymer replicas of photonic porous silicon for sensing and drug delivery applications // *Science*. 2003. V. 299. P. 2045–2047.

139. Chen M., Zhou L., Guan Y., Zhang Y. Polymerized microgel colloidal crystals: photonic hydrogels with tunable band gaps and fast response rates // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2013. V. 52. P. 9961–9965.

140. Chen C., Zhu Y., Bao H., Shen J., Jiang H., Peng L., Yang X., Li C., Chen G. Ethanol-assisted multi-sensitive poly(vinyl alcohol) photonic crystal sensor // *Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 5530–5532.

141. Asher S.A., Sharma A.C., Goponenko A.V., Ward M.M. Photonic crystal aqueous metal cation sensing materials // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. P. 1676–1683.

142. Yan F., Asher S. Cation identity dependence of crown ether photonic crystal Pb^{2+} sensing // *Anal. Bioanal. Chem.* 2007. V. 387. P. 2121–2130.

143. Holtz J.H., Asher S.A. Polymerized colloidal crystal hydrogel films as intelligent chemical sensing materials // *Nature*. 1997. V. 389. P. 829–832.

144. Holtz J.H., Holtz J.S.W., Munro C.H., Asher S.A. Intelligent polymerized crystalline colloidal arrays: Novel chemical sensor materials // *Anal. Chem.* 1998. V. 70. P. 780–791.

145. Reese C.E., Asher S.A. Photonic crystal optrode sensor for detection of Pb^{2+} in high ionic strength environments // *Anal. Chem.* 2003. V. 75. P. 3915–3918.

146. Goponenko A.V., Asher S.A. Modeling of stimulated hydrogel volume changes in photonic crystal Pb^{2+} sensing materials // *J. Am. Chem. Soc.* 2005. V. 127. P. 10753–10759.

147. Muscatello M.M.W., Asher S.A. Poly(vinyl alcohol) rehydratable photonic crystal sensor materials // *Adv. Funct. Mater.* 2008. V. 18. P. 1186–1193.

148. Jiang H., Zhu Y., Chen C., Shen J., Bao H.,

Peng L., Yang X., Li C. Photonic crystal pH and metal cation sensors based on poly(vinyl alcohol) hydrogel // *New J. Chem.* 2012. V. 36. P. 1051–1056.

149. Hu X., Huang J., Zhang W., Li M., Tao C., Li G. Photonic ionic liquids polymer for naked-eye detection of anions // *Adv. Mater.* 2008. V. 20. P. 4074–4078.

150. Hu X., Li G., Huang J., Zhang D., Qiu Y. Construction of self-reporting specific chemical sensors with high sensitivity // *Adv. Mater.* 2007. V. 19. P. 4327–4332.

151. Zhang C.J., Losego M.D., Braun P.V. Hydrogel-based glucose sensors: Effects of phenylboronic acid chemical structure on response // *Chem. Mater.* 2013. V. 25. P. 3239–3250.

152. Zhang C.J., Cano G.G., Braun P.V. Linear and fast hydrogel glucose sensor materials enabled by volume resetting agents // *Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 5678–5683.

153. Zhong Q.F., Xie Z.Y., Zhu C., Yang Z., Gu Z.Z. Carbon inverse opal rods for nonenzymatic cholesterol detection // *Small*. 2015. V. 11. P. 5766–5770.

154. Couturier J.P., Sutterlin M., Laschewsky A., Hettrich C., Wischerhoff E. Responsive inverse opal hydrogels for the sensing of macromolecules // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 6641–6644.

155. Mu Z.D., Zhao X.W., Huang Y., Lu M., Gu Z.Z. Photonic crystal hydrogel enhanced plasmonic staining for multiplexed protein analysis // *Small*. 2015. V. 11. P. 6036–6043.

156. Zhang J.T., Cai Y., Kwak D.H., Liu X., Asher S.A. Two-dimensional photonic crystal sensors for visual detection of lectin concanavalin A // *Anal. Chem.* 2014. V. 86. P. 9036–9041.

157. MacConaghy K.I., Geary C.I., Kaar J.L., Stoykovich M.P. Photonic crystal kinase biosensor // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 6896–6899.

158. Cai Z.Y., Kwak D.H., Punihaole D., Hong Z., Velankar S.S., Liu X., Asher S.A. A photonic crystal protein hydrogel sensor for *Candida albicans* // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015. V. 54. P. 13036–13040.

159. Griffete N., Frederich H., Matre A., Schwob C., Ravaine S., Carbonnier B., Chehimi M., Mangeney C. Introduction of a planar defect in a molecularly imprinted photonic crystal sensor for the detection of bisphenol A // *J. Colloid Interface Sci.* 2011. V. 364. P. 18–23.

160. Kimble K.W., Walker J.P., Finegold D.N., Asher S.A. Progress toward the development of a point-of-care photonic crystal ammonia sensor // *Anal. Bioanal. Chem.* 2006. V. 385. P. 678–685.

161. Ozin G.A., Arsenault A.C. P-Ink and Elast-Ink from lab to market // *Mater. Today*. 2008. V. 11. P. 44–51.

162. Mandal S., Goddard J.M., Erickson D.A. multiplexed optofluidic biomolecular sensor for low mass detection // *Lab Chip*. 2009. V. 9. P. 2924–2932.

163. Fujishima M., Sakata S., Iwasaki T., Uchida

K. Implantable photonic crystal for reflection-based optical sensing of biodegradation // *J. Mater. Sci.* 2008. V. 43. P. 1890–1896.

164. Li M., He F., Liao Q., Liu J., Xu L., Jiang L., Song Y., Wang S., Zhu D. Ultrasensitive DNA detection using photonic crystals // *Angew. Chem.* 2008. V. 120. P. 7368–7372; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008. V. 47. P. 7258–7262.

165. Guan B., Magenau A., Kilian K.A., Ciampi S., Gaus K., Reece P.J., Gooding J.J. Mesoporous silicon photonic crystal microparticles: Towards single-cell optical biosensors // *Faraday Discuss.* 2011. V. 149. P. 301–317.

166. Li J., Zhao X., Wie H., Gu Z.-Z., Lu Z. Macroporous ordered titanium dioxide (TiO₂) inverse opal as a new label-free immunosensor // *Anal. Chim. Acta.* 2008. V. 625. P. 63–69.

167. Zhao X., Cao Y., Ito F., Chen H.-H., Nagai K., Zhao Y.-H., Gu Z.-Z. Colloidal crystal beads as supports for biomolecular screening // *Angew. Chem.* 2006. V. 118. P. 6989–6992; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006. V. 45. P. 6835–6838.

168. Badugu R., Nowaczyk K., Descrovi E., Lakowicz J.R. Radiative decay engineering 6: Fluorescence on one-dimensional photonic crystals // *Anal. Biochem.* 2013. V. 442. P. 83–96.

Об авторах:

Козлов Андрей Аркадьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры физики и технической механики Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Гаврилов Юрий Алексеевич, кандидат химических наук, научный сотрудник института химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (Россия, 119991 ГСП-1 Москва, ул. Косыгина, 4).

Иванов Александр Вадимович, доктор химических наук, доцент кафедры аналитической химии химического факультета Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова (119899, Россия, Москва, Воробьевы горы).

Аксенов Антон Сергеевич, студент 4-го курса 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).

Флид Виталий Рафаилович, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой 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 the authors:

Andrey A. Kozlov, Ph.D. (Engineering), Associate Professor 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).

Yuri A. Gavrilov, Ph.D. (Chemistry), Research Associate, N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS (4, Kosygin St., Moscow GSP-1, 119991, Russia).

Alexander V. Ivanov, Dr.Sc. (Chemistry), Associate Professor of the Chair of Analytical Chemistry, Chemical Faculty, Moscow State University (Vorobyovy Gory, Moscow, 119899, Russia).

Anton S. Aksenov, Student of the Ya.K. Syrkin Chair of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Vitaly R. Flid, Dr.Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Ya.K. Syrkin Chair of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО МЕДНОГО МИКРОЭЛЕКТРОДА ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ СПИРТОВ

**А.Ю. Мартынов[@], Т.В. Ситникова, М.А. Лазов, И.Ю. Ловчиновский,
Н.К. Зайцев**

*Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий
имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия*

[@]Автор для переписки, e-mail: martynov_leonid@mail.ru

Описан способ изготовления медного микродискового электрода оригинальной конструкции на основе медной проволоки диаметром 50 мкм, вплавленной в боросиликатное стекло. Электрохимические свойства медного микроэлектрода изучены методом постоянно-токовой циклической вольтамперометрии в 2 М растворе NaOH в диапазоне потенциалов от -1.1 до +0.8 В (относительно насыщенного Ag/AgCl-электрода). Для улучшения электрохимического отклика предложен способ двухстадийной активации электрода на основе процедуры растворения/переосаждения меди с последующей поляризацией в щелочной среде. Морфологические и физико-химические изменения поверхности меди после активации подтверждены методами атомно-силовой микроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Эффективность процедуры активации проверена путем проведения хроноамперометрического определения спиртов: метанола, этанола и этиленгликоля. Прослежено влияние различных факторов на формирование аналитического сигнала спиртов, позволившее выбрать оптимальные условия проведения амперометрических измерений. Определены метрологические характеристики методики, проведена проверка правильности. Активированный медный микроэлектрод применен для определения этанола в фармацевтической и других видах продукции.

Ключевые слова: *медный микроэлектрод, электрохимическая активация, рентгенфотоэлектронная спектроскопия, циклическая вольтамперометрия, спирты.*

USING AN ACTIVATED COPPER MICROELECTRODE FOR VOLTAMMETRIC DETERMINATION OF ALCOHOLS

**L.Yu. Martynov[@], T.V. Sitnikova, M.A. Lazov, I.Yu. Lovchinovsky,
N.K. Zaitsev**

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

[@]Corresponding author e-mail: martynov_leonid@mail.ru

A method for fabricating a copper microdisk electrode of an original design based on 50 μm diameter wire sealed in borosilicate glass is described. The electrochemical properties of the copper microelectrode were studied by the method of steady-state voltammetry in a 2 M NaOH solution in the potential range from -1.1 to 0.8 V (versus saturated Ag/AgCl-electrode). In order to improve the electrochemical response a method for two-stage electrode activation based on a copper dissolution / redeposition procedure followed by polarization in an alkaline medium is suggested.

Morphological and physico-chemical changes on copper surface after activation were examined by atomic force microscopy and X-ray photoelectron spectroscopy. After this procedure, the electrode showed a heterogeneous morphology with coarse texture and high roughness parameters, and a layer of catalytically active Cu(III) species was formed on copper surface. The best results were achieved with an activation time of 60 s and a polarization potential of -0.3 V. The effectiveness of the activation procedure was tested during the chronoamperometric determination of methanol, ethanol and ethylene glycol. Factors affecting the formation of the analytical signal of alcohols were studied, and optimal conditions of amperometric measurements were selected on their basis. Under optimal conditions, the metrological characteristics of the method were determined. The peak current response increases linearly with alcohols concentration over the range $0.01 - 0.45$ M ($0.04 - 3\%$ v/v). The repeatability of the electrode response was evaluated as 3.8% ($n = 10$). The activated copper microelectrode was used for the determination of ethanol in pharmaceutical and other products.

Keywords: copper microelectrode, electrochemical activation, X-ray photoelectron spectroscopy, cyclic voltammetry, alcohols.

Введение

Первичные алифатические спирты – метанол и этанол, а также простейший двухатомный спирт – этиленгликоль являются продуктами многотоннажного производства и находят широкое применение в различных областях химической, пищевой, фармацевтической и энергетической промышленности. Так, метиловый спирт привлекает большое внимание в качестве топлива в прямых топливных элементах [1]; этанол является основой биодизеля – «топлива будущего», которое должно стать одним из наиболее важных альтернативных источников энергии [2]; этиленгликоль, наряду с метанолом, используется в нефтегазовой отрасли, в частности, для ингибирования образования гидратов газа [3]. В связи с этим спирты могут попадать в окружающую среду, оказывать негативное влияние на природные объекты и неблагоприятно воздействовать на самочувствие человека. Вследствие высокой токсичности они способны вызывать сильные отравления, тяжелые физиологические нарушения (слепота, почечная недостаточность) и необратимые изменения в организме, зачастую с летальным исходом. Разработка и совершенствование методик количественного определения и мониторинга содержания выше указанных спиртов в технологических процессах представляется важной химико-аналитической задачей.

Согласно литературным данным [4–12], основными инструментальными методами анализа спиртов являются спектрофотометрия [4], газовая и жидкостная хроматография [5–8], масс-спектрометрия [9], инфракрасная спектроскопия в ближней и средней области [10], флуориметрия [11] и колориметрия [12]. Несмотря на высокую чувствительность и информативность, большинство из перечисленных методов предполагает применение дорогостоящего оборудования, привлечение высококвалифицирован-

ных операторов, проведение достаточно трудоемкой процедуры дериватизации аналитов. Кроме того, при рутинном и потоковом анализе требуется большая скорость измерений и высокая степень автоматизации в сочетании с низкой стоимостью.

В достаточно полной мере перечисленным требованиям отвечают электрохимические методы анализа, в частности, вольтамперометрия и амперометрия с использованием твердотельных электродов на основе платины, золота, серебра, кобальта и никеля, а также оксидов переходных металлов, осажденных на стеклоуглеродных подложках [13–15]. Вольтамперометрические измерения содержания спиртов могут осуществляться за короткий промежуток времени в автоматическом режиме и характеризуются пределом обнаружения на уровне $0.03\text{--}0.01\%$ об. ($10^{-5}\text{--}10^{-4}$ М).

Предметом большого интереса продолжают оставаться материалы, которые обладают электрохимической активностью в отношении анодного окисления спиртов. В работах [16–18] сообщается о применении медных электродов для определения метанола, этанола, этиленгликоля и глицерина в модельных растворах, суррогатном алкоголе и топливе. Преимущества меди в качестве электродного материала обусловлены ее относительной дешевизной, механической прочностью, высокой электропроводностью, а также возможностью регенерации и модификации ее поверхности. В отличие от электродов из благородных металлов медный электрод способен сохранять чувствительность в течение длительного времени (более 3-х месяцев), в то время как на платиновом и золотом электродах происходит постепенная адсорбция продуктов реакции, приводящая к пассивации их поверхности и быстрому снижению отклика по отношению к аналиту. Кроме того, по сравнению с другими переходными металлами, медь при анодном окислении спиртов проявляет более высокую каталитическую активность в системе Cu(II)/Cu(I) [19, 20].

Улучшения аналитических характеристик в вольтамперометрическом анализе можно добиться либо путем миниатюризации электродов и электродных систем [21], либо модификацией их поверхности [22]. Первый из перечисленных подходов касается всех без исключения материалов и может быть использован, в том числе, для создания микроэлектродных ансамблей на основе меди. По сравнению с макроэлектродами, площадь поверхности которых обычно составляет 0.02–1 см², геометрические размеры микроэлектродов сопоставимы с толщиной диффузионного слоя, и, как следствие, происходит изменение механизма массопереноса деполяризатора, и устанавливается квазисферический диффузионный режим.

Измерения на микроэлектродах имеют ряд важных преимуществ.

1. Согласно общему выражению для предельного тока I [22]

$$I(t) = nFAD \frac{C^0}{\sqrt{\pi Dt}} + nFAD \frac{C^0}{r_0}$$

где n – число электронов, участвующих в электродных реакциях;

F – постоянная Фарадея (96500 Кл/моль);

A – площадь электрода, см²;

C^0 – объемная концентрация, моль/л;

D – коэффициент диффузии, см²/с;

r_0 – радиус сферического электрода, мкм,

на микроэлектродах с радиусом r_0 в диапазоне от 1 до 100 мкм диффузионный ток быстро достигает предельного значения для соответствующей концентрации, и устанавливается стационарный режим. По этой причине вольтамперограммы на микроэлектродах имеют форму классических полярографических волн с горизонтальным плато. Они могут быть измерены при высокой скорости развертки потенциала в диапазоне времени 10–100 нс даже при отсутствии перемешивания раствора. Высокие скорости развертки позволяют существенно повысить величину аналитического сигнала и уменьшить продолжительность его регистрации. Это весьма важно, особенно при вольтамперометрических измерениях в потоке или в условиях непостоянства состава электролита.

2. Для микроэлектродов характерно незначительное влияние омического падения напряжения ΔU_0 , которое для обычных электродов приводит к искажению вольтамперных кривых в виде уширения пиков. В случае сферических микроэлектродов для ΔU_0 справедливо выражение [22]

$$\Delta U_0 = \frac{i}{4\pi\chi r_0} = \frac{r_0 j}{\chi}$$

где χ – удельная электропроводность раствора электролита, Ом⁻¹·см⁻¹;

j – плотность тока, А/м².

Из уравнения следует, что ΔU_0 зависит только от сопротивления раствора вблизи микроэлектрода и не зависит от расположения электрода сравнения. Низкие значения ΔU_0 , обусловленные микрометровыми размерами r_0 , позволяют проводить измерения в чистых растворителях без добавления фоновых растворов, причем вольтамперограммы не искажаются даже в случае двухэлектродных ячеек.

3. Применение микроэлектродов позволяет достичь выигрыша и в чувствительности анализа, ограниченной в случае макроэлектродов емкостным током I_c . Емкостной ток пропорционален удельной емкости двойного электрического слоя C_D' , скорости развертки потенциала dE/dt и площади поверхности электрода A [22]:

$$I_c = \frac{dE}{dt} \cdot C_D' \cdot A.$$

Ввиду маленького радиуса микроэлектродов скорость падения емкостного тока исключительно высокая, благодаря чему они могут применяться в импульсных методах вольтамперометрии и проточных системах.

Использование меди в качестве анода для каталитического окисления также напрямую зависит от состояния ее поверхности по причине низкой скорости переноса электрона и высоких значений потенциала окисления. Для улучшения электрохимического сигнала предложено проводить процедуру активации поверхности электрода [23]. Она включает в себя генерацию свежих слоев меди путем ее восстановления из раствора CuSO₄, за счет чего происходит увеличение шероховатости и пористости поверхности. Аналогичного результата можно достичь, используя другую стратегию, когда активация медного электрода осуществляется с помощью ряда стадий окисления/восстановления (анодное растворение меди и последующее переосаждение окисленного материала) без использования растворов для меднения [24]. Впервые данный способ был применен при катодном восстановлении нитритов на медном электроде: он позволил в значительной степени повысить чувствительность и точность анализа за счет регулирования состава и структуры электродной поверхности в контролируемых условиях [25, 26].

На основании вышеизложенного целью настоящей работы явилась разработка способа изготовления медного микроэлектрода с активированной поверхностью с последующим изучением ее морфологии, структуры и электрохимических свойств, а также его использование в качестве амперометри-

ческого датчика для определения спиртов (метанола, этанола и этиленгликоля) в водных растворах и в фармацевтической и других видах продукции.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. В работе использовали следующие реактивы: спирт метиловый CH_3OH (Sigma-Aldrich, 99.8%), спирт этиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (99%, Lancaster), этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$ («х.ч.», Химмед), гидроксид натрия NaOH («х.ч.», Химмед) и декагидрат сульфата натрия $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ («х.ч.», Химмед). Рабочие растворы спиртов готовили путем последовательного разбавления исходных веществ в дистиллированной воде. Фоновые растворы получали разбавлением соответствующих исходных растворов солей, приготовленных по точным навескам.

Изготовление медного микроэлектрода. Для изготовления медного микроэлектрода использовали медную проволоку (Cu 99.9%) диаметром 50 мкм. Десять медных нитей приклеивали к стеклянной палочке длиной 10 см. «Ансамбль» из десяти концентрически расположенных медных нитей помещали в толстостенный капилляр из боросиликатного стекла, после чего из него с помощью масляного насоса выкачивали воздух ($p = 10^{-3}$ мм рт. ст.). В кольцевой печи, подключенной для регулировки напряжения к ЛАТРу (~ 80 В/1.5 А), путем постепенного нагрева медные нити герметично запаивали в боросиликатное стекло. Полученный таким образом цилиндрический моноблок с вплавленными в него медными нитями алмазной пилой разрезали на штапики длиной 3-4 см, после чего их припаивали к стеклянной трубке длиной 100 мм, служившей корпусом электрода. Для подключения микроэлектрода к измерительному устройству к медным нитям с помощью сплава Вуда припаивали МГТФ-кабель с BNC-разъемом. Конструкция микроэлектрода показана на рис. 1.

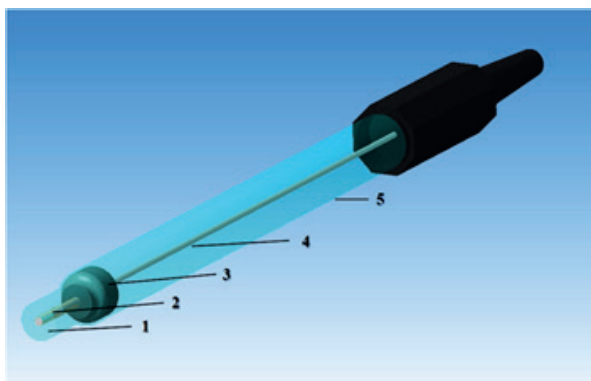


Рис. 1. Конструкция медного микроэлектрода:

- 1 – рабочая поверхность электрода;
- 2 – медная проволока; 3 – сплав Вуда;
- 4 – провод-контакт; 5 – корпус электрода.

Перед работой торец микроэлектрода последовательно полировали с помощью наждачной бумаги № 400, 800, 1000 и 2000. На последней стадии использовали алмазную пасту АСМ 10/7 НВМ. После полировки поверхность электрода протирали фильтровальной бумагой, смоченной в этиловом спирте, три раза ополаскивали дистиллированной водой и вытирали сухой тканью.

Методика активации микроэлектрода. Активацию поверхности медного электрода проводили в две стадии. На первом этапе электрод поляризовали в 0.1 М растворе Na_2SO_4 (pH 2.0) при потенциале +0.6 В (анодное растворение) и затем при потенциале -1.0 В (катодное переосаждение) в течение 15, 30 и 60 с. Раствор при этом перемешивали с помощью магнитной мешалки и продували аргоном. На втором этапе электрод помещали в 1.0 М раствор NaOH и поляризовали в диапазоне потенциалов от -100 до -600 мВ в течение определенного промежутка времени при интенсивном перемешивании.

Морфологические изменения медной поверхности до и после активации исследовали методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) полуконтактным способом с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47PRO (НТ-МДТ, Россия) на воздухе при комнатной температуре. Зондом служил кремниевый кантилевер с типичной резонансной частотой около 150 кГц.

Состояние поверхности электрода контролировали с помощью цифрового микроскопа Levenhuk DTX 90 (Levenhuk Inc., США).

Для контроля состава медной поверхности применяли метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Измерения проводили на приборе Escalab MK-2 (VG Scientific, Великобритания). Образцы вынимали из раствора, высушивали, фиксировали на держателе вакуумным скотчем, и после введения в спектрометр проводили измерения без дополнительной обработки. Давление в камере анализа составляло до $3 \cdot 10^{-9}$ мбар ($3 \cdot 10^{-7}$ Па). В качестве источника рентгеновского излучения служил магниевый анод с энергией фотонов Mg K_α 1253.6 эВ. Математическое разложение спектров проводили на программе XPSPEAK 4.1. Определение форм содержания меди проводили при разложении спектра основного пика линии $\text{Cu } 2p_{3/2}$ и спутников по энергиям связи. За эталонные значения энергий связи и ширины принимали данные, приведенные в табл. 1 [27].

Электрохимические измерения. Электрохимические измерения осуществляли на автоматизированном вольтамперометрическом анализаторе Экотест-ВА-3 (ООО Эконикс-Эксперт, Россия) в трехэлектродном режиме, управление которым осуществлялось с помощью компьютерной программы Экотест-ВА. В качестве электрода сравнения при-

меняли одноключевой хлоридсеребряный электрод ЭСр-10103/3.5 (насыщенный KCl), вспомогательным электродом служил платиновый электрод ЭПВ-1 (НПО «Измерительная техника», Россия). Электрохимическую ячейку не термостатировали, измерения проводили при комнатной температуре (22 ± 2 °C). Содержание спиртов определяли в хроноамперометрическом режиме и режиме циклической вольтамперометрии в диапазоне потенциалов от -1100 до 900 мВ, скорость развертки потенциала составляла 20 мВ/с. Анализируемые растворы перед измерениями продували аргоном в течение 5 мин для удаления кислорода.

Результаты и их обсуждение

Одной из наиболее распространенных конфигураций микроэлектродов является микродиск, который обычно изготавливается из металлической проволоки, запрессованной в изолятор. Комбинация металли-

ческой меди с боросиликатным стеклом вследствие их близких температурных коэффициентов расширения гарантирует качественное уплотнение между электродным материалом и стеклянным корпусом. В случае микроэлектродов это имеет особенное значение ввиду чрезвычайно высокого соотношения площади впаянной кромки к площади поверхности. В отличие от эпоксидов и полимеров стекло является более инертным изоляционным материалом, что позволяет избежать взаимодействия корпуса электрода с раствором и обеспечивает требуемое идеальное уплотнение в течение длительных промежутков времени при использовании электрода и в водных, и в неводных средах.

На рис. 2 представлены микрофотографии торца корпуса электрода с впаянными медными нитями. Отчетливо видно, что медная проволока в стеклянном блоке плотно запрессована, а толщина линии спая пренебрежимо мала по сравнению с диаметром поверхности нити.



Рис. 2. Фотографии торцевой поверхности корпуса микроэлектрода (А) и впаянной медной проволоки (Б), полученные на цифровом микроскопе.

Электрохимическое поведение медного электрода в водных средах в достаточной мере зависит от pH раствора и концентрации фонового электролита. В щелочной среде оно определяется серией сложных реакций, происходящих последовательно и конкурентно. С использованием изготовленного медного микроэлектрода измерили циклическую вольтамперограмму фонового 2 М раствора NaOH до и после добавления спирта (рис. 3).

В области потенциалов менее -0.4 В (отн. Ag/AgCl-электрода) поверхность меди находится в неокисленной форме. При прямой развертке потенциала в области от -0.4 до +0.4 В наблюдаются анодные пики, соответствующие окислительно-восстановительным процессам $\text{Cu}(0)/\text{Cu}(\text{I})$ и $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$ (пики А и Б). Переход $\text{Cu}(0)/\text{Cu}(\text{I})$ обусловлен окислением металлической меди до гидроксида меди(I) $\text{Cu}(\text{OH})$, который частично превращается в советующий оксид Cu_2O . Дальнейшее увеличение потенциала приводит к переходу $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(\text{II})$, связанному с образованием на поверхности электрода слоев CuO и $\text{Cu}(\text{OH})_2$. При потенциалах более +0.4 В на вольтамперограм-

ме формируется сигнал, характерный для окислительно-восстановительной пары $\text{Cu}(\text{II})/\text{Cu}(\text{III})$ (пик В). Данный сигнал близок к потенциалу анодного выделения кислорода (+0.8 В), вызванного окислением воды, и может быть зафиксирован только в сильнощелочной среде при продувании раствора аргоном. Образующиеся при этом высоко реакционноспособные формы $\text{Cu}(\text{III})$, предположительно, в виде оксида Cu_2O_3 и купратов CuO_2^- , лабильны и, согласно литературным данным, проявляют электрокаталитическую активность в процессах окисления. В катодной области потенциалов происходит восстановление меди до $\text{Cu}(\text{I})$ и $\text{Cu}(0)$, которому отвечает широкие пики при -0.5 и -0.8 В (пики Г и Д).

Добавление в электрохимическую ячейку спирта, начиная с концентрации 0.2% об., приводит к появлению на вольтамперограмме электрохимической активности в областях потенциалов -0.19 – -0.18 и +0.65 – +0.70 В. Сигнал в форме максимума при потенциале -0.18 В (пик Б) соответствует окислению метанола, этанола и этиленгликоля до соответствующих ацетатных форм – формиата, ацетата

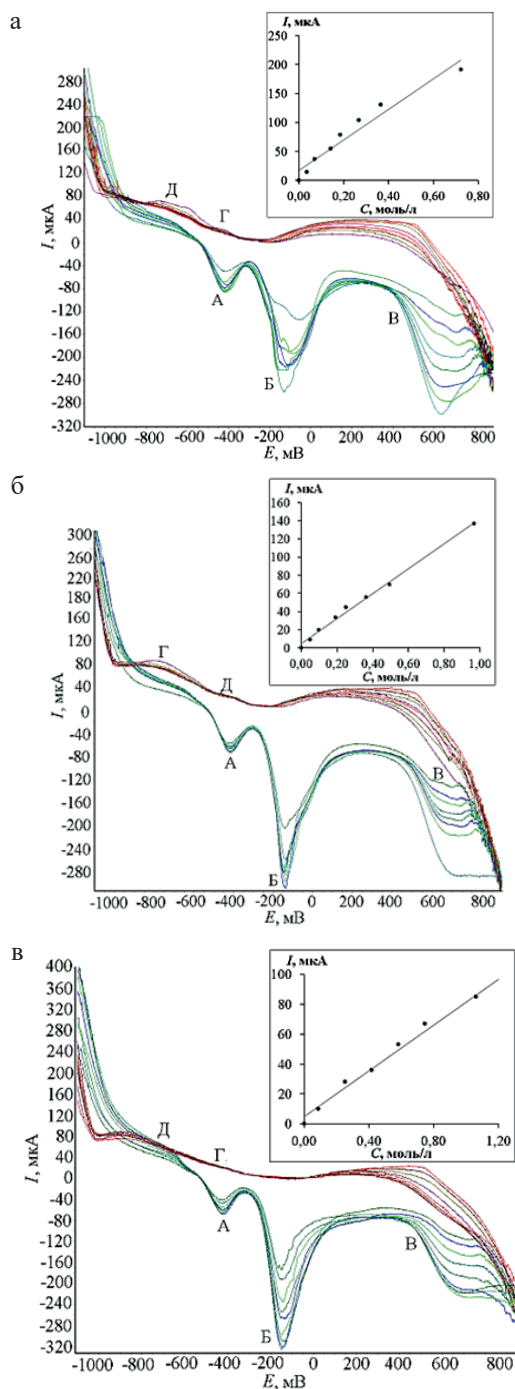


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы, полученные в 2 М фоновом растворе NaOH на медном микроэлектроде, при последовательном увеличении концентрации метанола (а), этанола (б) и этиленгликоля (в).

На вставках: зависимость силы анодного тока окисления от концентрации спирта.

и оксалата, с последующей вероятной адсорбцией продуктов окисления на поверхности электрода [18]. Наблюдаемый анодный сигнал сигмоидальной формы в области потенциалов, соответствующей Cu(III) (пик В), обусловлен доокислением спирта и/или его адсорбированного соединения до диоксида углерода и карбоната. Природа спирта не оказыва-

ет заметного влияния на форму сигналов и не приводит к смещению потенциала их возникновения. Высота регистрируемого сигнала (пик В) линейно пропорциональна увеличению концентрации спирта (вставка на рис. 3) в рабочем растворе в диапазоне концентраций 0.2–4.0% об. с коэффициентом детерминации $R^2 = 0.950–0.980$. Форма сигнала в виде волны свидетельствует о сферической (трехмерной) диффузии субстрата к поверхности электрода.

Экспериментально установлено также (вольтамперограммы не приводятся), что при увеличении скорости развертки потенциала форма и величина регистрируемого сигнала не изменялись. Данное явление подтверждает микрометровые размеры изготовленного электрода. Оно обусловлено увеличением скорости массопереноса на единицу площади поверхности. При обратном сканировании потенциала наблюдается широкий максимум восстановления при потенциале около +0.40 В, что указывает на необратимость процесса.

Электрохимическая активность медной поверхности сильно зависит от морфологии, площади поверхности и структуры, которая, в свою очередь, будет определяться способом подготовки электрода перед электрохимическими измерениями. Предлагаемая нами стратегия активации медного микроэлектрода состоит из двух стадий.

Первая стадия – это процедура на основе процесса окисления/восстановления меди в кислой среде в течение различного времени. При потенциале +600 мВ (отн. Ag/AgCl-электрода) происходит анодное растворение меди, после чего при потенциале -1000 мВ доля ионов меди, образующихся на анодной стадии, переосаждается. Для оценки влияния этой процедуры на морфологию поверхности микроэлектрода с помощью атомно-силового микроскопа получены топографические изображения медного слоя до (рис. 4а) и после (рис. 4б) активации в течение 60 с.

Из полученных изображений следует, что процесс осаждения меди сильно влияет на морфологию поверхности электрода. Рельеф поверхности до активации (рис. 4а) является относительно гладким и однородным, высота и ширина вершин не превышает 0.2–0.3 мкм. При активации поверхность электрода имеет неоднородную морфологию (рис. 4б), высота и частота выступов на поверхности увеличивается, что приводит к формированию медного слоя с более грубой текстурой и высокими параметрами шероховатости. Поскольку анодное окисление спиртов определяется специфической адсорбцией их окисленных форм и концентрацией OH⁻-ионов в растворе, увеличение шероховатости медной поверхности способствует повышению чувствительности измерений. По сравнению с неактивированным электродом при проведении описанной стадии активации величина анодного сигнала окисления спирта увеличивается в два раза.

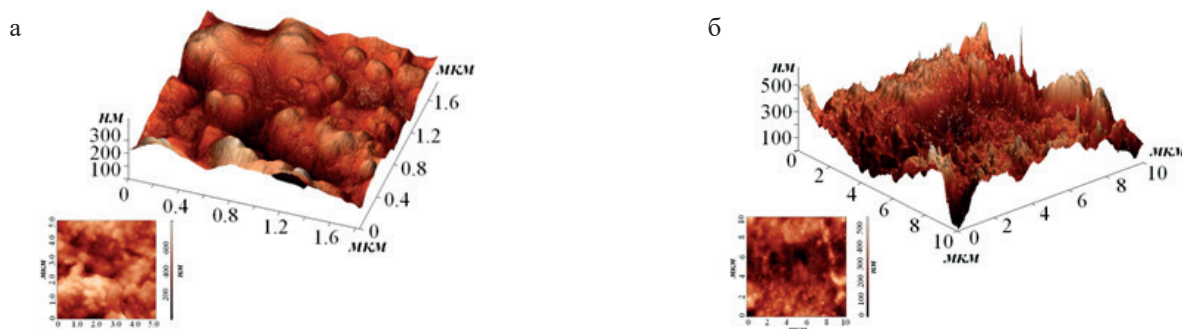


Рис. 4. Фотографии атомно-силового микроскопа поверхности медного электрода до активации (А) и после активации (Б) поверхности.

Вторая стадия активации – формирование на поверхности медного электрода слоя Cu(II)/Cu(III) , выступающего в роли медиатора переноса электронов при окислении спиртов. Для этого проводили поляризацию электрода при различных потенциалах в течение 60 с в 1 М растворе NaOH . Согласно исследованию [28], степень образования Cu(III) зависит не только концентрации гидроксид-ионов, но и от первоначальной природы поверхности меди. На основании вольтамперометрических измерений установлено (рис. 5), что увеличение сигнала Cu(III) происходит при поляризации электрода в области -0.3 – -0.4 В, которая соответствует формированию пористого слоя Cu_2O . Если электрод удерживается

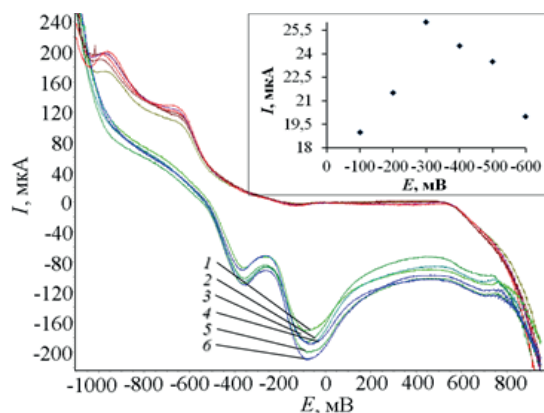


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы 1 М раствора NaOH , измеренные с помощью медного микроэлектрода с предварительной поляризацией при потенциале (мВ): -100 (1); -200 (2); -300 (3); -400 (4); -500 (5); -600 (6) в течение 60 с. На вставке: зависимость силы тока анодного сигнала Cu(III) от потенциала поляризации.

при более положительных потенциалах, то это приводит к образованию пассивирующего слоя CuO с гораздо менее пористой структурой, что затрудняет электрохимические процессы в анодной области. В соответствии с вольтамперометрическими кривыми наибольший сигнал Cu(III) наблюдается при потенциале поляризации -0.3 В, и это указывает на то, что прекурсором слоя Cu(III) , по-видимому, является

ся Cu(I) . Таким образом, большие токовые сигналы Cu(III) , в свою очередь, должны способствовать увеличению отклика электрода при окислении спиртов.

Электрохимическая модификация медной поверхности также подтверждается методом РФЭС с высоким разрешением, использованной для изучения состава поверхности меди до и после электрохимической активации (рис. 6).

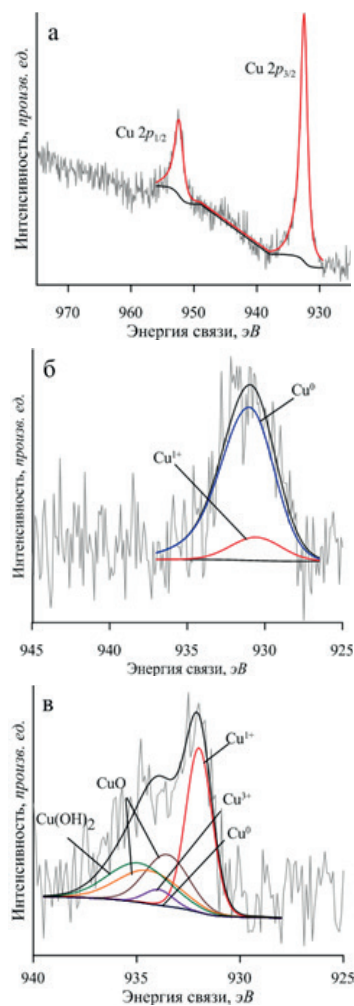


Рис. 6. Математическое разложение рентгеноэлектронных спектров областей $\text{Cu } 2p$ (а), $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (б, в) медного микроэлектрода до электрохимической активации (а) и после активации при потенциале -300 мВ (б) и 650 мВ (в).

Обзорный спектр измеряли с энергией пропускания 50 эВ и шагом 0.5 эВ в диапазоне 0–1200 эВ, частные спектры линий элементов измеряли с энергией пропускания 20 эВ и шагом 0.1 эВ. В качестве аналитической линии меди использовали $\text{Cu } 2p_{3/2}$ (925–950 эВ). За эталонные значения энергий связи и ширины принимали данные, приведенные в табл. 1. Компонент $\text{Cu } 2p_{1/2}$ дублета не записывали, поскольку ее форма и форма

соответствующего спутника полностью совпадали с формой компоненты дублета $\text{Cu } 2p_{3/2}$, а интенсивность и соотношение сигнал/шум были ниже (рис. 6а). Кроме главных пиков, для всех окисленных форм меди приводятся положения пиков спутников встряски. Значительные пики спутников встряски имеют CuO и Cu(OH)_2 , меньшую относительную интенсивность указывают для Cu^{3+} , а для Cu и Cu_2O они отсутствуют.

Таблица 1. Литературные данные параметров пиков оксидных форм меди [27]

Соединение	Энергия связи, эВ	Полная ширина на половине высоты (ПШПВ), эВ
Cu (0)	932.63 ± 0.025	0.83
$\text{Cu}_2\text{O (1+)}$	932.18 ± 0.12	0.98
CuO (2+)	933.76 ± 0.11	3.00
$\text{Cu (OH)}_2 \text{ (2+)}$	934.67 ± 0.02	2.85

Для пика, соответствующего Cu^{3+} (CuOON или NaCuO_2), характерна энергия связи, на 0.5–1.5 эВ превышающая энергию связи CuO , и малая ширина, сравнимая с Cu и Cu_2O (~1.0 эВ).

В спектре $\text{Cu } 2p$ образца меди, поляризованного при потенциале -300 мВ (рис. 6б), соответствующего накоплению меди(I), отсутствует (в пределах погрешности сигнала и отношения сигнал/шум) спутниковый пик встряски, характерный для Cu^{2+} (CuO , Cu(OH)_2). Суммарный спутник встряски для CuO и Cu(OH)_2 по литературным данным должен быть сдвинут на 7–8 эВ относительно главного пика, на спектре в данной области пики отсутствуют. Пик $\text{Cu } 2p_{3/2}$ значительно уширен (до 100% гауссовой формы): ширина на половине высоты составляет 4.2 эВ (два пика по 3.8 эВ), что превышает данные из литературы в ~4 раза (0.8–1.0 эВ для пиков Cu^0 и Cu^{1+} при данной ширине линии пропускания анализатора). Данное явление можно объяснить либо присутствием нескольких форм меди (Cu , Cu_2O), либо уширением при измерении пика металлической меди (что также должно проявляться в асимметричности пика). Это может быть связано и с погрешностями определения энергии связи при измерении Cu_2O , что действительно возможно, поскольку данный оксид является диэлектриком с шириной запрещенной зоны 2.137 эВ. Для пика $\text{Cu } 2p_{3/2}$, соответствующего металлической меди, полная ширина на половине высоты составляет 1.4 эВ.

В спектре $\text{Cu } 2p$ образца с накоплением меди(III) (рис. 6в) наблюдается более сложная форма линии. Также присутствует спутниковый пик, но для простоты представления спектр обрезан. Ширина сложного пика при меньшем времени накопления и большей ширине пропускания составляет 4.0 эВ, что меньше, чем для образца Cu(I) , содержащего только Cu^0 и Cu^+ . Данное явление объяснимо меньшим уширением спектра, связанным с зарядкой поверхности. Площадь спутникового пика встряски составила от 30 до 40% от площади главного пика в зависимости от способа вычитания фона.

В литературе имеются противоречивые данные о положении пика Cu^{3+} в зависимости от формы нахождения. При этом энергии связи различаются даже для купратов с разными катионами (это объясняют различием в электроотрицательности катионов): для NaCuO_2 указывают химический сдвиг пика Cu^{3+} от 0.3 до 1.5 эВ относительно Cu^0 , в то время как для сверхпроводящего LaCuO_3 химический сдвиг превышает 2.0 эВ. Данные из разных источников [29, 30] сходятся в том, что пик Cu^{3+} имеет наименьшую ширину из всех оксидных составляющих, сравнимую с шириной пика металлической меди, и ему соответствует также узкий пик с низкой относительной интенсивностью (по сравнению с спутниковыми пиками встряски для CuO и Cu(OH)_2). Еще одной возможной формой нахождения являются менее устойчивые, чем купраты, оксид и гидроксид Cu_2O_3 и CuOON , для которых литературные данные отсутствуют.

Таким образом, из сравнения РФЭС-спектров образцов меди(I) и меди(III) однозначно следует, что в условиях эксперимента действительно мог образовываться NaCuO_2 , однако пик Cu^{3+} можно задать, но сложно выделить и разрешить от главных пиков встряски известных оксидных форм меди Cu^{2+} (CuO и Cu(OH)_2), особенно из-за соседнего положения главного пика и спутника CuO .

Активированный медный микроэлектрод использован для определения содержания метанола, этанола и этиленгликоля в водных растворах. Измерения проводили в хроноамперометрическом режиме в 2 М фоновом растворе NaOH при последовательном добавлении аликвот спирта. Для выбора оптимальных условий измерений изучено влияние потенциала поляризации на амперометрический отклик электрода (рис. 7). Линейная зависимость между током и концентрацией спирта была отмечена при всех значениях потенциала. С увеличением потенциала чувствительность определения спиртов возрастает. Однако для достижения компромисса между

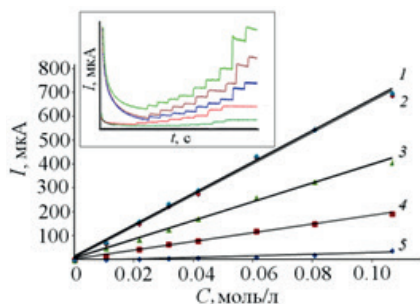


Рис. 7. Градуировочные кривые и хроноамперограммы (на вставке), измеренные с использованием медного микроэлектрода при различных потенциалах поляризации (мВ): 700 (1); 650 (2); 600 (3); 550 (4); 500 (5).

Таблица 2. Характеристики градуировочных графиков при определении спиртов в хроноамперометрическом режиме

Определяемое вещество	Диапазон линейности определяемых концентраций, моль/л	Параметры уравнения регрессии		R^2	Предел обнаружения, моль/л
		a	b		
Метанол	0.01–0.45	70.0	1.2	0.997	$7 \cdot 10^{-3}$
Этанол	0.01–0.40	124.5	0.1	0.987	$2 \cdot 10^{-3}$
Этиленгликоль	0.01–0.30	121.5	0.7	0.995	$4 \cdot 10^{-3}$

хранялась вплоть до 0.5 М с достоверностью аппроксимации R^2 , равной 0.987–0.997. Снижение отклика для более высоких концентраций спиртов, вероятно, связано с кинетическим ограничением, поскольку электрод не способен обрабатывать такой высокий поток электроактивных частиц с той же скоростью. Повторяемость метода была оценена путем 10 последовательных измерений раствора этилового спирта с концентрацией 0.02 моль/л. Среднее значение измеренных токов составило 2.7 мкА с относительным стандартным отклонением 3.8%, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости. Минимально определяемую концентрацию спиртов $c_{\min}$ находили по формуле:

$$c_{\min} = 3s_0/S,$$

где s_0 – стандартное отклонение фонового сигнала;
 S – коэффициент чувствительности.

Достигнутые значения $c_{\min}$ находились на уровне 2–7 мМ для соответствующего спирта.

Для оценки правильности предлагаемого электрохимического метода содержание спиртов измеряли методом «введено – найдено» в модельных растворах, приготовленных с использованием стандартных образцов состава метанола, этанола и этиленгликоля. Количественные расчеты осуществляли по способу стандартных добавок. Как следует из результатов измерений, приведенных в табл. 3, содержание спир-

тов с помощью предложенного метода определяется с достаточно высокой точностью.

Активированный медный микроэлектрод использовали для вольтамперометрического определения этанола в фармацевтической и других видах продукции. В качестве спиртосодержащих препаратов были выбраны меновазин, корвалол, муравьиный спирт и водка. Результаты, представленные в табл. 4, удовлетворительно согласуются (для уровня достоверности 95% в соответствии с критерием Стьюдента) с содержанием этанола, указанным в нормативно-технической документации препаратов. Входящие в состав спиртосодержащей продукции дополнительные компоненты практически не мешают определению спирта.

Определены параметры уравнения регрессии вида: $I = ac + b$, где I – сила тока амперометрического сигнала, мкА; c – концентрация спирта, М; a и b – параметры уравнения регрессии. Линейная зависимость токового сигнала от концентрации спиртов со-

тов с помощью предложенного метода определяется с достаточно высокой точностью.

Активированный медный микроэлектрод использовали для вольтамперометрического определения этанола в фармацевтической и других видах продукции. В качестве спиртосодержащих препаратов были выбраны меновазин, корвалол, муравьиный спирт и водка. Результаты, представленные в табл. 4, удовлетворительно согласуются (для уровня достоверности 95% в соответствии с критерием Стьюдента) с содержанием этанола, указанным в нормативно-технической документации препаратов. Входящие в состав спиртосодержащей продукции дополнительные компоненты практически не мешают определению спирта.

Таблица 3. Результаты определения спиртов в модельных растворах ($n = 3$, $P = 0.95$)

Определяемое вещество	Введено, моль/л	Найдено, моль/л	S_p , %
Метанол	$4.6 \cdot 10^{-2}$	$(4.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	0.8
	$9.4 \cdot 10^{-2}$	$(9.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	0.9
	$14.1 \cdot 10^{-2}$	$(13.8 \pm 0.4) \cdot 10^{-2}$	1.2
Этанол	$2.5 \cdot 10^{-2}$	$(2.6 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	1.6
	$5.7 \cdot 10^{-2}$	$(5.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	1.4
	$14.3 \cdot 10^{-2}$	$(14.2 \pm 0.3) \cdot 10^{-2}$	0.8
Этиленгликоль	$2.8 \cdot 10^{-2}$	$(2.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}$	1.4
	$5.4 \cdot 10^{-2}$	$(5.3 \pm 0.2) \cdot 10^{-2}$	1.5
	$10.3 \cdot 10^{-2}$	$(10.3 \pm 0.6) \cdot 10^{-2}$	2.3

Таблица 4. Результаты определения этанола в образцах промышленной продукции ($n = 5$, $P = 0.95$)

Наименование продукции	Производитель	Содержание спирта по паспорту, % об.	Обнаруженное содержание спирта	
			$\varphi_{\text{сп}} \pm \Delta\varphi$, об. %	S_r , %
Водка «Арбатская элитная»	ОАО Московский межреспубликанский винзавод	40	39±4	5.0
Муравьиный спирт	ООО «Тульская фармацевтическая фабрика»	70	76±6	6.4
Меновазин	ООО «Тульская фармацевтическая фабрика»	70	74±2	2.1
Корвалол	ОАО «Фармстандарт-Лексредства»	95	95±5	4.1

Список литературы / References:

1. Zhen X., Wang Y. An overview of methanol as an internal combustion engine fuel // *Renew. Sustainable Energy Rev.* 2015. V. 52. № 1. P. 477–493.

2. Mofijur M., Rasul M.G., Hyde J. Recent developments on internal combustion engine performance and emissions fuelled with biodiesel-diesel-ethanol blends // *Procedia Eng.* 2015. V. 105. № 1. P. 658–664.

3. Xu S., Fan S., Yaob H., Wang Y., Lang X., Lv P., Fang S. The phase equilibria of multicomponent gas hydrate in methanol/ethylene glycol solution based formation water // *J. Chem. Thermodyn.* 2017. V. 104. № 1. P. 212–217.

4. Sasaki Y., Tagashira S., Murakami Y., Kai S. Spectrophotometric determination of the alcohol content of alcoholic drinks with bis(O,O'-dipropyldithiophosphato)nickel(II) // *Analyt. Sci.* 1993. V. 9. № 4. P. 483–486.

5. Wang M.-L., Choong Y.-M., Su N.-W., Lee M.-H. Liquid chromatographic determination of alcohols in food and beverages with indirect polarimetric detection using a β -cyclodextrin mobile phase // *Anal. Chem.* 2002. V. 18. № 8. P. 903–906.

6. Wang M.-L., Choong Y.-M., Su N.-W., Lee M.-H. A rapid method for determination of ethanol in alcoholic beverages using capillary gas chromatography // *J. Food and Drug Analysis.* 2003. V. 11. № 2. P. 133–140.

7. Pontes H., Pinho P.G., Casal S., Carmo H., Santos A., Magalhaes T. GC determination of acetone, acetaldehyde, ethanol, and methanol in biological matrices and cell culture // *J. Chromatogr. Sci.* 2009. V. 47. № 4. P. 272–278.

8. Горб Е.П., Зайцев В.М., Самойлова Е.В., Рыбцов Е.В. Совместное определение примесей этиленгликоля и метанола в ДЭГ методом газовой хроматографии // *Газовая промышленность.* 2006. Т. 8. № 1. С. 83–84.

Gorb E.P., Zaitsev V.M., Samoylova E.V., Rybtsov E.V. Joint determination of impurities of ethylene glycol and methanol in DEG by method of gas chromatography // *Gazovaya promyshlennost' (Gas Industry).* 2006. V. 8. № 1. P. 83–84. (in Russ.).

9. Szostek B., Prickett K.B., Buck R.C. Determination of fluorotelomer alcohols by liquid chromatography/tandem mass spectrometry in water // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2006. V. 20. № 19. P. 2837–2844.

10. Duarte I.F., Barros A., Almeida C., Spraul M., Gil A.M. Multivariate analysis of NMR and FTIR data as a potential tool for the quality control of beer // *J. Agricult. and Food Chem.* 2004. V. 52. № 5. P. 1031–1038.

11. Tetsuyuki T., Akio S., Tadao O. Fluorometric determination of ethanol in liquor samples by flow-injection analysis using an immobilized enzyme-reactor column with packing prepared by coupling alcohol oxidase and peroxidase onto chitosan beads // *J. AOAC Int.* 2001. V. 84. № 5. P. 1475–1483.

12. Williams M.B., Reese H.D. Colorimetric determination of ethyl alcohol // *Anal. Chem.* 1950. V. 22. № 12. P. 1556–1561.

13. de Lima R.B., Varela H. Catalytic oxidation of ethanol on gold electrode in alkaline media // *Gold Bulletin.* 2008. V. 41. № 1. P. 15–22.

14. Lourenco L.M., Stradiotto N.R. Determination of free glycerol in biodiesel at a platinum oxide surface using potential cycling technique // *Talanta.* 2009. V. 79. № 1. P. 92–96.

15. Caetano L.G., Takeuchi M., Santos A.L., de Oliveira M.F., Stradiotto N.R. Voltammetric determination of ethyl acetate in ethanol fuel using a Fe^{3+} /Nafion®-coated glassy carbon electrode // *Fuel.* 2013. V. 106. № 1. P. 837–842.

16. Riyanto, Othman M.R., Salimon J. Analysis of ethanol using copper and nickel sheet electrodes by cyclic voltammetry // *Malaysian J. Analyt. Sci.* 2007. V. 11. № 2. P. 379–387.

17. Hu X., Wang J. A Simple route of modifying copper electrodes for the determination of methanol and ethylene glycol // *J. Electroanalysis.* 2012. V. 24. № 7. P. 1639–1645.

18. Pereira P.F., Sousa M.F., Munoz R.A., Richter E.M. Simultaneous determination of ethanol and methanol in fuel ethanol using cyclic voltammetry // *Fuel.* 2013. V. 103. № 1. P. 725–729.

19. Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D. The kinetics and mechanism of the oxidation of amines and

alcohols at oxide-covered nickel, silver, copper, and cobalt electrodes // J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1972. V. 2. № 1. P. 1396–1403.

20. Мартынов Л.Ю., Наумова А.О., Зайцев Н.К., Ловчиновский И.Ю. Использование медных индикаторных электродов в вольтамперометрическом анализе // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 5. С. 26–41.

Martynov L.Yu., Naumova A.O., Zaytsev N.K., Lovchinovsky I.Yu. The use of copper indicator electrodes in voltammetric analysis (a review) // Tonkie khimicheskie tekhnologii (Fine Chemical Technologies). 2016. V. 11. № 5. P. 26–41. (in Russ.).

21. Montenegro M.I., Queiros M.A., Daschbach J.L. Microelectrodes: Theory and Applications. Springer Verlag, 2013. V. 197. № 1. 497 p.

22. Будников Г.К., Евтюгин Г.А., Майстренко В.Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 416 с.

Budnikov G.K., Evtyugin G.A., Maistrenko V.N. Modified electrodes for voltammetry in chemistry, biology, and medicine. Moscow: BINOM Publ., 2010. 416 p. (in Russ.).

23. Davis J., Moorcroft M.J., Wilkins S.J., Compton R.G., Cardosi M.F. Electrochemical detection of nitrate at a copper modified electrode under the influence of ultrasound // Electroanalysis. 2000. V. 12. № 1. P. 1363–1367.

24. Gamboa J.C.M., Peña R.C., Paixão T.R.L.C., Bertotti M. A renewable copper electrode as an amperometric flow detector for nitrate determination in mineral water and soft drink samples // Talanta. 2009. V. 80. № 2. P. 581–585.

25. Gamboa J.C.M., Peña R.C., Paixão T.R.L.C., Lima A.S., Bertotti M. Activated copper cathodes as sensors for nitrite analysis // Electroanalysis. 2010. V. 22. № 22. P. 2627–2632.

26. Gamboa J.C.M., Petri D.F.S., Benedetti T.M., Gonçalves V.R., Bertotti M. Morphology, microstructure and electrocatalytic properties of activated copper surfaces // J. Braz. Chem. Soc. 2012. V. 23. № 1. P. 120–123.

27. Biesinger M.C., Laua L.W.M., Gerson A.R., Smart R.St.C. Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Sc, Ti, V, Cu and Zn // Appl. Surface Sci. 2010. V. 257. № 7. P. 887–898.

28. Paixão T.R.L.C., Corbo D., Bertotti M. Amperometric determination of ethanol in beverages at copper electrodes in alkaline medium // Anal. Chim. Acta. 2002. V. 472. № 1–2. P. 123–131.

29. Mizokawa T., Fujimori A., Namatame H. Electronic structure of the local-singlet insulator NaCuO_2 // Phys. Rev. B. 1994. V. 49. № 11. P. 7193–7204.

30. Allan K., Champion A. X-ray photoemission spectroscopy study of LaCuO_3 // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. № 16. P. 11572–11575.

Об авторах:

Мартынов Леонид Юрьевич, аспирант кафедры аналитической химии имени И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

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

Михаил Александрович Лазов, инженер кафедры аналитической химии имени И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Ловчиновский Игорь Юрьевич, кандидат технических наук, доцент кафедры аналитической химии имени И.П. Алимарина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Зайцев Николай Конкордиевич, доктор химических наук, заведующий кафедрой энергетических технологий, систем и установок Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Leonid Yu. Martynov, Postgraduate Student, I.P. Alimarin Chair of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Tatyana V. Sitnikova, Student, I.P. Alimarin Chair of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Mikhail A. Lazov, Engineer, I.P. Alimarin Chair of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Igor Yu. Lovchinovsky, Ph.D. (Engineering), Associate Professor, I.P. Alimarin Chair of Analytical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Nikolai K. Zaitsev, Dr.Sc. (Chemistry), Head of the Chair of Energy Technologies, Systems and Installations, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

О ВЗАИМОСВЯЗИ РАЗНОСТЕЙ РАЗЛИЧНЫХ СВОЙСТВ ФРЕОНОВ НА ЛИНИЯХ НАСЫЩЕНИЯ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ ЖИДКОСТЬ–ПАР

Б.А. Арутюнов, Е.В. Рытова[@], Г.П. Калымбет

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: erytova@gmail.com

Получены аппроксимирующие формулы для расчета приведенной теплоты парообразования в зависимости от приведенной плотности, энтропии и поверхностного натяжения для чистых фреонов. Для выбора масштабов приведения используется принцип минимальности характеристических функций. Масштабы приведения считаются на линии насыщения жидкости рассматриваемых веществ. При наличии уравнения состояния масштабом приведения для искомых свойств и переменных принимаются параметры критического состояния. В качестве переменных при исследовании свойств веществ используются приведенные величины плотности, энтропии и поверхностного натяжения. По предполагаемой теории исследуемые свойства не зависят от внешних воздействий. Для нахождения устойчивого перехода из жидкости в пар исследуется поведение характеристической функции свободной энергии. В исследуемых зависимостях имеется максимум работы расширения при определенной температуре T_m . И в соответствии с принципом минимальности характеристических функций этот процесс устойчив, поэтому параметры этого процесса выбраны в качестве масштабного состояния. Показана взаимосвязь разностей этих термодинамических свойств на линии насыщения при фазовом переходе жидкость–пар, что дает возможность расчетным путем определить одни свойства через другие.

Ключевые слова: теплота парообразования, энтропия, плотность, поверхностное натяжение, масштаб приведения, фреон.

RELATIONS BETWEEN THE DIFFERENCES OF DIFFERENT PROPERTIES OF FREONES ON THE SATURATION LINES UPON LIQUID–VAPOR PHASE TRANSITION

B.A. Arutyunov, E.V. Rytova[@], G.P. Kalymbet

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

[@] Corresponding author e-mail: erytova@gmail.com

To construct a generalized dependency, a scale for the unknown quantities and variables must be selected. The states of points are located in P – V – T (pressure-volume-temperature) space. The scale for the construction of generalized dependences of the studied properties and variables of the problem must be sustainable. In order to find a sustainable transition from liquid to vapor the behavior of the characteristic function of free energy is investigated. Since the phase transition occurs at a constant temperature, free energy is equal to expansion work. In the analysis of the liquid-vapor transition, the curve of the temperature dependence of expansion work for all investigated substances has a maximum. The temperature corresponding to the maximum expansion work is denoted by T_m . It was noted that temperature T_m associated with T_c (critical) with the simple relation $T_m = 0.76T_c$ with a spread of 2%. Naturally, this state corresponds to the free energy minimum value, and in accordance with the principle of minimality of characteristic functions of this process is stable. Therefore, the parameters of this process were chosen as the bringing scale in the construction of dimensionless dependencies. In

this paper we use the method of constructing generalized dependencies in the reduced form, based on the characteristic functions minimality principle. Approximating formulas were obtained for calculating reduced heat of evaporation from reduced density, entropy, and freons surface tension. The reduction scale is considered on the liquid and vapor saturation line under substances consideration. The characteristic functions minimality principle is used. In the course of the analysis, calculation formulas were derived for pure freons both individually and in a combined form. The interrelation between the differences of these thermodynamic properties on the saturation line during a liquid-vapor phase transition is shown. This makes it possible to determine some properties using other methods by calculation.

Keywords: vaporization heat, entropy, density, surface tension, scale of reduction, freon.

Трудно представить себе химическое производство без холодильных машин, в которых рабочим веществом служат галогенпроизводные углеводородов, т.е. фреоны. Неосторожное использование их и незнание термодинамических параметров при определенных условиях работы может повлечь взрыво- и пожароопасную ситуацию на предприятии или же сбой цикла производства необходимого продукта. Наряду с этим, возрастают экономические затраты производства. Целью настоящей работы является установление связей между разностями термодинамических свойств чистых фреонов на линиях насыщения жидкости и пара в широком диапазоне температуры. В работе [1] показано, что аргументами задачи исследования термодинамических свойств являются либо разность плотности $\Delta\rho$, либо разность энтропии Δs . Тогда форма представления безразмерных искомых зависимостей для исследуемых свойств имеет вид:

$$\frac{\Delta\chi}{\Delta\chi^*} = f\left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho^*}\right) \quad (1a)$$

$$\frac{\Delta\chi}{\Delta\chi^*} = f\left(\frac{\Delta s}{\Delta s^*}\right), \quad (1b)$$

где $\Delta\chi$, $\Delta\rho$, Δs – соответственно, разности значений любого свойства вещества, плотности и энтропии при любых произвольных значениях $T_{тр} < T < T_c$;

$\Delta\chi^*$, $\Delta\rho^*$, Δs^* – соответственно, разности значений любого свойства вещества, плотности и энтропии в масштабном состоянии;

$T_{тр}$ и T_c – температуры тройной и критической точек, К.

Для построения обобщенных зависимостей исследуемых свойств необходимо выбрать масштабы приведения. В работах [1–3] выбор масштабов приведения осуществляется на основе исследования температурной зависимости характеристической функции свободной энергии в процессе фазового перехода жидкость–пар. Авторы установили, что при некоторой температуре T_m свободная энергия процесса фазового перехода принимает минимальное

значение. Для параметров рассмотренного процесса в качестве масштабов приведения предлагается выбрать ΔH , Δs , $\Delta\rho$, σ – разность теплот парообразования, энтропии, плотности и поверхностного натяжения соответственно.

Для процесса фазового перехода из жидкости в пар, который для чистых веществ протекает при постоянных давлении и температуре, изменение свободной энергии по абсолютной величине равно работе расширения (L) [4, 5]:

$$\Delta f = -P(v'' - v') = L \quad (2)$$

Δf – изменение свободной энергии;

P – давление насыщения, Па;

v'' , v' – соответственно, объем пара и жидкости на линиях насыщения, м³/кг.

Обработка экспериментальных данных для различных фреонов по формуле (2) показала, что зависимость $L(T_s)$ проходит через максимум (T_s – температура насыщения при фазовом переходе жидкость–пар). На рис. 1 представлены результаты обработки экспериментальных данных для некоторых фреонов с различным числом атомов углерода. Экспериментальные данные термодинамических свойств фреонов выбраны из литературы (см. табл. 2, 3). Анализ полученных результатов показал, что температура T_m , отвечающая минимальному значению Δf , связана с критической температурой T_c вещества простым соотношением:

$$T_m = 0.76T_c \quad (3)$$

где T_m – температура, соответствующая точке максимума L , К.

В табл. 1 в качестве примера приводятся результаты расчета работы расширения по формуле (2) для фреона R11 [6, 7], позволившие определить температуру фазового перехода T_m .

Результаты сравнения расчетных значений температуры T_m , определенных по формуле (3) по максимуму работы расширения для 29 фреонов, приведены в табл. 2.

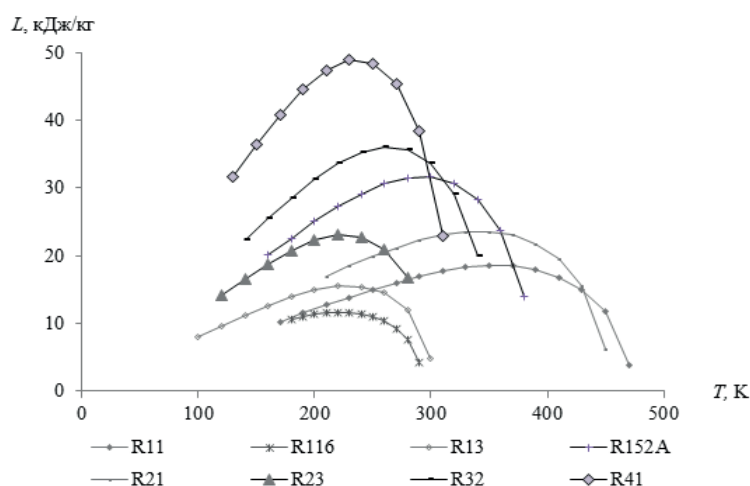


Рис. 1. Зависимость работы расширения процесса фазового перехода жидкость–пар от температуры для некоторых фреонов.

Таблица 1. Расчетные значения параметров работы расширения L через объемы жидкости и пара для фреона R11 [6, 7]

T, K	P, MPa	$\nu' \times 10^3, m^3/kg$	$\nu'', m^3/kg$	$\Delta \nu, m^3/kg$	$L, kJ/kg$
170	0.00002	0.570	587.717	587.716	10.289
190	0.00003	0.584	68.009	68.008	11.493
210	0.001	0.598	12.664	12.664	12.686
230	0.004	0.614	3.323	3.322	13.856
250	0.013	0.631	1.122	1.122	14.980
270	0.035	0.649	0.458	0.457	16.029
290	0.079	0.669	0.215	0.215	16.960
310	0.158	0.691	0.113	0.112	17.725
330	0.287	0.716	0.064	0.064	18.271
350	0.485	0.744	0.039	0.038	18.536
354	0.534	0.751	0.035	0.035	18.549
355	0.547	0.752	0.035	0.034	18.551
356	0.560	0.754	0.034	0.033	18.551
357	0.573	0.755	0.033	0.032	18.550
358	0.587	0.757	0.032	0.032	18.548
370	0.770	0.778	0.025	0.024	18.451
390	1.163	0.819	0.016	0.015	17.929
410	1.687	0.871	0.011	0.010	16.841
430	2.367	0.943	0.007	0.006	14.961
450	3.233	1.060	0.005	0.004	11.753
470	4.336	1.452	0.002	0.001	3.734

Таблица 2. Справочные и расчетные значения параметров температуры и давления для чистых фреонов

№	Фреон	T_c, K	$T_{m0.76}, K$	T_{mL}, K	τ_{mL}	ω	Литература
1	R11	471.11	358.04	356	0.759	0.116	[6, 7]
2	R12	385.12	292.69	292.2	0.759	0.105	[7, 8]
3	R13	302	229.52	229.1	0.759	0.096	[9]
4	R14	227.51	172.91	172.1	0.756	0.106	[10]

Таблица 2. Окончание

№	Фреон	T_c , К	$T_{m0.76}$, К	T_{mL} , К	τ_{mL}	ω	Литература
5	R21	451.48	343.13	343.09	0.760	0.128	[10]
6	R22	369.3	280.67	280.66	0.760	0.124	[7, 11]
7	R23	299.29	227.46	227.46	0.760	0.177	[8, 12]
8	R32	351.26	266.96	266.5	0.759	0.179	[13, 14]
9	R41	317.28	241.13	240.6	0.758	0.129	[15]
10	R113	487.21	370.28	370.75	0.761	0.163	[7]
11	R114	418.83	318.31	318.7	0.761	0.164	[10]
12	R115	353.1	268.36	268.8	0.761	0.164	[15]
13	R116	293.03	222.7	222.95	0.761	0.158	[15]
14	R123	456.83	347.19	348	0.762	0.183	[16]
15	R124	395.43	300.53	300.5	0.760	0.192	[17]
16	R125	339.17	257.77	258.3	0.762	0.193	[14, 18]
17	R134A	374.21	284.4	284.7	0.761	0.218	[14, 19]
18	R141B	477.5	362.9	362.8	0.760	0.135	[20]
19	R142B	410.26	311.8	311.6	0.760	0.144	[20]
20	R143A	345.86	262.85	262.5	0.759	0.166	[14, 21, 22]
21	R152A	386.41	293.67	293.56	0.760	0.174	[14, 23]
22	R218	345.02	262.22	262.26	0.760	0.146	[15, 24]
23	R227EA	374.9	284.92	284.92	0.760	0.232	[15]
24	R236EA	412.44	313.45	313.7	0.761	0.258	[22, 25]
25	R236FA	398.07	302.53	302.8	0.761	0.241	[15]
26	R245CA	447.57	340.15	340	0.760	0.233	[25]
27	R245FA	427.16	324.64	325	0.761	0.241	[15]
28	RC318	388.38	295.17	295.5	0.761	0.233	[10, 24]
29	R365MFC	460	349.6	350.1	0.761	0.245	[26]

Примечание:

 $T_{m0.76}$ – определяемая по уравнению (3) температура максимума работы расширения, К; T_{mL} – определяемая по экспериментальным данным температура максимума работы расширения, К; τ_{mL} – приведенная температура, определяемая как отношение T/T_{mL} ; ω – коррелирующий параметр, рассчитанный по уравнению (7).

Авторы работы [1] предлагают в качестве масштабов приведения выбрать значения исследуемых свойств при температуре T_m , при которой свободная энергия процесса перехода жидкости в пар имеет минимальное значение, т.е. $\Delta H^* \cong \Delta H_m$, $\Delta S^* \cong \Delta S_m$, $\Delta \rho^* \cong \Delta \rho_m$, $\Delta \sigma^* \cong \Delta \sigma_m$. Тогда уравнения (1а), (1б) принимают вид:

$$\frac{\Delta \chi}{\Delta \chi_m} = f\left(\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_m}\right) \quad (4a)$$

$$\frac{\Delta \chi}{\Delta \chi_m} = f\left(\frac{\Delta s}{\Delta s_m}\right), \quad (46)$$

где $\Delta \chi_m$, $\Delta \rho_m$, Δs_m – соответственно, разности значений любого свойства вещества, плотности и энтропии в масштабном состоянии при $T = T_m$.

В табл. 3 приводятся масштабы для всех исследованных в работе свойств, определенные при T_m , рассчитанной по формуле (3).

Далее приводятся примеры построения зависимостей между искомыми свойствами в цепочке $\frac{\Delta H}{\Delta H_m} \leftrightarrow \frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_m} \leftrightarrow \frac{\Delta s}{\Delta s_m} \leftrightarrow \frac{\Delta \sigma}{\Delta \sigma_m}$ с использованием масштабов, рассчитанных по уравнениям (4а) и (4б).

Результаты обработки экспериментальных данных для некоторых фреонов представлены в табл. 4–9.

Результаты расчетов свойств исследуемых фреонов в приведенной форме представлены на рис. 2–5. Все полученные зависимости аппроксимированы. Результаты аппроксимации представлены формулами (5)–(9).

Аппроксимирующее уравнение результатов расчета для теплоты парообразования чистых фреонов, представленных на рис. 2, имеет следующий вид:

Таблица 3. Значения масштабов исследуемых свойств различных веществ

№	Фреон	T_c , К	T_m , К	ΔH_m , кДж/кг	σ_m , мН/м	P_c , МПа	P_m , МПа	$\Delta\rho_m$, кг/м ³	Δs_m , кДж/кг К	Литература
1	R11	471.11	358.04	155.25	10.42	4.41	0.59	1289.99	0.43	[6, 7]
2	R12	385.12	292.69	142.31	9.19	4.14	0.56	1297.40	0.49	[7, 8]
3	R13	302.00	229.52	170.62	22.08	3.88	0.54	1361.05	0.49	[9]
4	R14	227.51	172.91	116.51	7.23	3.75	0.51	1237.21	0.67	[10]
5	R21	451.48	343.13	201.13	11.65	5.18	0.67	1223.02	0.59	[10]
6	R22	369.30	280.67	199.39	10.68	4.99	0.62	1231.67	0.71	[7, 11]
7	R23	299.29	227.46	205.90	10.50	4.83	0.56	1274.35	0.91	[8, 12]
8	R32	351.26	266.96	324.65	12.08	5.78	0.67	1058.03	1.22	[13, 14]
9	R41	317.28	241.13	410.55	10.51	5.90	0.76	757.96	1.70	[15]
10	R113	487.21	370.28	126.70	9.51	3.39	0.41	1350.04	0.34	[7]
11	R114	418.83	318.31	119.85	8.70	3.26	0.39	1363.11	0.38	[10]
12	R115	353.10	268.36	110.91	8.11	3.13	0.37	1390.54	0.41	[15]
13	R116	293.03	222.70	103.45	7.30	3.05	0.37	1441.56	0.46	[15]
14	R123	456.83	347.19	148.80	9.64	3.66	0.42	1297.40	0.43	[16]
15	R124	395.43	300.53	145.47	9.44	3.62	0.41	1297.40	0.49	[17]
16	R125	339.17	257.77	144.18	8.93	3.62	0.40	1361.05	0.49	[14, 18]
17	R134A	374.21	284.40	190.04	10.02	4.06	0.43	1237.21	0.67	[14, 19]
18	R141B	477.50	362.90	191.35	10.44	4.21	0.54	1073.30	0.53	[20]
19	R142B	410.26	311.80	192.31	9.73	4.06	0.51	1052.73	0.62	[20]
20	R143A	345.86	262.85	197.41	8.55	3.76	0.45	1038.02	0.75	[14, 21, 22]
21	R152A	386.41	293.67	284.32	10.30	4.52	0.53	893.55	0.97	[14, 23]
22	R218	345.02	262.22	94.92	7.58	2.64	0.28	1478.10	0.36	[15, 24]
23	R227EA	374.90	284.92	118.64	8.49	2.93	0.30	1417.17	0.42	[15]
24	R236EA	412.44	313.45	147.37	10.08	3.50	0.34	1353.07	0.47	[22, 25]
25	R236FA	398.07	302.53	143.04	9.50	3.20	0.32	1321.83	0.47	[15]
26	R245CA	447.57	340.15	176.15	11.16	3.93	0.40	1251.62	0.52	[25]
27	R245FA	427.16	324.64	173.39	10.62	3.65	0.36	1241.60	0.54	[15]
28	RC318	388.38	295.17	105.62	8.54	2.78	0.28	1485.61	0.36	[10, 24]
29	R365MFC	460.00	349.60	168.65	9.46	3.27	0.32	1119.20	0.48	[26]

Таблица 4. Расчетные значения исследованных свойств в приведенной форме при разных температурах для фреона R11 [6, 7]

T , К	$\Delta H/\Delta H_m$	σ/σ_m	$\Delta\rho/\Delta\rho_m$	$\Delta s/\Delta s_m$
170	1.449	3.400	1.360	3.055
190	1.404	3.120	1.328	2.650
210	1.360	2.845	1.295	2.322
230	1.316	2.576	1.262	2.052
250	1.273	2.311	1.228	1.826
270	1.229	2.053	1.193	1.632
290	1.184	1.801	1.156	1.464
310	1.136	1.556	1.115	1.314
330	1.084	1.318	1.071	1.178
350	1.026	1.089	1.022	1.051
370	0.959	0.869	0.965	0.929

Таблица 4. Окончание

T, K	$\Delta H/\Delta H_m$	σ/σ_m	$\Delta\rho/\Delta\rho_m$	$\Delta s/\Delta s_m$
390	0.881	0.660	0.899	0.810
410	0.788	0.463	0.818	0.689
430	0.671	0.282	0.715	0.560
450	0.512	0.123	0.566	0.408
470	0.166	0.003	0.199	0.127

Таблица 5. Расчетные значения исследованных свойств в приведенной форме при разных температурах для фреона R22 [7, 11]

T, K	$\Delta H/\Delta H_m$	σ/σ_m	$\Delta\rho/\Delta\rho_m$	$\Delta s/\Delta s_m$
120	1.506	3.535	1.388	3.515
140	1.444	3.190	1.346	2.888
160	1.384	2.851	1.304	2.422
180	1.326	2.520	1.261	2.063
200	1.269	2.196	1.217	1.776
220	1.210	1.882	1.171	1.540
240	1.148	1.577	1.121	1.339
260	1.079	1.282	1.065	1.162
280	1.000	1.000	1.000	1.000
300	0.907	0.732	0.923	0.847
320	0.794	0.482	0.827	0.695
340	0.645	0.254	0.695	0.532
360	0.410	0.062	0.468	0.319

Таблица 6. Расчетные значения исследованных свойств в приведенной форме при разных температурах для фреона R115 [15]

T, K	$\Delta H/\Delta H_m$	σ/σ_m	$\Delta\rho/\Delta\rho_m$	$\Delta s/\Delta s_m$
180	1.296	2.378	1.240	1.929
190	1.267	2.211	1.217	1.787
200	1.238	2.047	1.193	1.658
210	1.208	1.885	1.169	1.540
220	1.176	1.726	1.143	1.432
230	1.144	1.569	1.117	1.332
240	1.109	1.415	1.089	1.238
250	1.073	1.264	1.059	1.149
260	1.033	1.116	1.028	1.065
270	0.991	0.971	0.993	0.984
280	0.945	0.831	0.955	0.904
290	0.895	0.694	0.912	0.826
300	0.838	0.562	0.865	0.749
310	0.774	0.436	0.810	0.669
320	0.700	0.316	0.744	0.586
330	0.610	0.204	0.662	0.495
340	0.491	0.102	0.550	0.387
350	0.285	0.018	0.339	0.218

Таблица 7. Расчетные значения исследованных свойств в приведенной форме при разных температурах для фреона R124 [17]

T, K	$\Delta H/\Delta H_m$	σ/σ_m	$\Delta\rho/\Delta\rho_m$	$\Delta s/\Delta s_m$
130	1.530	3.424	1.408	3.529
150	1.467	3.116	1.368	2.933
170	1.408	2.813	1.328	2.483
190	1.350	2.515	1.288	2.131
210	1.293	2.224	1.246	1.847
230	1.236	1.938	1.204	1.611
250	1.176	1.660	1.158	1.410
270	1.111	1.389	1.108	1.234
290	1.039	1.127	1.052	1.075
310	0.958	0.875	0.987	0.927
330	0.863	0.635	0.908	0.784
350	0.747	0.409	0.808	0.640
370	0.592	0.204	0.666	0.480
390	0.323	0.032	0.391	0.248

Таблица 8. Расчетные значения исследованных свойств в приведенной форме при разных температурах для фреона R218 [15, 24]

T, K	$\Delta H/\Delta H_m$	σ/σ_m	$\Delta\rho/\Delta\rho_m$	$\Delta s/\Delta s_m$
130	1.472	3.193	1.348	2.968
150	1.401	2.835	1.300	2.449
170	1.334	2.484	1.253	2.058
190	1.270	2.142	1.205	1.752
210	1.203	1.810	1.155	1.502
230	1.132	1.489	1.102	1.290
250	1.053	1.179	1.041	1.104
270	0.962	0.884	0.970	0.934
290	0.853	0.605	0.881	0.771
310	0.713	0.349	0.762	0.603
330	0.506	0.124	0.572	0.402

Таблица 9. Расчетные значения исследованных свойств в приведенной форме при разных температурах для фреона R365 MFC [26]

T, K	$\Delta H/\Delta H_m$	σ/σ_m	$\Delta\rho/\Delta\rho_m$	$\Delta s/\Delta s_m$
240	1.307	2.313	1.228	1.905
260	1.256	2.061	1.193	1.690
280	1.206	1.815	1.156	1.506
300	1.153	1.574	1.116	1.345
320	1.096	1.339	1.074	1.199
340	1.034	1.111	1.026	1.064
360	0.964	0.891	0.972	0.937
380	0.885	0.680	0.908	0.815
400	0.793	0.480	0.830	0.694
420	0.678	0.294	0.727	0.565
440	0.519	0.127	0.576	0.413

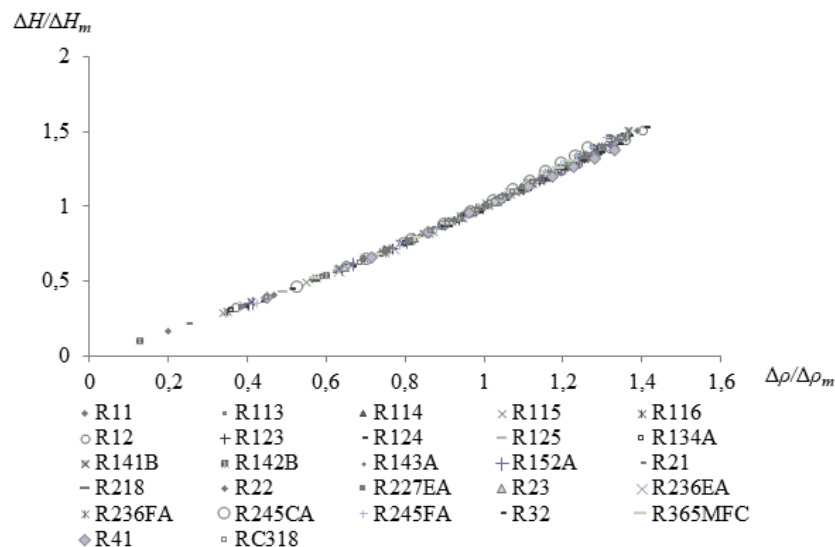


Рис. 2. Зависимость приведенной теплоты парообразования от приведенной разности плотностей для чистых фреонов.

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = \left(\frac{\Delta \rho}{\Delta \rho_m} \right)^{1.19} \quad (5)$$

Достоверность аппроксимации $R^2 = 0.997$

Сравнение экспериментальных и расчетных данных по формуле (5) показало, что погрешность

возрастает при самых низких и при самых высоких температурах. В интервале $0.36 < \tau < 0.98$ она все же не превышает 1.5%.

Результаты обработки зависимости приведенной теплоты парообразования от разности энтропии приводятся на рис. 3.

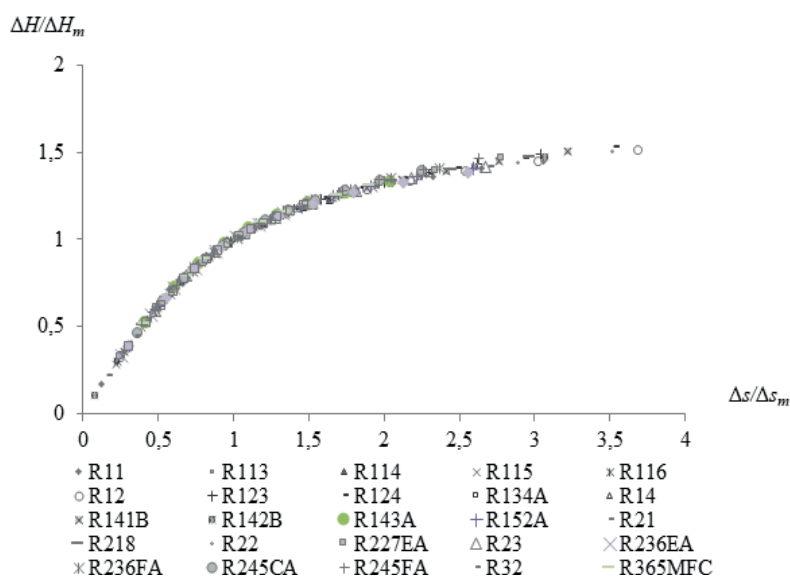


Рис. 3. Зависимость приведенной теплоты парообразования от приведенной разности энтропии для чистых фреонов.

Аппроксимация экспериментальных данных для чистых фреонов, изученных в нашей работе, позволила получить расчетную формулу для определения $\frac{\Delta H}{\Delta H_m}$ в зависимости от $\frac{\Delta s}{\Delta s_m}$ вида:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = 1.54 - 1.53e^{-\frac{\Delta s}{\Delta s_m}} \quad (6)$$

Достоверность аппроксимации $R^2 = 0.996$

Сравнение экспериментальных и расчетных данных по формуле (6) показало, что погрешность в интервале $0.40 < \tau < 0.94$ не превышает 2.7%.

Обработка зависимости экспериментальных данных поверхностного натяжения чистых фреонов от приведенной разности плотностей приводится на рис. 4.

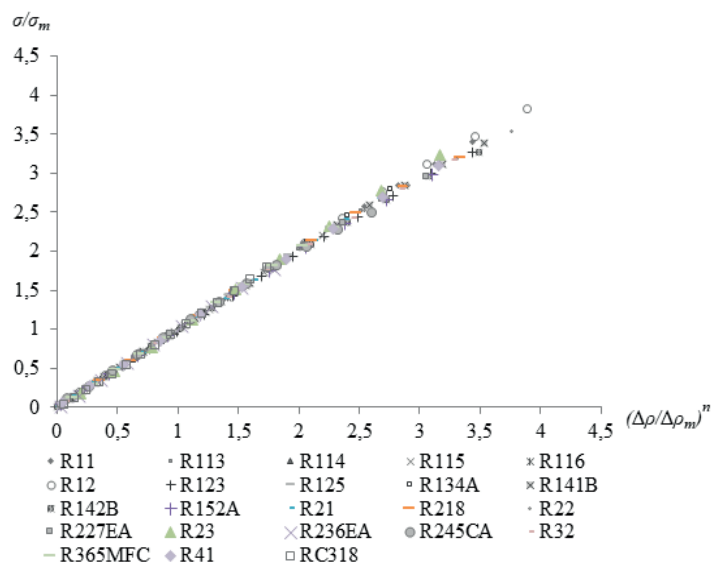


Рис. 4. Зависимость приведенного поверхностного натяжения от приведенной разности плотностей для чистых фреонов.

При обработке экспериментальных данных в виде (4а) отмечено увеличение расхождений при низких и высоких температурах. Для улучшения сходимости был введен коррелирующий параметр, аналогичный фактору ацентричности Питцера [4] по уравнению

$$\omega = -\lg \frac{P_m}{P_k} - 0.76, \quad (7)$$

где P_k – давление в критической точке;

P_m – давление при температуре фазового перехода T_m .

Числовые значения для исследованных в работе фреонов приводятся в табл. 2.

Расчетная формула для определения приведенного поверхностного натяжения в зависимости от приведенной плотности для чистых фреонов будет выглядеть следующим образом:

При $T \leq T_m$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_m} = 0.993 \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m} \right)^{3.948 \left[1 - 0.1\omega \frac{T - T_m}{T_k} \right]} \quad (8a)$$

При $T > T_m$

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta\sigma_m} = 0.993 \left(\frac{\Delta\rho}{\Delta\rho_m} \right)^{3.948 \left[1 - \omega \frac{T - T_m}{T_k} \right]} \quad (86)$$

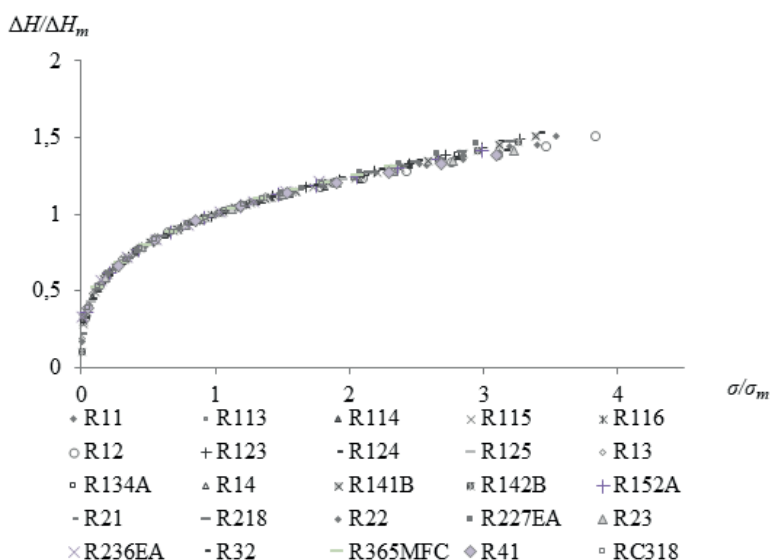


Рис. 5. Зависимость приведенной теплоты парообразования от приведенного поверхностного натяжения для чистых фреонов.

Достоверность аппроксимации $R^2 = 0.994$

Сравнение экспериментальных и расчетных данных по формулам (8а, 8б) показало, что погрешность в интервале $0.40 < \tau < 0.96$ не превышает 2.8%.

Результаты обработки экспериментальных данных о теплоте парообразования и поверхностном натяжении фреонов представлены на рис. 5. Расчетная формула будет выглядеть следующим образом:

$$\frac{\Delta H}{\Delta H_m} = \left(\frac{\sigma}{\sigma_m} \right)^{0.31} \quad (9)$$

Список литературы:

1. Арутюнов Б.А., Арутюнов А.Б. Термодинамика и свойства веществ. М.: Московский технологический университет (МИРЭА), 2016. 214 с.
2. Арутюнов Б.А., Рытова Е.В., Раева В.М., Фролова А.К. Методы расчета теплот парообразования углеводородов и их смесей в широком диапазоне температур // Теор. основы хим. технологии. 2017. Т. 51. № 5. С. 595–604.
3. Арутюнов Б.А., Рытова Е.В. Корреляция данных теплоты парообразования и поверхностного натяжения в обобщенной безразмерной форме для углеводородов // Материалы IV Междунар. научно-техн. конф. «Современные методы и средства исследований теплофизических свойств» 17–18 мая 2017 г. СПб.: Университет ИТМО, 2017. С. 184–188.
4. Рид Р., Праусниц Дж., Шервуд Т. Свойства газов и жидкостей / Пер. с англ. под ред. Б.И. Соколова. Изд. 3-е. Л.: Химия, 1982. 592 с.
5. Варгафтик Н.Б. Справочник теплофизических свойств газов и жидкостей. М.: Наука, 1972. 720 с.
6. Jacobsen R.T., Penoncello S.G., Lemmon E.W. A fundamental equation for trichlorofluoromethane (R-11) // Fluid Phase Equilibria. 1992. V. 80. P. 45–56.
7. Marx V., Pruss A., Wagner W. Neue Zustandsgleichungen fuer R 12, R 22, R 11 und R 113. Beschreibung des thermodynamischen Zustandsverhaltens bei Temperaturen bis 525 K und Druecken bis 200 MPa // Duesseldorf: VDI Verlag, Series 19 (Waermetechnik/Kaeltechnik), No. 57, 1992.
8. Богданов С.Н., Бурцев С.И., Иванов О.П., Куприянова А.В. Холодильная техника. Кондиционирование воздуха. Свойства веществ: Справ. / Под ред. С.Н. Богданова. – СПб.: СПбГАХИПТ, 1999. 320 с.
9. Magee J.W., Outcalt S.L., Ely, J.F. Molar heat capacity $C(v)$, vapor pressure, and (p, ρ, T) measurements from 92 to 350 K at pressures to 35 MPa and a new equation of state for chlorotrifluoromethane (R13) // Int. J. Thermophys. 2000. V. 21. № 5. P. 1097–1121.
10. Platzer B., Polt A., Maurer, G. Thermophysical properties of refrigerants // Berlin: Springer-Verlag. 1990. 488 p.

Достоверность аппроксимации $R^2 = 0.998$

Погрешность расчетных и экспериментальных данных для большинства веществ в интервале $0.36 < \tau < 0.93$ не превышает 2%.

Таким образом, получены аппроксимирующие формулы, позволяющие расчетным путем определить температурные зависимости ряда свойств фреонов. Показана взаимосвязь разностей этих термодинамических свойств на линии насыщения при фазовом переходе жидкость–пар, что дает возможность расчетным путем определить одни свойства через другие.

References:

1. Arutyunov B.A., Arutyunov A.B. Thermodynamics and properties of substances. Moscow: Moscow Technological University (MIREA) Publ., 2016. 214 p. (in Russ.).
2. Arutyunov B.A., Rytova E.V., Raeva V.M., Frolova A.K. Methods for calculating the evaporation heats of hydrocarbons and their mixtures in a wide temperature range // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2017. V. 51. № 5. P. 742–751. (in Russ.).
3. Arutyunov B.A., Rytova E.V. Correlation of the evaporation heats and surface tension in the generalized dimensionless form for hydrocarbons // IV Int. Sci. and Techn. Conf. "Modern Methods and Means of Research into Thermophysical Properties". May 17–18, 2017. Saint-Petersburg: Universitet ITMO Publ., 2017. P. 184–188. (in Russ.).
4. Rid R., Prausnic Dzh., Shervud T. Gases and liquids properties / Transl. from Engl. ed. by B.I. Sokolov. 3rd Ed. Leningrad: Khimiya Publ., 1982. 592 p. (in Russ.).
5. Vargaftik N.B. Handbook of Thermophysical Properties of Gases and Liquids. Moscow: Nauka Publ., 1972. 720 p. (in Russ.).
6. Jacobsen R.T., Penoncello S.G., Lemmon E.W. A fundamental equation for trichlorofluoromethane (R-11) // Fluid Phase Equilibria. 1992. V. 80. P. 45–56.
7. Marx V., Pruss A., Wagner W. Neue Zustandsgleichungen fuer R 12, R 22, R 11 und R 113. Beschreibung des thermodynamischen Zustandsverhaltens bei Temperaturen bis 525 K und Druecken bis 200 MPa // Duesseldorf: VDI Verlag, Series 19 (Waermetechnik/Kaeltechnik), No. 57, 1992.
8. Bogdanov S.N., Burtsev S.I., Ivanov O.P., Kupriyanova A.V. Refrigeration Equipment. Air Conditioning. Properties of Substances: Handbook / Ed. by S.N. Bogdanov. St. Petersburg: SPbGAHPT, 1999. 320 p. (in Russ.).
9. Magee J.W., Outcalt S.L., Ely, J.F. Molar heat capacity $C(v)$, vapor pressure, and (p, ρ, T) measurements from 92 to 350 K at pressures to 35 MPa and a new equation of state for chlorotrifluoromethane (R13) // Int.

11. Kamei A., Beyerlein S.W., Jacobsen R.T. Application of nonlinear regression in the development of a wide range formulation for HCFC-22 // *Int. J. Thermophysics*. 1995. V. 16. P. 1155–1164.
12. Penoncello S.G., Lemmon E.W., Jacobsen R.T., Shan Z. A Fundamental equation for trifluoromethane (R-23) // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2003. V. 32. № 4. P. 1473–1499.
13. Tillner-Roth R., Yokozeki A. An international standard equation of state for difluoromethane (R-32) for temperatures from the triple point at 136.34 K to 435 K and pressures up to 70 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1997. V. 25. № 6. P. 1273–1328.
14. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. Equations of state for mixtures of R-32, R-125, R-134a, R-143a, and R-152a // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2004. V. 33. № 2. P. 593–620.
15. Lemmon E.W., Span R. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids // *J. Chem. Eng. Data*. 2006. V. 51. P. 785–850.
16. Younglove B.A., McLinden M.O. An international standard equation of state for the thermodynamic properties of refrigerant 123 (2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroethane) // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1994. V. 23. P. 731–779.
17. De Vries B., Tillner-Roth R., Baehr H.D. Thermodynamic properties of HCFC 124 // *Proceed. of the 19th Int. Congress of Refrigeration*. 1995. V. IVa. P. 582–589.
18. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. A New functional form and new fitting techniques for equations of state with application to pentafluoroethane (HFC-125) // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2005. V. 34. № 1. P. 69–108.
19. Tillner-Roth R., Baehr H.D. An international standard formulation of the thermodynamic properties of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a) for temperatures from 170 K to 455 K at pressures up to 70 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1994. V. 23. P. 657–729.
20. Okada M., Higashi Y. Experimental surface tensions for HFC-32, HCFC-124, HFC-125, HCFC-141b, HCFC-142b, and HFC-152a // *Int. J. Thermophysics*. 1995. V. 16. № 3. P. 791–800.
21. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. An international standard formulation for the thermodynamic properties of 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a) for temperatures from 161 to 450 K and pressures to 50 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2000. V. 29. № 4. P. 521–552.
22. Schmidt J.W., Carrillo-Nava E., Moldover M.R. Partially halogenated hydrocarbons CHFCl-CF_3 , $\text{CF}_3\text{-CH}_3$, $\text{CF}_3\text{-CHF-CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_3$, $\text{CHF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{-O-CHF}_2$: Critical temperature, refractive indices, surface tension and estimates of liquid, vapor and critical densities // *Fluid Phase Equilibria*. 1996. V. 122. P. 187–206.
23. Outcalt S.L., McLinden M.O. A modified J. Thermophys. 2000. V. 21. № 5. P. 1097–1121.
10. Platzer B., Polt A., Maurer, G. Thermophysical properties of refrigerants // Berlin: Springer-Verlag. 1990. 488 p.
11. Kamei A., Beyerlein S.W., Jacobsen R.T. Application of nonlinear regression in the development of a wide range formulation for HCFC-22 // *Int. J. Thermophysics*. 1995. V. 16. P. 1155–1164.
12. Penoncello S.G., Lemmon E.W., Jacobsen R.T., Shan Z. A Fundamental equation for trifluoromethane (R-23) // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2003. V. 32. № 4. P. 1473–1499.
13. Tillner-Roth R., Yokozeki A. An international standard equation of state for difluoromethane (R-32) for temperatures from the triple point at 136.34 K to 435 K and pressures up to 70 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1997. V. 25. № 6. P. 1273–1328.
14. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. Equations of state for mixtures of R-32, R-125, R-134a, R-143a, and R-152a // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2004. V. 33. № 2. P. 593–620.
15. Lemmon E.W., Span R. Short fundamental equations of state for 20 industrial fluids // *J. Chem. Eng. Data*. 2006. V. 51. P. 785–850.
16. Younglove B.A., McLinden M.O. An international standard equation of state for the thermodynamic properties of refrigerant 123 (2,2-dichloro-1,1,1-trifluoroethane) // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1994. V. 23. P. 731–779.
17. De Vries B., Tillner-Roth R., Baehr H.D. Thermodynamic properties of HCFC 124 // *Proceed. of the 19th Int. Congress of Refrigeration*. 1995. V. IVa. P. 582–589.
18. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. A New functional form and new fitting techniques for equations of state with application to pentafluoroethane (HFC-125) // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2005. V. 34. № 1. P. 69–108.
19. Tillner-Roth R., Baehr H.D. An international standard formulation of the thermodynamic properties of 1,1,1,2-tetrafluoroethane (HFC-134a) for temperatures from 170 K to 455 K at pressures up to 70 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1994. V. 23. P. 657–729.
20. Okada M., Higashi Y. Experimental surface tensions for HFC-32, HCFC-124, HFC-125, HCFC-141b, HCFC-142b, and HFC-152a // *Int. J. Thermophysics*. 1995. V. 16. № 3. P. 791–800.
21. Lemmon E.W., Jacobsen R.T. An international standard formulation for the thermodynamic properties of 1,1,1-trifluoroethane (HFC-143a) for temperatures from 161 to 450 K and pressures to 50 MPa // *J. Phys. Chem. Ref. Data*. 2000. V. 29. № 4. P. 521–552.
22. Schmidt J.W., Carrillo-Nava E., Moldover M.R. Partially halogenated hydrocarbons CHFCl-CF_3 , $\text{CF}_3\text{-CH}_3$, $\text{CF}_3\text{-CHF-CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CF}_3$, $\text{CHF}_2\text{-CF}_2\text{-CH}_2\text{F}$, $\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{-CHF}_2$, $\text{CF}_3\text{-O-CHF}_2$: Critical temperature, refractive indices, surface tension and estimates of liquid, vapor and critical densities // *Fluid Phase Equilibria*. 1996. V. 122. P. 187–206.

benedict-webb-rubin equation of state for the thermodynamic properties of R152a (1,1-difluoroethane) // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. № 2. P. 605–636.

24. McLure I.A., Soares V.A.M., Edmonds B. Surface tension of perfluoropropane, perfluoro-*n*-butane, perfluoro-*n*-hexane, perfluoro-octane, perfluorotributylamine and *n*-pentane // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1982. V. 78. № 7. P. 251–257.

25. Huber M.L., Ely J.F. A predictive extended corresponding states model for pure and mixed refrigerants including an equation of state for R134a // Int. J. Refrigeration. 1994. V. 17. P. 18–31.

26. Froeba A.P., Krzeminski K., Leipertz A. Thermophysical properties of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (R365mfc) // Int. J. Thermophys. 2004. V. 25. № 4. P. 987–1004.

refractive indices, surface tension and estimates of liquid, vapor and critical densities // Fluid Phase Equilibria. 1996. V. 122. P. 187–206.

23. Outcalt S.L., McLinden M.O. A modified benedict-webb-rubin equation of state for the thermodynamic properties of R152a (1,1-difluoroethane) // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1996. V. 25. № 2. P. 605–636.

24. McLure I.A., Soares V.A.M., Edmonds B. Surface tension of perfluoropropane, perfluoro-*n*-butane, perfluoro-*n*-hexane, perfluoro-octane, perfluorotributylamine and *n*-pentane // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1. 1982. V. 78. № 7. P. 251–257.

25. Huber M.L., Ely J.F. A predictive extended corresponding states model for pure and mixed refrigerants including an equation of state for R134a // Int. J. Refrigeration. 1994. V. 17. P. 18–31.

26. Froeba A.P., Krzeminski K., Leipertz A. Thermophysical properties of 1,1,1,3,3-pentafluorobutane (R365mfc) // Int. J. Thermophys. 2004. V. 25. № 4. P. 987–1004.

Об авторах:

Арутюнов Борис Ашотович, доктор технических наук, профессор кафедры процессов и аппаратов химических технологий имени Н.И. Гельперина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Рытова Елена Вячеславовна, аспирант кафедры процессов и аппаратов химических технологий имени Н.И. Гельперина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Калымбет Гайса Пернебекулы, магистр кафедры процессов и аппаратов химических технологий имени Н.И. Гельперина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About authors:

Boris A. Arutyunov, Dr.Sc. (Engineering), Professor, N.I. Gel'perin Chair of Processes and Apparatus of Chemical Technologies, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Elena V. Rytova, Post-Graduate Student, N.I. Gel'perin Chair of Processes and Apparatus of Chemical Technologies, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Gaisa P. Kalymbet, Master, N.I. Gel'perin Chair of Processes and Apparatus of Chemical Technologies, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

ИССЛЕДОВАНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ИЗОМНОГООБРАЗИЙ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ БИАЗЕОТРОПНЫЕ БИНАРНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ

Ф.Н. Бедретдинов, Т.В. Челюскина[@]

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: cheluskina@mitht.ru

В данной работе для оценки возможности разделения экстрактивной ректификацией трехкомпонентных смесей, содержащих биазеотропные составляющие, проведен анализ взаимного расположения ряда изомногообразий в концентрационных тетраэдрах, образованных компонентами разделяемой смеси и дополнительным веществом – экстрактивным агентом. Объектами исследования выступают четырехкомпонентные системы, образованные тройными составляющими (бутилпропионат (БП) – пропионовая кислота (ПК) – бутилбутират (ББ); бутилпропионат – пропионовая кислота – масляная кислота (МК); бутилбутират – масляная кислота – бутилпропионат; бутилбутират – масляная кислота – пропионовая кислота) системы БП–ПК–ББ–МК, имеющей промышленное значение, и экстрактивным агентом сульфоланом. В результате проведения вычислительного эксперимента с использованием математической модели NRTL-НОС получены данные о парожидкостном равновесии в бинарных, трех- и четырехкомпонентных системах, а также структуры фазовых диаграмм жидкость–пар и проведен термодинамико-топологический анализ фазовых диаграмм четырехкомпонентных систем. Определено взаимное расположение в концентрационных тетраэдрах многообразий единичной относительной летучести компонентов, отражающих эволюцию псевдоазеотропов в сечениях с постоянной концентрацией экстрактивного агента; псевдоидеальных многообразий, вдоль которых коэффициенты активности компонентов базовой (разделяемой) смеси равны друг другу; изотермо-изобарических многообразий, порождаемых точками Банкрофта в бинарных азеотропных составляющих. Установлено, что существует возможность разделения исследуемых трехкомпонентных смесей экстрактивной ректификацией с использованием сульфолана.

Ключевые слова: четырехкомпонентные системы, изомногообразия, биазеотропные составляющие, термодинамико-топологический анализ, относительная летучесть, псевдоидеальные точки, точка Банкрофта.

RESEARCH OF VARIOUS ISO-MANIFOLDS IN FOUR COMPONENT SYSTEMS CONTAINING BIAZEOTROPIC BINARY CONSTITUENTS

F.N. Bedretdinov, T.V. Chelyuskina[@]

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

[@] Corresponding author e-mail: cheluskina@mitht.ru

In the present work, an analysis of the mutual arrangement of a number of iso-manifolds in the concentration tetrahedron formed by the components of the separated mixture and an additional substance, an extractive agent, was carried out to estimate the possibility of separating three-component mixtures containing biazetotropic constituents by extractive rectification. The objects of research were four-component systems formed by ternary constituents (butyl propionate (BP) – propionic acid (PA) – butyl butyrate (BB), butyl propionate – propionic acid – butyric acid (BA), butyl butyrate – butyric acid – butyl propionate, butyl butyrate – butyric acid – propionic acid) of the commercially important BP–PA–

BB–BA system, and the extractive agent sulfolane. Using the results of the computational experiment based on mathematical model NRTL-HOC we obtained complete data on the vapor–liquid equilibrium in binary, three- and four-component systems. The structures of liquid–vapor phase diagrams were obtained, and thermodynamic-topological analysis of all four-component systems was carried out. The mutual arrangement in the concentration tetrahedron of manifolds of relative volatility (equal to 1) of the components, reflecting the evolution of pseudo-azeotropes in sections with a constant concentration of the extractive agent; pseudo-ideal manifolds along which the activity coefficients of the components of the base (separated) mixture are equal to each other; isothermo-isobaric manifolds generated by Bancroft points in binary azeotropic constituents were determined. We established that it is possible to separate the studied three-component mixtures by extractive rectification using sulfolane.

Keywords: *four-component systems, iso-manifolds, biazeotropic constituents, thermodynamic-topological analysis, relative volatility, pseudoideal points, Bancroft point.*

Введение

Сложность диаграмм фазового равновесия жидкость–пар биазеотропных систем порождает проблему разделения таких смесей. Поэтому необходимо проведение детального исследования их фазового поведения в присутствии дополнительных веществ (например, экстрактивных агентов (ЭА)). В работах [1, 2] для оценки возможности разделения бинарных моно- и биазеотропных смесей с помощью экстрактивной ректификации (ЭР) был предложен подход, основанный на анализе взаимного хода в концентрационном треугольнике производной системы [3, 4] (базовая (разделяемая) смесь – экстрактивный агент) изолиний, характеризующих изменение определенных свойств бинарной смеси в присутствии ЭА.

Целью настоящей работы является анализ особенностей взаимного расположения ряда изомногообразий в концентрационных тетраэдрах четырехкомпонентных производных систем, полученных добавлением экстрактивного агента к исходным трехкомпонентным системам, содержащим биазеотропные бинарные составляющие. К исследуемым изомногообразиям относятся многообразия единичной относительной летучести компонентов α , отражающие эволюцию псевдоазеотропов [3] в сечениях с постоянной концентрацией экстрактивного агента; псевдоидеальные многообразия, вдоль которых коэффициенты активности компонентов базовой (разделяемой) смеси равны друг другу [5]; изотермо-изобарические многообразия, порождаемые точками Банкрофта в бинарных азеотропных составляющих. В концентрационных тетраэдрах указанные изомногообразия являются поверхностями, что повышает размерность задачи и существенно осложняет анализ взаимного расположения этих изомногообразий.

В качестве объектов исследования выступают четырехкомпонентные системы, образованные базовыми системами бутилпропионат (БП) – пропионовая кислота (ПК) – бутилбутират (ББ), бутилпропионат – пропионовая кислота – масляная кислота (МК), бутилбутират – масляная кислота – бутилпропионат,

бутилбутират – масляная кислота – пропионовая кислота, которые являются составляющими системы БП–ПК–ББ–МК, имеющей промышленное значение и содержащей биазеотропные составляющие БП–ПК [6–8], ББ–МК [6, 9] и моноазеотропную составляющую ПК–ББ [6], и экстрактивным агентом сульфоланом (СФ) [10].

Результаты и их обсуждение

Ранее с помощью метода математического моделирования с использованием модели NRTL-HOC получены полные данные о парожидкостном равновесии (ПЖР) при 300 мм рт. ст. в системе бутилпропионат – пропионовая кислота – бутилбутират – масляная кислота [11]. Установлено, что она не содержит тройных и четырехкомпонентных азеотропов. В концентрационном тетраэдре найдено 4 области, сформированные пучками дистилляционных линий. Выбор давления обусловлен необходимостью сохранения двух азеотропов в бинарных составляющих бутилпропионат – пропионовая кислота и бутилбутират – масляная кислота, что делает изучение объекта особенно информативным для установления закономерностей фазового поведения биазеотропных систем, в том числе и при добавлении ЭА в процессе экстрактивной ректификации.

Авторами работ [12, 13] показано, что при разделении бинарных биазеотропных смесей бутилпропионат – пропионовая кислота и бутилбутират – масляная кислота сульфолан зарекомендовал себя как селективный экстрактивный агент. Действие СФ проявляется в увеличении летучести эфира относительно кислоты. В связи с этим сульфолан был выбран в качестве потенциального ЭА для разделения трехкомпонентных смесей, содержащих биазеотропные составляющие, экстрактивной ректификацией.

Для выявления особенностей фазового поведения трехкомпонентных систем БП–ПК–ББ; БП–ПК–МК; ББ–МК–БП; ББ–МК–ПК в присутствии экстрактивного агента необходимы полные данные о парожидкостном равновесии в системах, образованных разделяемыми (базовыми) тройными со-

ставляющими и сульфоланом. В связи с этим нами проведен вычислительный эксперимент по математическому моделированию ПЖР при 300 мм рт. ст. в бинарных и тройных составляющих производных систем БП–ПК–ББ–СФ, БП–ПК–МК–СФ, ББ–МК–БП–СФ и ББ–МК–ПК–СФ и в самих четырехкомпонентных системах с использованием модели NRTL-НОС. Установлено, что сульфолан не образует азеотропов с компонентами разделяемых смесей, что отвечает традиционным рекомендациям по выбору разделяющего агента [14, 15].

Получив полные данные о ПЖР в трехкомпонентных составляющих указанных четырехкомпонентных систем и построив диаграммы изотермо-изобар, мы определили типы всех особых точек и структуры диаграмм дистилляционных линий. Выявлено, что в системах отсутствуют тройные азеотропы. Следует отметить, что разработанный ранее атлас структур диаграмм фазового равновесия жидкость – пар трехкомпонентных биазеотропных систем [16] дополнен новыми системами бутилпропионат – пропионовая кислота – сульфолан и бутилбутират – масляная кислота – сульфолан, принадлежащими классу 3.[2.0.0].0 тип 2. Установлено, что структура фазовой диаграммы системы бутилбутират – пропионовая

кислота – сульфолан относится к классу 3.1.0-1а; а систем бутилпропионат – бутилбутират – сульфолан, бутилпропионат – масляная кислота – сульфолан и пропионовая кислота – масляная кислота – сульфолан – к классу 3.0.0-1 по классификации [17].

С использованием полученных диаграмм дистилляционных линий трехкомпонентных составляющих систем БП–ПК–ББ–СФ, БП–ПК–МК–СФ, ББ–МК–БП–СФ, ББ–МК–ПК–СФ построены развертки тетраэдров, являющихся концентрационными симплексами указанных четырехкомпонентных систем, с расположенными на них особыми точками и разделяющими многообразиями (рис. 1).

Нами проведен термодинамико-топологический анализ структур диаграмм фазового равновесия жидкость–пар систем БП–ПК–ББ–СФ, БП–ПК–МК–СФ, ББ–МК–БП–СФ, ББ–МК–ПК–СФ (табл. 1–4). В концентрационном тетраэдре типы особых точек не изменяются. Алгебраическая сумма индексов особых точек относительно границы и объема тетраэдра равна 2 и 0, соответственно, что полностью согласуется с правилами азеотропии [3]. Таким образом подтверждено, что структуры диаграмм фазового равновесия жидкость–пар исследуемых систем являются термодинамически верными.

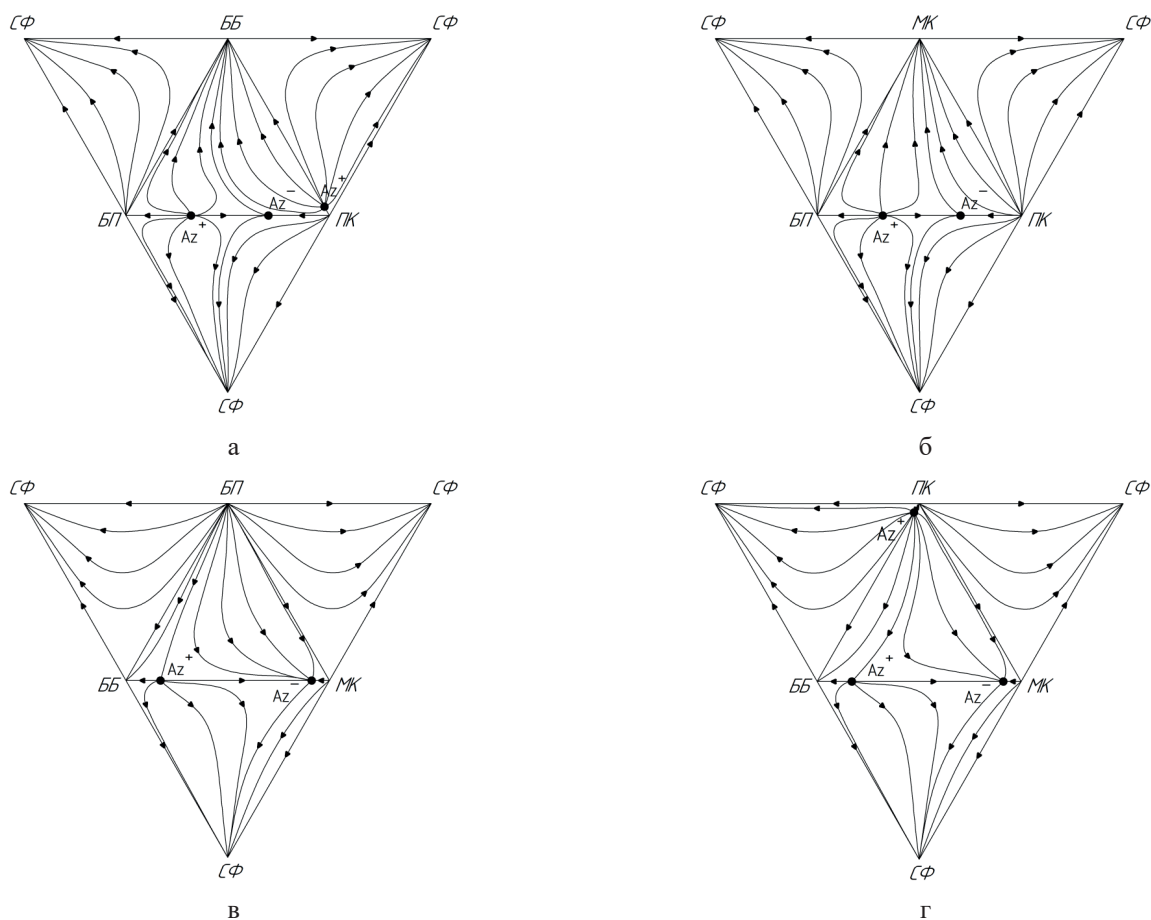


Рис. 1. Развертки тетраэдров систем: а) БП–ПК–ББ–СФ; б) БП–ПК–МК–СФ; в) ББ–МК–БП–СФ; г) ББ–МК–ПК–СФ при 300 мм рт. ст. Az^+ , Az^- – точки положительного и отрицательного азеотропов (здесь и на последующих рисунках).

Таблица 1. Проверка правила азеотропии для фазовой диаграммы четырехкомпонентной системы БП–ПК–ББ–СФ (см. рис. 1а)

Особая точка	Тип точки (отн. развертки)	Индекс точки (отн. развертки)	Тип точки (отн. тетраэдра)	Индекс точки (отн. тетраэдра)
БП	CN	0	CN	0
ПК	CN	0	CN	0
ББ	CN	0	CN	0
СФ	$N_{уст.}$	+1	$N_{уст.}$	+1
БП–ПК (+)	$N_{неуст.}$	+1	$N_{неуст.}$	-1
БП–ПК (-)	C	-1	C	+1
ПК–ББ (+)	$N_{неуст.}$	+1	$N_{неуст.}$	-1
$\sum i = \Theta$	$\sum i = 2$		$\sum i = 0$	

Примечание (здесь и далее):

N – особая точка типа «узел»; C – особая точка типа «седло»; CN – особая точка типа «седло-узел»;

i – индекс особой точки; Θ – характеристика Эйлера.**Таблица 2.** Проверка правила азеотропии для фазовой диаграммы четырехкомпонентной системы БП–ПК–МК–СФ (см. рис. 1б)

Особая точка	Тип точки (отн. развертки)	Индекс точки (отн. развертки)	Тип точки (отн. тетраэдра)	Индекс точки (отн. тетраэдра)
БП	CN	0	CN	0
ПК	$N_{неуст.}$	+1	$N_{неуст.}$	-1
МК	CN	0	CN	0
СФ	$N_{уст.}$	+1	$N_{уст.}$	+1
БП–ПК (+)	$N_{неуст.}$	+1	$N_{неуст.}$	-1
БП–ПК (-)	C	-1	C	+1
$\sum i = \Theta$	$\sum i = 2$		$\sum i = 0$	

Таблица 3. Проверка правила азеотропии для фазовой диаграммы четырехкомпонентной системы ББ–МК–БП–СФ (см. рис. 1в)

Особая точка	Тип точки (отн. развертки)	Индекс точки (отн. развертки)	Тип точки (отн. тетраэдра)	Индекс точки (отн. тетраэдра)
ББ	CN	0	CN	0
МК	CN	0	CN	0
БП	$N_{неуст.}$	+1	$N_{неуст.}$	-1
СФ	$N_{уст.}$	+1	$N_{уст.}$	+1
ББ–МК (+)	CN	0	CN	0
ББ–МК (-)	CN	0	CN	0
$\sum i = \Theta$	$\sum i = 2$		$\sum i = 0$	

Таблица 4. Проверка правила азеотропии для фазовой диаграммы четырехкомпонентной системы ББ–МК–ПК–СФ (см. рис. 1г)

Особая точка	Тип точки (отн. развертки)	Индекс точки (отн. развертки)	Тип точки (отн. тетраэдра)	Индекс точки (отн. тетраэдра)
ББ	CN	0	CN	0
МК	CN	0	CN	0
ПК	CN	0	CN	0
СФ	$N_{уст.}$	+1	$N_{уст.}$	+1
ББ–МК (+)	CN	0	CN	0
ББ–МК (-)	CN	0	CN	0
ПК–ББ (+)	$N_{неуст.}$	+1	$N_{неуст.}$	-1
$\sum i = \Theta$	$\sum i = 2$		$\sum i = 0$	

Так как исследуемые четырехкомпонентные системы характеризуются наличием азеотропов только на бинарных составляющих, правомерно применить подход, предложенный в работах [1, 2] для оценки возможности разделения экстрактивной ректификацией трехкомпонентных смесей с бинарными моно- и биазеотропными составляющими.

На основе полученных полных данных о парожидкостном равновесии в четырехкомпонентных системах БП–ПК–ББ–СФ, БП–ПК–МК–СФ, ББ–

МК–БП–СФ, ББ–МК–ПК–СФ в концентрационных тетраэдрах построены единичные α -поверхности, генерированные бинарными азеотропами БП–ПК, ББ–МК и ПК–ББ (табл. 5), псевдоидеальные и изотермо-изобарические поверхности, порождаемые, соответственно, псевдоидеальными точками [18] (табл. 5) и точками Банкрофта в системах бутилпропионат – пропионовая кислота, бутилбутират – масляная кислота и пропионовая кислота – бутилбутират (рис. 2–5).

Таблица 5. Характеристики азеотропных и псевдоидеальных точек в бинарных составляющих системы БП–ПК–ББ–МК при 300 мм рт. ст.

Система 1–2	Отрицательный азеотроп		Положительный азеотроп		Псевдоидеальные точки	
	x_1 , мол.д.	T , °C	x_1 , мол.д.	T , °C	x_1^* , мол.д.	x_1^* , мол.д.
БП–ПК	0.3064	114.50	0.6750	114.30	0.2001	0.7624
ББ–МК	0.0848	134.95	0.8299	132.03	0.1743	0.7789
ПК–ББ	–	–	0.9733	113.77	–	0.5435

Следует отметить: во всех случаях наблюдается симбатный ход псевдоидеальных и единичных α -поверхностей, что является одним из критериев термодинамической адекватности математической модели. Проанализируем рисунки 2–5 подробнее. Анализ

проведем для исходной смеси эквимолярного состава. Сначала рассмотрим производные системы с двумя бинарными азеотропами: БП–ПК–МК–СФ (рис. 2) и ББ–МК–БП–СФ (рис. 3), затем – с тремя: БП–ПК–ББ–СФ (рис. 4) и ББ–МК–ПК–СФ (рис. 5).

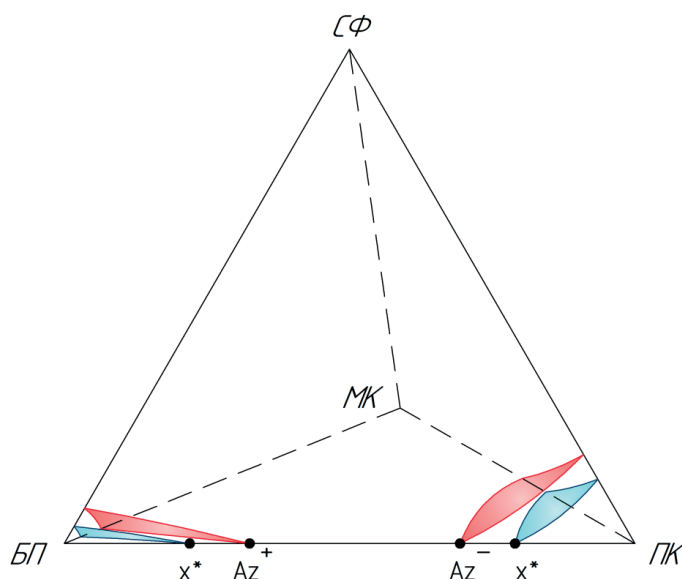


Рис. 2. Взаимное расположение в концентрационном тетраэдре системы БП–ПК–МК–СФ псевдоидеальных (голубые) и единичных α -поверхностей (красные) при 300 мм рт. ст.
 x^* – псевдоидеальная точка (здесь и на последующих рисунках).

В системе БП–ПК–МК–СФ (рис. 2) положительный и отрицательный азеотропы БП–ПК порождают две единичные $\alpha_{\text{БП–ПК}}$ -поверхности, вдоль которых в направлении ребер БП–СФ и ПК–СФ движутся псевдоазеотропы, исчезая при концентрации СФ 5% мол. (положительный псевдоазеотроп) и 18.5% мол. (отрицательный псевдоазеотроп). Псевдоидеальные поверхности, порождаемые псевдоидеальными точками системы БП–ПК, располо-

жены в концентрационном тетраэдре в окрестности чистых компонентов БП и ПК, ниже единичных α -поверхностей. Изотермо-изобарическая поверхность Банкрофта не попадает в концентрационный тетраэдр, так как соответствующая температура Банкрофта ($T_b = 99.60$ °C) находится вне диапазона температур кипения исследуемой четырехкомпонентной смеси при давлении 300 мм рт. ст. Вследствие этого единичные $\alpha_{\text{БП–ПК}}$ -поверхности

не пересекают псевдоидеальные поверхности, что согласуется с закономерностями, установленными в [2, 19]. Для эквимольного состава разделяемой смеси БП–ПК–МК при любом количестве ЭА легколетучим компонентом будет бутилпропионат, который должен

выделяться в дистиллате колонны ЭР. Исходя из анализа изменения $\alpha_{\text{БП-ПК}}$ в присутствии сульфолана (от 1.82 при $x_{\text{СФ}} = 40\%$ мол. до 3.37 при $x_{\text{СФ}} = 80\%$ мол.), можно сказать, что разделение данной смеси экстрактивной ректификацией будет эффективным.

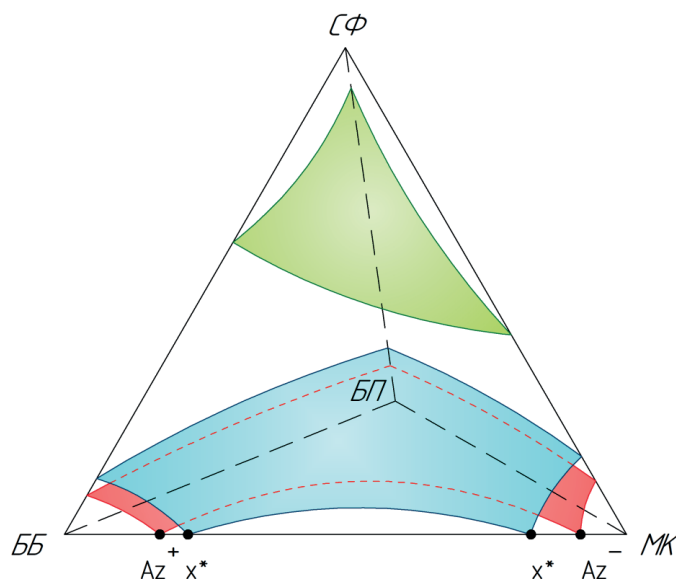


Рис. 3. Взаимное расположение в концентрационном тетраэдре системы ББ–МК–БП–СФ изотермо-изобарической поверхности Банкрофта (■), псевдоидеальной (■) и единичной α -поверхностей (■) при 300 мм рт. ст.

В системе ББ–МК–БП–СФ (рис. 3) положительный и отрицательный азеотропы ББ–МК порождают единичную $\alpha_{\text{ББ-МК}}$ -поверхность, вдоль которой в направлении ребер ББ–СФ и МК–СФ движутся псевдоазеотропы, исчезая при концентрации СФ 8% мол. (положительный псевдоазеотроп) и 11% мол. (отрицательный псевдоазеотроп). Псевдоидеальная поверхность, порождаемая псевдоидеальными точками системы ББ–МК, расположена в концентрационном тетраэдре выше единичной α -поверхности и ограничивает ее ход. Здесь, в отличие от предыдущего случая, в концентрационном тетраэдре присутствует изотермо-изобарическая поверхность Банкрофта, порождаемая точкой Банкрофта в системе ББ–МК ($T_{\text{Б}} = 150.27^\circ\text{C}$). Из рисунка видно, что эта поверхность расположена намного выше псевдоидеальной и единичной $\alpha_{\text{ББ-МК}}$ -поверхностей и отсутствуют пересечения указанных изомногообразий. Последнее полностью соответствует закономерностям, установленным в [2, 19]. Для эквимольного состава разделяемой смеси ББ–МК–БП при любой концентрации сульфолана легколетучим компонентом является бутилбутират. Анализ изменения $\alpha_{\text{ББ-МК}}$ в присутствии сульфолана (от 1.85 при $x_{\text{СФ}} = 40\%$ мол. до 3.10 при $x_{\text{СФ}} = 80\%$ мол.) показал, что возможно разделение данной смеси экстрактивной ректификацией с получением в дистиллате колонны ЭР бутилбутирата.

Системы, представленные на рис. 4 и 5, характеризуются тем, что в них присутствуют как би-,

так и моноазеотропные бинарные составляющие. В системе БП–ПК–ББ–СФ (рис. 4) имеются две единичные α -поверхности, одна из которых генерирована положительным и отрицательным азеотропами БП–ПК, а другая – положительным азеотропом ПК–ББ. Псевдоазеотропы БП–ПК движутся вдоль единичной $\alpha_{\text{БП-ПК}}$ -поверхности в направлении ребер БП–СФ и ПК–СФ и исчезают при концентрации СФ 5% мол. (положительный псевдоазеотроп) и 18.5% мол. (отрицательный псевдоазеотроп); псевдоазеотроп ПК–ББ движется вдоль единичной $\alpha_{\text{ПК-ББ}}$ -поверхности в направлении ребра ББ–СФ и исчезает при концентрации СФ, равной 49% мол. Также в производной системе БП–ПК–ББ–СФ имеются две псевдоидеальные поверхности, порождаемые псевдоидеальными точками систем БП–ПК и ПК–ББ. Обе поверхности расположены в концентрационном тетраэдре ниже соответствующих единичных α -поверхностей и не ограничивают ход последних. Так как изотермо-изобарическая поверхность Банкрофта не попадает в концентрационный тетраэдр (соответствующая температура Банкрофта ($T_{\text{Б}} = 99.60^\circ\text{C}$) находится вне диапазона температур кипения четырехкомпонентной системы при давлении 300 мм рт. ст.), единичная $\alpha_{\text{БП-ПК}}$ -поверхность не пересекает псевдоидеальную поверхность, порожденную псевдоидеальными точками в системе БП–ПК, так же, как и единичная $\alpha_{\text{ПК-ББ}}$ -поверхность не пересекает псевдоидеальную поверхность, порожденную

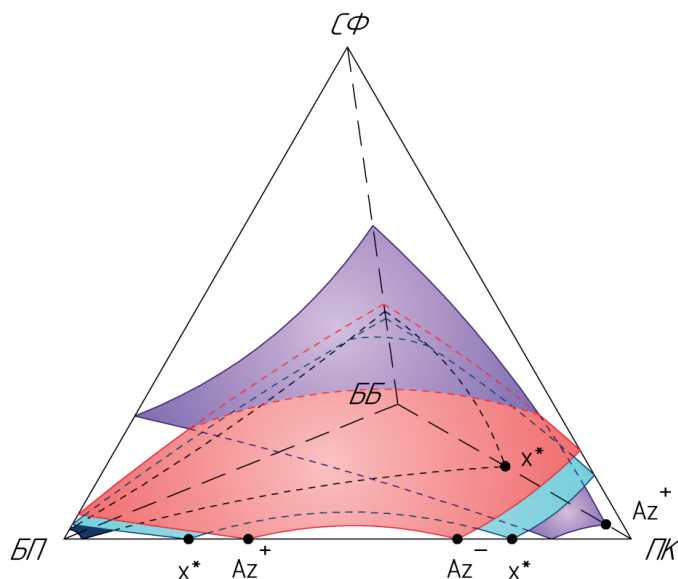


Рис. 4. Взаимное расположение в концентрационном тетраэдре системы БП–ПК–ББ–СФ псевдоидеальных и единичных α -поверхностей, порождаемых псевдоидеальными (■ – в системе БП–ПК; ■ – в системе ПК–ББ) и азеотропными (■ – в системе БП–ПК; ■ – в системе ПК–ББ) точками, при 300 мм рт. ст.

псевдоидеальной точкой в системе ПК–ББ. Рассматривая эквимольный состав смеси БП–ПК–ББ при различных концентрациях сульфолана, можно выделить три области концентрационного тетраэдра. Первая область соответствует концентрации СФ от 0 до 18% мол., и в ней по отношению ко всем азеотропным парам (БП–ПК и ПК–ББ) легколетучим компонентом является ПК. Второй области соответствует интервал концентраций СФ 18–40% мол., в котором в системе БП–ПК произошла инверсия летучестей компонентов и более летучим стал бутилпропионат, в то же время относительная летучесть пары ПК–ББ осталась неизменной (более летучей является кислота). Третья область расположена выше сечения те-

траэдра $x_{\text{СФ}} = 40\%$ мол., и в ней для обеих азеотропных пар легколетучим компонентом является эфир. При концентрации сульфолана, равной 50% мол., коэффициент относительной летучести пары БП–ПК достигает значения 2.3; в то время как $\alpha_{\text{ББ-ПК}}$ имеет значение 1.4. В связи с этим трудноразделимой является моноазеотропная пара ПК–ББ. Так, при $x_{\text{СФ}} = 60\%$ мол. $\alpha_{\text{ББ-ПК}} = 1.55$; при увеличении концентрации ЭА до 80% мол. коэффициент относительной летучести $\alpha_{\text{ББ-ПК}}$ возрастает до 2.25. Из этого следует, что для выделения БП и ББ из смеси БП–ПК–ББ необходима концентрация сульфолана выше 80% мол.

Рассмотрим производную систему ББ–МК–ПК–СФ (рис. 5).

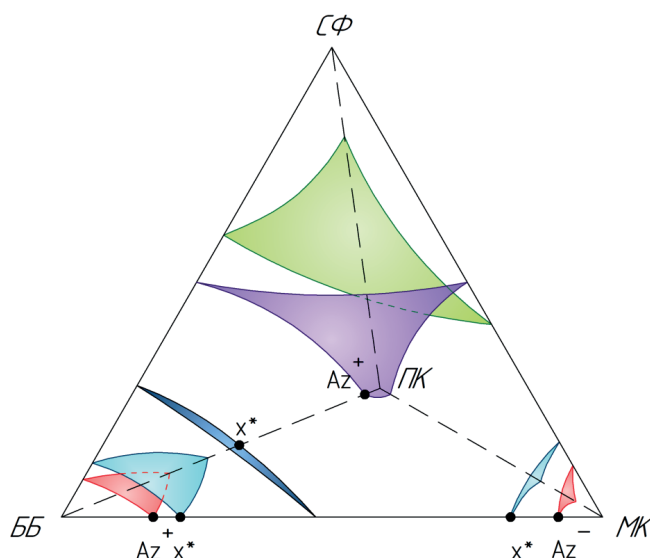


Рис. 5. Взаимное расположение в концентрационном тетраэдре системы ББ–МК–ПК–СФ изотермо-изобарической поверхности Банкрофта, псевдоидеальных и единичных α -поверхностей, порождаемых точкой Банкрофта (■ – в системе ББ–МК), псевдоидеальными (■ – в системе ББ–МК; ■ – в системе ПК–ББ) и азеотропными (■ – в системе ББ–МК; ■ – в системе ПК–ББ) точками, при 300 мм рт. ст.

В данном случае в концентрационном тетраэдре положительный и отрицательный азеотропы ББ–МК порождают две лежащие в окрестностях чистых компонентов единичные $\alpha_{\text{ББ–МК}}$ -поверхности, вдоль которых движутся псевдоазеотропы: положительный в направлении ребра ББ–СФ, исчезая при концентрации СФ 8% мол., отрицательный в направлении ребра МК–СФ, исчезая при концентрации СФ 11% мол. Третья единичная α -поверхность порождается положительным азеотропом ПК–ББ; вдоль этой поверхности в направлении ребра ББ–СФ движется псевдоазеотроп ПК–ББ, который исчезает при концентрации СФ, равной 49% мол. Также в производной системе ББ–МК–ПК–СФ имеются три псевдоидеальные поверхности: две генерированы псевдоидеальными точками в системе ББ–МК, а третья – псевдоидеальной точкой в системе ПК–ББ. Причем первые две поверхности в концентрационном тетраэдре лежат выше единичных $\alpha_{\text{ББ–МК}}$ -поверхностей. Изотермо-изобарическая поверхность Банкрофта, порождаемая точкой Банкрофта в системе ББ–МК ($T_b = 150.27^\circ\text{C}$), расположена намного выше псевдоидеальных и единичных $\alpha_{\text{ББ–МК}}$ -поверхностей, и пересечения указанных изомногообразий отсутствуют. В связи с этим ход единичных $\alpha_{\text{ББ–МК}}$ -поверхностей ограничен соответствующими им псевдоидеальными поверхностями. Единичная $\alpha_{\text{ПК–ББ}}$ -поверхность лежит в области более высоких концентраций СФ, чем псевдоидеальная поверхность, генерированная псевдоидеальной точкой в системе ПК–ББ. Пересечение этих изомногообразий отсутствует. Следует отметить, что ход псевдоидеальной и единичной $\alpha_{\text{ПК–ББ}}$ -поверхностей является термодинамически верным, так как в системе ПК–ББ не имеется точки Банкрофта. Для эквимольного состава разделяемой смеси ББ–МК–ПК во всем концентрационном тетраэдре для пары ББ–МК эфир является более летучим, чем кислота. В то же время инверсия летучестей компонентов пары ПК–ББ происходит в диапазоне концентраций сульфолана около 40% мол. (при концентрациях СФ ниже этого значения, в отличие от пары

ББ–МК, более летучим компонентом является кислота). При концентрации $x_{\text{СФ}} = 50\%$ мол. $\alpha_{\text{ББ–МК}} = 2.0$, в то время как $\alpha_{\text{ББ–ПК}} = 1.2$, что является недостаточным для проведения разделения. Таким образом, лимитирующей парой при разделении смеси ББ–МК–ПК является азеотропная пара ББ–ПК. Нами установлено, что в данном случае для проведения разделения с выделением в дистиллате эфиров необходима концентрация сульфолана выше 80% мол. (при $x_{\text{СФ}} = 80\%$ мол. $\alpha_{\text{ББ–МК}} = 3.15$ и $\alpha_{\text{ББ–ПК}} = 2.29$).

Итак, из анализа взаимного расположения в каждом тетраэдре указанных изомногообразий выявлено, что производные диаграммы смесей бутилпропионат – пропионовая кислота – бутилбутират – сульфолан, бутилпропионат – пропионовая кислота – масляная кислота – сульфолан, бутилбутират – масляная кислота – сульфолан, бутилпропионат – сульфолан, бутилбутират – масляная кислота – пропионовая кислота – сульфолан относятся к благоприятным разделительным системам [19] и сульфолан является эффективным экстрактивным агентом для разделения трехкомпонентных смесей, содержащих моно- и биазеотропные составляющие, экстрактивной ректификацией.

Заключение

Таким образом, проведенное нами исследование производных диаграмм четырехкомпонентных систем, содержащих бинарные моно- и биазеотропные составляющие, необходимо для оценки возможности реализации экстрактивной ректификации и прогноза результата процесса разделения (оценка расхода, определение трудноразделимых пар компонентов) и имеет принципиальное значение для понимания физико-химических особенностей процесса экстрактивной ректификации многокомпонентных смесей сложной физико-химической природы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-05291-а).

Список литературы:

1. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Bushina D.I. Extractive distillation of binary azeotropic mixtures // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2008. V. 42. № 5. P. 507–516.
2. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Chelyuskina T.V. Selecting extracting agents for separation of biazotropic binary mixtures by extractive distillation // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2009. V. 43. № 6. P. 889–898.
3. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.
4. Фролкова А.К. Разделение азеотропных сме-

References:

1. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Bushina D.I. Extractive distillation of binary azeotropic mixtures // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2008. V. 42. № 5. P. 507–516.
2. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Chelyuskina T.V. Selecting extracting agents for separation of biazotropic binary mixtures by extractive distillation // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2009. V. 43. № 6. P. 889–898.
3. Zharov V.T., Serafimov L.A. Physicochemical foundations of distillation and fractionation. Leningrad: Khimiya Publ., 1975. 240 p. (in Russ.).
4. Frolkova A.K. Separation of Azeotropic Mixtures:

сей. Физико-химические основы и технологические приемы. М.: Гуманитар. изд. центр «Владос», 2010. 192 с.

5. Никитский А.В., Кушнер Т.М., Серафимов Л.А. Диаграммы избыточного термодинамического потенциала Гиббса в тройных смесях // Журнал физ. химии. 1998. Т. 72. № 12. С. 2138–2143.

6. Шутова Г.В. Физико-химические закономерности биазеотропии в бинарных системах : дис. ... канд. хим. наук. М.: МИТХТ, 1992. 193 с.

7. Кушнер Т.М., Шутова Г.В., Раева В.М., Серафимов Л.А. Исследование биазеотропии в системе пропионовая кислота – бутилпропионат // Журн. физ. химии. 1992. Т. 66. № 3. С. 832–836.

8. Liu W.-T., Tan C.-S. Vapor–liquid equilibrium for propionic acid plus n-butyl propionate from 60 to 101.3 kPa // J. Chem. Eng. Data. 2002. V 47. № 6. P. 1367–1371.

9. Кушнер Т.М., Шутова Г.В., Раева В.М., Серафимов Л.А. Исследование биазеотропии в системе масляная кислота – бутилбутират // Журн. общей химии. 1993. Т. 63. № 1. С. 171–176.

10. Гайле А.А., Сомов В.Е. Сульфолан: свойства и применение в качестве селективного растворителя. СПб.: Химиздат, 2014. 392 с.

11. Chelyuskina T.V., Bedretdinov F.N., Pronina D.S. Studying the structure of the vapor–liquid equilibrium diagram of the butyl propionate–propionic acid–butyl butyrate–butyric acid system // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. № 6. P. 1043–1048.

12. Bedretdinov F., Chelyuskina T., Frolkova A. Modeling of vapor–liquid equilibrium and extractive rectification of butyl–propionate – propionic acid mixture // 10th Int. Conf. on Distillation and Absorption 2014, 14–17 September 2014, Friedrichshafen, Germany. Book of Full Papers. P. 928–933.

13. Chelyuskina T.V., Bedretdinov F.N. Mathematical modeling of extractive rectification of a butyl butyrate–butyric acid mixture // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. № 5. P. 697–704.

14. Коган В.Б. Азеотропная и экстрактивная ректификация. Изд. 2-е, перераб. и доп. Л.: Химия, 1971. 432 с.

15. Тимофеев В.С., Серафимов Л.А., Тимошенко А.В. Принципы технологии основного органического и нефтехимического синтеза: учебное пособие для вузов. Изд. 3-е, перераб. и доп. М.: Высшая школа, 2010. 408 с.

16. Serafimov L.A., Chelyuskina T.V. Principles of classifying diagrams for different types of biazotropic ternary mixtures // Rus. J. Phys. Chem. 2011. V. 85. № 5. P. 767–776.

17. Serafimov L.A. Thermodynamic and topological analysis of heterogeneous equilibrium diagrams of

Physicochemical foundations and techniques. Moscow: VLADOS Publ., 2010. 192 p. (in Russ.).

5. Nikitskii A.V., Kushner T.M., Serafimov L.A. Diagrams of excess Gibbs thermodynamic potential in ternary systems // Zhurnal fizicheskoi khimii (Russian Journal of Physical Chemistry). 1998. V. 72. № 12. P. 2138–2143. (in Russ.).

6. Shutova G.V. Physicochemical regularities of biazotropy in binary systems: Ph.D. (Chem.) dissertation. Moscow: Moscow Inst. of Fine Chem. Technol., 1992. 193 p. (in Russ.).

7. Kushner T.M., Shutova G.V., Raeva V.M., Serafimov L.A. Study of biazotropy in a system of propionic-acid and butylpropionate // Zhurnal fizicheskoi khimii (Russian Journal of Physical Chemistry). 1992. V. 66. № 3. P. 832–836. (in Russ.).

8. Liu W.-T., Tan C.-S. Vapor–liquid equilibrium for propionic acid plus n-butyl propionate from 60 to 101.3 kPa // J. Chem. Eng. Data. 2002. V 47. № 6. P. 1367–1371.

9. Kushner T.M., Shutova G.V., Raeva V.M., Serafimov L.A. Study of biazotropy in a system of butyric-acid and butylbutyrate // Zhurnal obschei khimii (Russian Journal of General Chemistry). 1993. V. 63. № 1. P. 171–176. (in Russ.).

10. Gaile A.A., Somov V.E. Sulfolane: Properties and application as a selective solvent. St. Petersburg: Khimizdat Publ., 2014. 392 p. (in Russ.).

11. Chelyuskina T.V., Bedretdinov F.N., Pronina D.S. Studying the structure of the vapor–liquid equilibrium diagram of the butyl propionate–propionic acid–butyl butyrate–butyric acid system // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. № 6. P. 1043–1048.

12. Bedretdinov F., Chelyuskina T., Frolkova A. Modeling of vapor–liquid equilibrium and extractive rectification of butyl–propionate – propionic acid mixture // 10th Int. Conf. on Distillation and Absorption 2014, 14–17 September 2014, Friedrichshafen, Germany. Book of Full Papers. P. 928–933.

13. Chelyuskina T.V., Bedretdinov F.N. Mathematical modeling of extractive rectification of a butyl butyrate–butyric acid mixture // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2016. V. 50. № 5. P. 697–704.

14. Kogan V.B. Azeotropic and extractive distillation. 2nd ed. Leningrad: Khimiya Publ., 1971. 432 p. (in Russ.).

15. Timofeev V.S., Serafimov L.A., Timoshenko A.V. Technological principles of basic organic and petrochemical synthesis. 3rd ed. Moscow: Vysshaya shkola Publ., 2010. 408 p. (in Russ.).

16. Serafimov L.A., Chelyuskina T.V. Principles of classifying diagrams for different types of biazotropic ternary mixtures // Rus. J. Phys. Chem. 2011. V. 85. № 5. P. 767–776.

multicomponent mixtures // *Rus. J. Phys. Chem.* 2002. V. 76. № 8. P. 1211–1224.

18. Kushner T.M., Shutova G.V., Serafimov L.A. Pseudoideal points of vapor–liquid equilibrium diagrams and the role that they play in the evolution of binary azeotropes under temperature (pressure) variations // *Rus. J. Phys. Chem.* 2001. V. 75. № 7. P. 1079–1083.

19. Челюскина Т.В. Теоретические основы ректификационного разделения биазеотропных смесей : дис. ... д-ра техн. наук. М.: МИТХТ, 2011. 196 с.

17. 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.

18. Kushner T.M., Shutova G.V., Serafimov L.A. Pseudoideal points of vapor–liquid equilibrium diagrams and the role that they play in the evolution of binary azeotropes under temperature (pressure) variations // *Rus. J. Phys. Chem.* 2001. V. 75. № 7. P. 1079–1083.

19. Chelyuskina T.V. Theoretical foundations of the distillation of biazetotropic mixtures : Dr.Sc. (Eng.) dissertation. Moscow: Moscow Inst. of Fine Chem. Technol., 2011. 196 p. (in Russ.).

Об авторах:

Бедретдинов Фарид Надирович, инженер 1 категории 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).

Челюскина Татьяна Владимировна, 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 the authors:

Farid N. Bedretdinov, Engineer of the 1st category, Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

Tatyana V. Chelyuskina, Dr.Sc. (Eng.), Professor, Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia).

ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ ТЕПЛОВЫХ НАСОСОВ ПРИ ПРОВЕДЕНИИ КОМБИНИРОВАННЫХ МАССООБМЕННЫХ ПРОЦЕССОВ

Г.А. Носов[@], М.В. Михайлов

Московский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: nosovga@mail.ru

Рассмотрены перспективы использования тепловых насосов при разделении смесей путем сочетания различных массообменных процессов, проведение которых связано с подводом и отводом тепловой энергии. При этом теплота, выделяющаяся на одних стадиях, может быть успешно использована на других стадиях разделения. При использовании тепловых насосов появляется возможность изменять температурные потенциалы тепловых потоков, что в значительной мере повышает эффективность регенеративного теплообмена. Если при проведении массообменных процессов образуется паровая фаза, то она может быть использована в качестве рабочего тела теплового насоса открытого типа. Если массообменные процессы проводятся без образования паровых фаз, то следует применять тепловые насосы закрытого типа, в контуре которых циркулируют различные промежуточные теплоносители. Кратко рассмотрены особенности разделения смесей путем сочетания процессов фракционной кристаллизации с выпариванием, растворением, фракционным плавлением, дистилляцией и ректификацией с использованием компрессорных тепловых насосов открытого и закрытого типа. Для оценки энергетической эффективности различных вариантов комбинированных процессов и их сравнения с традиционным разделением предлагается использовать относительный расход условного топлива, что позволяет учитывать различную стоимость тепловой и электрической энергии, необходимой для проведения рассматриваемых процессов. Произведено сопоставление между собой различных вариантов организации комбинированного разделения. При этом установлено, что их энергетическая эффективность существенно зависит от состава исходной смеси, требований к продуктам разделения, а также от положения эвтектической точки на диаграммах «жидкость – твердая фаза». Показано, что использование тепловых насосов позволяет в несколько раз снизить энергетические затраты, а также расход хладагентов на проведение комбинированного разделения.

Ключевые слова: *тепловые насосы, регенерация тепла, сопряженные процессы, энергетические затраты, выпаривание, кристаллизация, растворение, фракционное плавление, дистилляция, ректификация.*

PROSPECTS OF APPLYING HEAT PUMPS UPON CARRYING OUT COMBINED MASS TRANSFER PROCESSES

G.A. Nosov[@], M.V. Mikhailov

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

[@]Corresponding author e-mail: nosovga@mail.ru

The prospects of using heat pumps for the separation of mixtures by combination of different mass transfer processes are considered, which is associated with the supply and removal of thermal energy. The heat released in some stages can be successfully used at other stages of separation. Using heat pumps makes it possible to change the temperature potentials of heat fluxes, which greatly improves the efficiency of regenerative heat transfer. If a vapor phase forms when carrying out mass transfer

processes, it can be used as the working fluid of the heat pump of the open type. If mass transfer processes are carried out without the formation of vapor phases, it is necessary to apply heat pumps of the closed type, in the circuit of which a variety of intermediate heat transfer fluids circulate. The article briefly describes the features of mixtures separation by a combination of fractional crystallization by evaporation, dissolution, fractional melting, distillation and rectification with the use of compressor heat pumps of open and closed type. In order to assess the energy efficiency of different variants of combined processes and to compare them with traditional separation it is suggested to use the relative equivalent consumption, which makes it possible to take into account the different cost of thermal and electric energy required for carrying out the considered process of separation. Different variants of organizing the combined separation are compared. It was found that their energy efficiency significantly depends on the composition of the initial mixture, on requirements for the separation products, as well as on the position of the eutectic point on the liquid – solid phase charts. It was shown that the use of heat pumps allows reducing several times energy costs, as well as the consumption of refrigerants for combined separation.

Keywords: heat pumps, heat recovery, coupled processes, energy costs, evaporation, crystallization, dissolution, fractional melting, distillation, rectification.

Важной задачей химической технологии является снижение энергоемкости технологических процессов, которая весьма существенно отражается на себестоимости выпускаемой продукции. Учитывая это, во всех промышленно развитых странах в последнее десятилетие проводятся интенсивные исследования, направленные на снижение энергоемкости технологических процессов.

Одним из путей решения этой задачи является более рациональное использование низкопотенциальных источников тепловой энергии (теплоты, отводимой при охлаждении различных технологических потоков, теплоты конденсатов, вторичных паров, дистиллятов, отработанных сушильных агентов, растворителей, экстрагентов, сорбентов и др.). Частично эту задачу можно решить, организовав рекуперативный теплообмен между подводимыми, отводимыми и рециркулирующими потоками. Однако из-за низкой разности температур потоков эффективность рекуперативного теплообмена мала, а при отрицательной разности температур потоков рекуперативный теплообмен вообще становится невозможным. В результате этого теряется громадное количество тепла. При этом охлаждение или нагрев отводимых потоков часто требует значительных дополнительных затрат.

Проблему рационального использования низкопотенциальных тепловых источников в ряде случаев удастся решить путем использования тепловых насосов, с помощью которых можно изменять в нужном направлении температурные потенциалы различных потоков [1–4]. По принципу действия тепловые насосы разделяют на парокомпрессионные, абсорбционные, адсорбционные, термохимические и термоэлектрические.

Наибольшее распространение в настоящее время получили парокомпрессионные тепловые насосы открытого и закрытого типа, работа которых основана на проведении процессов испаре-

ния и конденсации рабочих тел (теплоносителей) при различных давлениях [1, 4, 5]. В тепловых насосах открытого типа в качестве «рабочих тел» (теплоносителей) выступают технологические потоки, находящиеся в парообразном состоянии; при сжатии таких потоков происходит повышение температуры их конденсации. В тепловых насосах закрытого типа в качестве «рабочих тел» используются какие-либо промежуточные теплоносители, которые циркулируют в замкнутом контуре между конденсатором и испарителем теплового насоса.

Для оценки энергетической эффективности применения компрессионных тепловых насосов часто используется коэффициент преобразования энергии [1, 5]

$$\varepsilon_k = Q_T / N_k, \quad (1)$$

где Q_T – затраты тепловой энергии при осуществлении процесса без теплового насоса; N_k – мощность компрессора теплового насоса.

Если величина ε_k больше единицы, применение теплового насоса оправдано. Однако здесь следует отметить, что $\varepsilon_k > 1$ является необходимым, но не достаточным условием целесообразности применения тепловых насосов. Это связано с тем, что при расчете коэффициента преобразования ε_k используются два вида энергии: тепловая и электрическая, затрачиваемая на привод компрессора. Эти виды энергии имеют разную стоимость. Как правило, стоимость электроэнергии обычно в 3–4 раза выше стоимости такого же количества тепловой энергии [1]. Поэтому мы считаем, что при оценке энергетической эффективности наряду с коэффициентом ε_k следует использовать расходы условного топлива на производство тепловой энергии в установках без теплового насоса B_T и расходы условного топлива при проведении процессов с применением тепловых на-

соров B_H . Расходы условного топлива B_T и B_H составляют:

$$B_T = b_T Q; \quad (2)$$

$$B_H = b_H N_K, \quad (3)$$

где b_T и b_H – удельные расходы условного топлива на производство единицы тепловой и электрической энергии.

Если величина B_H меньше B_T , то использование теплового насоса становится более выгодным по сравнению с обычным технологическим процессом. Для сравнения процессов разделения с использованием теплового насоса и без него можно также использовать относительный расход условного топлива [15]

$$n_T = B_H/B_T \quad (4)$$

Если величина $n_T < 1$, то применение теплового насоса целесообразно.

В абсорбционных и адсорбционных тепловых насосах изменение температурных потенциалов потоков осуществляется за счет процессов растворения газообразных теплоносителей в жидких средах или же их сорбции на твердых сорбентах при различных давлениях [6–10]. К сорбционным тепловым насосам иногда относят установки, в которых происходит растворение или кристаллизация теплоносителей [6, 10]. В термохимических тепловых насосах перенос тепла с одного уровня на другой осуществляется в результате обратимых экзотермических и эндотермических реакций, протекающих при различных давлениях [1, 11].

В настоящее время наиболее широкое применение тепловые насосы нашли в теплоэнергетике [1–5]. Они также успешно используются при проведении ряда химико-технологических процессов, таких как выпаривание [1, 14–16], ректификация [1, 16–23], дистилляция [16, 24], сушка [25–27], растворение, кристаллизация [28–35], фракционное плавление [36, 37] и др.

Тепловые насосы могут также успешно использоваться при проведении различных комбинированных (гибридных) массообменных процессов [14, 38–40], что позволяет существенно расширить диапазоны возможного разделения. Особенно выгодно применять такие процессы для разделения смесей, на диаграммах равновесия которых имеются особые точки (азеотропные, эвтектические, перитектические и др.), а также области ограниченной растворимости, термического разложения и химического взаимодействия компонентов разделяемых смесей. Следует отметить, что практически все комбинированные про-

цессы имеют значительное количество возможных вариантов их проведения [14, 39]. Рассмотрим более подробно особенности такого разделения.

Для выделения веществ из разбавленных растворов часто используются сочетания процессов выпаривания с однократной или многократной кристаллизацией [41, 42]. При этом процесс выпаривания применяется для предварительного концентрирования исходных растворов или же рециркулирующих маточников с целью дополнительного выделения из них целевых компонентов. Особенно выгодно процесс выпаривания сочетать с выпарной кристаллизацией. Имеется несколько вариантов технологических схем проведения такого процесса с использованием одного или двух тепловых насосов. При применении одного теплового насоса вторичные пары выпарного аппарата и кристаллизатора объединяют. Далее, после сжатия компрессором теплового насоса, их направляют на обогрев выпарного аппарата или же кристаллизатора. Имеются схемы, в которых используются два компрессора для раздельного сжатия вторичных паров выпарного аппарата и кристаллизатора. Проведенные расчеты показали, что использование тепловых насосов для проведения такого разделения позволяет в 1.5–2 раза снизить расход условного топлива [42].

Для очистки веществ от примесей довольно широко применяется процесс их перекристаллизации в среде различных растворителей. Перекристаллизация представляет собой многостадийный процесс. Она состоит из стадий растворения исходных веществ, одной или нескольких стадий кристаллизации, стадий промывки и регенерации растворителей [13, 40]. Осуществление данного процесса обычно связано с довольно высокими затратами тепловой энергии.

Как известно [13, 14], при растворении большинства веществ имеет место поглощение теплоты, а при кристаллизации наблюдается выделение скрытой теплоты фазового превращения. Поэтому на стадиях растворения необходимо подводить определенное количество теплоты Q_H , а на стадиях кристаллизации отводить количество теплоты Q_O . Величины тепловых потоков Q_H и Q_O часто соизмеримы и зависят от производительности установки, расхода растворителя, теплоты фазовых превращений, теплоемкости потоков, а также от выбранных параметров проведения стадий растворения и кристаллизации. Представляется целесообразным выделяющуюся на стадии кристаллизации теплоту использовать для нагрева растворов на стадии растворения. Однако при обычном процессе перекристаллизации это сделать не удастся, так как температура на стадии растворения всегда выше температуры охлаждения на стадии кристаллизации. Для того, чтобы выделяющуюся теплоту на стадии кристаллизации Q_O можно было

использовать при проведении стадии растворения, необходимо осуществлять преобразование температурных потенциалов потоков Q_H и Q_O . Это возможно при применении тепловых насосов [43, 44].

Одна из простейших схем однократной перекристаллизации с использованием теплового насоса представлена на рис. 1. В этой схеме для преобразования температурных потенциалов потоков используется тепловой насос закрытого типа, в контуре которого циркулирует промежуточный теплоноситель G_X . Использовать в рассматриваемом процессе перекристаллизации тепловой насос открытого типа не представляется возможным, так как все материальные потоки находятся в конденсированном виде.

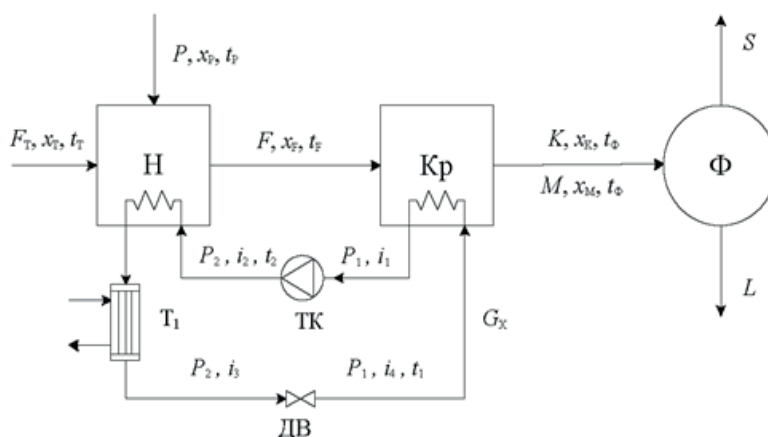


Рис. 1. Принципиальная схема однократной перекристаллизации с использованием теплового насоса с дополнительным охлаждением теплоносителя после стадии растворения (обозначения здесь и далее см. в тексте).

Преобразование температурных потенциалов тепловых потоков осуществляется следующим образом: промежуточный теплоноситель G_X с энтальпией i_4 при температуре t_1 и давлении p_1 в парожидкостном состоянии поступает на стадию кристаллизации, где в результате теплообмена с кристаллизующимся раствором происходит его испарение. При этом раствор F охлаждается до заданной температуры t_ϕ . Из кристаллизатора насыщенные пары теплоносителя подаются в компрессор ТК, где сжимаются от давления p_1 до давления p_2 . При этом температура пара теплоносителя повышается от t_1 до t_2 , а его теплосодержание изменяется от i_1 до i_2 . После сжатия теплоноситель G_X поступает на стадию растворения Н, где в результате его охлаждения и полной конденсации выделяется теплота Q_H , необходимая для проведения процесса растворения исходного вещества F_T в растворителе P . Сконденсированный теплоноситель проходит дроссельный клапан ДВ. При этом его давление изменяется от p_2 до p_1 . Полученная парожидкостная смесь снова направляется на стадию кристаллизации. Для компенсации возможной разности тепловых потоков Q_O и Q_H используется тепло-

При проведении такого процесса исходное вещество в твердом состоянии F_T поступает на стадию растворения Н, куда подается растворитель P . В результате растворения получается раствор F с концентрацией x_F , который передается на стадию кристаллизации Кр. В результате охлаждения раствора на данной стадии до температуры t_ϕ происходит процесс кристаллизации. При этом образуется суспензия, состоящая из кристаллической фазы K и маточника M . Полученная на стадии кристаллизации суспензия далее направляется на стадию сепарации Ф, где производится отделение кристаллов от маточника. При этом получается очищенная кристаллическая фаза S и маточник L , обогащенный примесями.

обменник T_1 . В результате теоретического анализа такого процесса разделения установлены технологические режимы, которые позволяют существенно (в 2-3 раза) снизить энергетические затраты на его осуществление. В работах [43, 44] был также рассмотрен процесс однократной перекристаллизации с регенерацией растворителя методом выпаривания. При этом на стадии регенерации используется тепловой насос открытого типа. В этом случае также достигается значительное понижение энергетических затрат.

Для разделения смесей на фракции, обогащенные теми или иными компонентами, довольно часто применяется процесс однократного или многостадийного фракционного плавления [13]. Для снижения энергетических затрат такого разделения также можно использовать тепловые насосы [35–37]. На рис. 2 показана одна из принципиальных схем однократного фракционного плавления. В данном случае исходная смесь F , состоящая из компонентов A и B , в жидком состоянии при температуре t_F поступает на стадию кристаллизации Кр, где она охлаждается до температуры t_K , ниже температуры ее полной кристаллизации. Затем образующуюся кристаллическую массу на ста-

дии плавления ФП нагревают от температуры t_K до температуры фракционирования t_H , лежащей в диапазоне между температурами солидуса t_C и ликвидуса t_L разделяемой смеси. При этом кристаллическая масса частично расплавляется. Полученная суспензия $K + M$ поступает на стадию сепарации Φ , где про-

исходит отделение кристаллической фазы S с концентрацией x_S от маточника L , имеющего концентрацию x_L . Маточник L отбирается в качестве низкоплавкого продукта, обогащенного компонентом B , а кристаллическая фаза S представляет собой конечный продукт, обогащенный высокоплавким компонентом A .

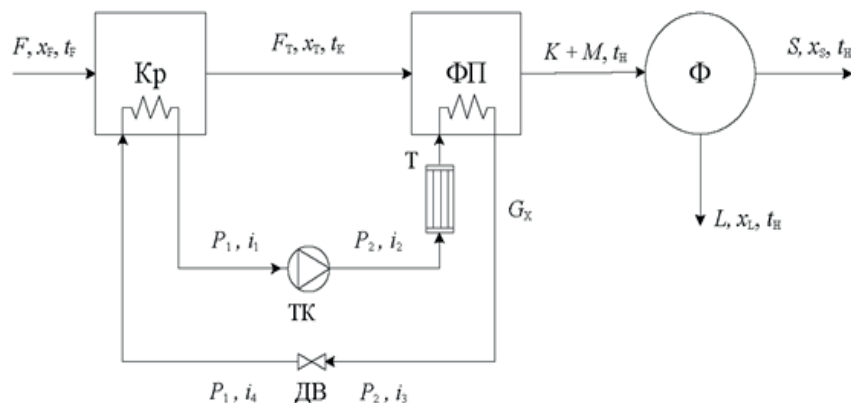


Рис. 2. Принципиальная схема однократного фракционного плавления.

Подвод и отвод тепла на стадиях плавления и кристаллизации может быть осуществлен с помощью теплового насоса закрытого типа, в контуре которого циркулирует промежуточный теплоноситель (рабочее тело) G_X . В компрессоре ТК пары теплоносителя сжимаются от давления p_1 до давления p_2 . При этом происходит повышение их теплосодержания (энтальпии) от i_1 до i_2 . Нагретые таким образом пары теплоносителя G_X поступают в теплообменные элементы плавителя ФП, где они в результате теплообмена с отвержденной смесью F_T конденсируются. Далее промежуточный теплоноситель пропускается через дроссельный вентиль ДВ, в результате чего его давление снижается от p_2 до p_1 . После дросселирования охлажденные влажные пары теплоносителя подаются в теплообменные элементы кристаллизатора, где происходит полное испарение теплоносителя. Таким образом, в рассматриваемом процессе плавитель выполняет функцию конденсатора теплового насоса, а кристаллизатор является испарителем теплового насоса. При проведении такого процесса разделения количество отводимого тепла на стадии кристаллизации Q_O может по величине не совпадать с количеством тепла, подводимым на стадию плавления Q_H . В этом случае для компенсации разности тепловых потоков Q_O и Q_H необходимо предусмотреть теплообменник Т.

Имеются более сложные технологические схемы фракционного плавления с использованием тепловых насосов, в которых при охлаждении производится частичная кристаллизация исходной смеси [13, 36, 37].

При разделении смесей путем сочетания процессов дистилляции и фракционной кристаллизации для снижения энергетических затрат можно

использовать тепловые насосы как открытого, так и закрытого типа [24, 45]. В этом случае также возможно несколько вариантов проведения разделения. На рис. 3 показана принципиальная схема одного из вариантов разделения эвтектикообразующей смеси компонентов A и B с использованием теплового насоса закрытого типа. Исходная смесь F с температурой t_F и концентрацией x_F поступает на стадию кристаллизации Kp_B , где охлаждается до температуры $t_{ФВ}$. В результате образуется кристаллическая суспензия $K_B + M_B$, разделяемая на стадии сепарации C_B на кристаллы K_B и маточник M_B . Кристаллы K_B , обогащенные компонентом B , отбираются в качестве одного из целевых продуктов, а маточник M_B направляется на стадию дистилляции И, где нагревается до температуры t_H . В результате частичного испарения маточника M_B образуется парожидкостная смесь $П + W$, разделяемая на потоки кубового остатка W и паров дистиллята $П$. Кубовый остаток W возвращается на стадию кристаллизации Kp_B , а дистиллят $П$, обогащенный компонентом A , отбирается в качестве второго целевого продукта. Для утилизации тепла кубового остатка W и дистиллята $П$ используются теплообменники T_1 и T_2 .

Частичное испарение рециркулирующего маточника M_B на стадии дистилляции И осуществляется с использованием теплоты конденсации паров дистиллята $П$. Для этого пары дистиллята $П$ пропускаются через теплообменник К, где они конденсируются, испаряя поток промежуточного теплоносителя G_X , циркулирующего в замкнутом контуре теплового насоса. Пары теплоносителя G_X далее сжимаются компрессором теплового насоса ТК от давления p_1 до давления p_2 . Сжатые пары G_X поступают в греющую камеру ис-

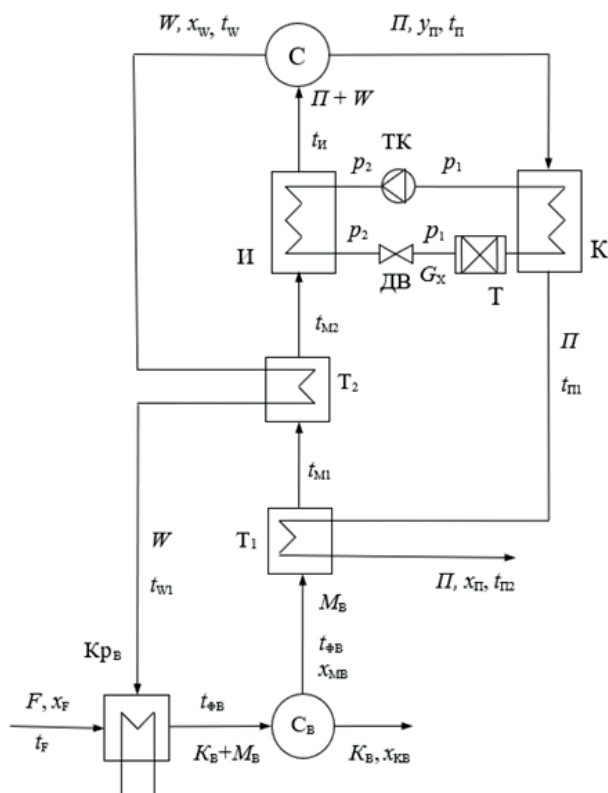


Рис. 3. Разделение путем сочетания дистилляции и одной стадии кристаллизации.

парителя И, где они конденсируются, нагревая поток маточника M_B до температуры испарения $t_{и}$. Сжатый конденсат теплоносителя G_X дросселируется от давления p_2 до давления p_1 и возвращается в теплообменник К. Для компенсации разности тепловых потоков $Q_{и}$ и $Q_{к}$, подводимого в испаритель и отводимого в конденсаторе, в контуре циркуляции промежуточного теплоносителя предусмотрен теплообменник Т.

Кроме описанного выше, возможны и другие варианты рассматриваемого сопряженного разделения с использованием тепловых насосов открытого и закрытого типа [24, 45]. Так, при концентрации исходной смеси x_F выше эвтектической x_E исходная смесь F может быть первоначально направлена на стадию кристаллизации Kp_A . При этом один из продуктов разделения получается в виде кристаллов компонента A , а другой продукт, обогащенный компонентом B , в виде кубового остатка W . Имеются варианты, в которых исходная смесь F первоначально подается на стадию дистилляции с получением целевых продуктов разделения в виде потоков K_B и Π или K_A и W . Анализ этих вариантов показал [24], что применение тепловых насосов позволяет в среднем в 1.5-2 раза снизить энергетические затраты на проведение такого разделения. Это достигается в результате того, что при применении тепловых насосов более эффективно используется теплота конденсации паров дистиллята для нагрева рециркулирующих маточников.

Особенно выгодно использовать тепловые насосы при разделении различных смесей сочетанием процессов ректификации и фракционной кристаллизации, так как ректификация является энергоемким процессом. В этом случае имеет место особенно большое количество возможных вариантов разделения [14, 39, 46–48].

На рис. 4 приведена принципиальная схема одного из вариантов процесса разделения бинарной эвтектической смеси путем сочетания ректификации с двумя стадиями кристаллизации. Исходная смесь F , состоящая из компонентов A и B , с концентрацией x_F больше эвтектической x_E , первоначально подается на стадию кристаллизации компонента A , где охлаждается до температуры $t_{\Phi A}$. После разделения полученной суспензии кристаллическая фаза K_A , представляющая практически чистый компонент A , отбирается в качестве одного из продуктов разделения, а маточник M_A вместе с маточником M_B со стадии кристаллизации компонента B подается на стадию ректификации. При ректификации маточников M_A и M_B получается кубовый остаток W , обогащенный компонентом B , и дистиллят Π , обогащенный компонентом A . Последний возвращается на стадию кристаллизации компонента A . В свою очередь, кубовый остаток W подается на стадию кристаллизации компонента B , где он охлаждается до температуры $t_{\Phi B}$. При этом образуется суспензия $K_B + M_B$, после разделения которой получается продукт K_B , представляющий собой практически чистый компонент B .

В данном варианте пары D , выходящие из ректификационной колонны РК, подаются в компрессор теплового насоса ТК, где они сжимаются от давления p_1 до p_2 . Далее сжатые пары направляются в конденсатор К, где они конденсируются, нагревая тем самым объединенный маточник M_{Σ} до температуры t_{M3} . Образующийся конденсат проходит через дроссельный клапан ДВ, в результате чего его давление снижается от p_2 до p_1 . Затем конденсат разделяется на дистиллят Π и флегмовый поток L . Поток L возвращается в ректификационную колонну РК в качестве флегмы, а дистиллят Π после его охлаждения в теплообменнике T_1 от температуры t_{Π} до $t_{\Pi1}$ за счет теплообмена с объединенным маточником M_{Σ} , поступающим со стадии кристаллизации Kp_A и Kp_B , подается на стадию кристаллизации Kp_A . При этом маточник M_{Σ} нагревается от температуры t_M до t_{M1} . Отводимый из колонны кубовый остаток W направляется в теплообменник T_2 , где охлаждается от температуры t_W до t_{W1} в результате теплообмена с потоком маточника M_{Σ} , который нагревается от t_{M1} до t_{M2} .

В описанном выше варианте ректификация используется в основном для перехода через эвтектическую точку E . Если концентрация исходной смеси $x_F < x_E$, то ее можно подать или на стадию кристаллизации ком-

понента B , или же на стадию ректификации. Имеются варианты, в которых ректификация сочетается с одной стадией кристаллизации. При этом один из продуктов разделения получается в виде кристаллов компонента A или B , а другой продукт отбирается со стадии ректификации в виде дистиллята $П$ или же кубового остатка W .

Выгодно также использовать тепловые насосы при разделении и очистке веществ от примесей путем сочетания процессов сублимации и десублимации. Как известно [49], эти процессы имеют наиболее высокие значения теплот фазовых превращений. Тепловые насосы можно также применять при разделении газообразных смесей абсорбцией или же адсорбцией с последующей регенерацией жидких и твердых сорбентов методом десорбции. При сорбции, как известно [50], наблюдается выделение тепла, а для проведения десорбции обычно требуется подвод тепловой энергии. Наконец, тепловые насосы можно эффективно использовать при проведении многих реакционных процессов в сочетании с различными массообменными процессами.

Режимы	R	$Q_{\text{КУВ}},$ кВт	$Q_{\text{Н}},$ кВт	$Q_{\text{К}},$ кВт	$Q_{\text{П}},$ кВт	$N_{\text{Д}},$ кВт	$Q_{\text{И}},$ кВт	$B_{\text{Т}} \times 10^{-3},$ кг/с
Вода – пропионовая кислота ($F = 1$ кг/с, $x_{\text{F}} = 50$ % масс., $y_{\text{П}} = 92$ % мол., $x_{\text{W}} = 10$ % мол.)								
Процесс без рекуперации тепла и без использования теплового насоса	0.7	381.5	209.4	360.3	–	–	–	24.7
Процесс с рекуперацией тепла и без использования теплового насоса	0.7	381.5	34.0	360.3	–	–	–	17.4
<i>Процесс с рекуперацией тепла и с использованием теплового насоса</i>								
Подача потока маточника в колонну при температуре кипения	0.7	381.5	–	360.3	388.4	43.9	354.4	5.4
Подача потока маточника в колонну с долей пара $\psi = 0.6$	1.4	159.1	–	492.2	530.5	60.0	142.0	6.8
Подача потока маточника в колонну в виде насыщенного пара	2.4	159.9	–	703.0	757.7	85.8	159.3	8.4
Бензол – <i>n</i> -ксилол ($F = 1$ кг/с, $x_{\text{F}} = 70$ % масс., $y_{\text{П}} = 98$ % масс., $x_{\text{W}} = 10$ % мол.)								
Процесс без рекуперации тепла и без использования теплового насоса	0.3	217.9	138.9	206.6	–	–	–	14.9

Таблица. Окончание

Процесс с рекуперацией тепла и без использования теплового насоса	0.3	217.9	34.4	206.6	–	–	–	10.5
<i>Процесс с рекуперацией тепла и с использованием теплового насоса</i>								
Подача потока маточника в колонну при температуре кипения	0.3	217.9	–	206.6	206.6	31.5	172.2	4.4
Подача потока маточника в колонну с долей пара $\psi = 0.7$	0.9	112.8	–	295.9	327.8	49.9	99.1	5.4
Подача потока маточника в колонну в виде насыщенного пара	1.3	104.1	–	360.9	399.8	60.9	97.3	6.2

Список литературы:

References:

1. Янтовский Е.И., Левин Л.А. Промышленные тепловые насосы. М.: Энергоиздат, 1989. 128 с.
2. Горшков В.Г. Тепловые насосы. Аналитический обзор // Справочник промышленного оборудования. 2004. № 2. С. 47–80.
3. Энергетическое оборудование для использования нетрадиционных и возобновляемых источников энергии / Под ред. В.И. Виссарионова. М.: ООО фирма «ВИЭН», 2004. 448 с.
4. Амерханов Р.А. Тепловые насосы. М.: Энергоатомиздат, 2005. 160 с.
5. Бараненко А.В., Бухарин Н.Н., Пекарев В.И., Тимофеевский Л.С. Холодильные машины / Под общ. ред. Л.С. Тимофеевского. СПб.: Политехника, 2006. 944 с.
6. Орехов И.И., Тимофеевский Л.С., Караван С.К. Абсорбционные преобразователи теплоты. Л.: Химия, 1989. 208 с.
7. Ring T.A., Dirksen J.A. Absorption heat pumps having improved efficiency using a crystallization-inhibiting additive. University of Utah, 2008. 136 p.
8. Winnington T.L., Grin R.J., Lorton R., Uselton R.B. Absorption heat pump and method of his work. Interoteks Limited Publ., 2001. 126 p.
9. Бараненко А.В., Тимофеевский Л.С., Попов А.В. Абсорбционные преобразователи теплоты. СПб.: СПб-ГУН и ПТ, 2005. 338 с.
10. Пивинский А.А. Оценка эффективности пароконденсационных тепловых насосов и абсорбционных бромистолитиевых понижающих термотрансформаторов: дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2005. 209 с.
11. Kudra T. Heat-pump drying // Advanced Drying Technologies. 2nd ed. New York, 2008. 500 p.
12. Култыгин Я.Б., Митрясов П.В., Новиков А.Г., Плетнев А.В. Использование нетрадиционных возобновляемых источников энергии. Л.: ЦНИИ «Румб», 1989. 114 с.
13. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Основы техники фракционной кристаллизации. М.: Химия, 1986. 304 с.
14. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костянян А.Е. [и др]. Общий курс процессов и аппаратов хи-

1. Yantovskii E. I., Levin L.A. Industrial heat pumps. M.: Energoizdat Publ., 1989. 128 p. (in Russ.).
2. Gorshkov V.G. Heat pumps. Analytical overview // Spravochnik promyshlennogo oborudovaniya (Catalog of Industrial Equipment). 2004. № 2. P. 47–80. (in Russ.).
3. Energy equipment for the use of alternative and renewable energy sources / Ed. by V.I. Vissarionov. Moscow: «VIEN» Publ., 2004. 448 p. (in Russ.).
4. Amerkhanov R.A. Heat pumps. Moscow: Energoatomizdat Publ., 2005. 160 p. (in Russ.).
5. Baranenko A.V., Bukharin N. N., Pekarev V.I., Timofeevskiy S.L. Refrigerating apparatus / Under the general editorship of S.L. Timofeevskiy. Saint-Petersburg: Politekhnik Publ., 2006. 944 p. (in Russ.).
6. Orekhov I.I., Timofeevsky L.S., Karavan S.K. Absorption heat converters. Leningrad: Khimiya Publ., 1989. 208 p. (in Russ.).
7. Ring T.A., Dirksen J.A. Absorption heat pumps having improved efficiency using a crystallization-inhibiting additive. University of Utah, 2008. 136 p.
8. Winnington T.L., Grin R.J., Lorton R., Uselton R.B. Absorption heat pump and method of his work. Interoteks Limited Publ., 2001. 126 p.
9. Baranenko A.V., Timofeevsky L.S., Popov A.V. Absorption of heat converters. Saint-Petersburg: SPb-GUN and PT Publ., 2005. 338 p. (in Russ.).
10. Pivinskii A.A. Evaluation of the efficiency of vapor compression heat pumps and absorption thermotransformers lithium bromide decreasing: diss. ... Ph.D. (Eng.) Saint-Petersburg, 2005. 209 p. (in Russ.).
11. Kudra T. Heat-pump drying // Advanced Drying Technologies. 2nd ed. New York, 2008. 500 p.
12. Kultygin Ya.B., Mitresov P.V., Novikov A.G., Pletnev A.V. The use of non-renewable energy sources. Leningrad: TsNII "Rumb", 1989. 114 p. (in Russ.).
13. Gelperin N.I., Nosov G.A. Fundamentals of fractional crystallization techniques. Moscow: Khimiya Publ., 1986. 304 p. (in Russ.).
14. Ainshtein V.G., Zakharov M.K., Nosov G.A., Zakharenko V.V., Zinovkina T.V., Taran A.L., Kostaniyan A.E. [et al.] Processes and devices of chemical technology. M: Terevinf Publ., 2015. 1784 p. (in Russ.).

мической технологии. Общий курс в 2 кн. М.: Тервинф, 2015. 1784 с.

15. Лыскова М.В., Кузнецова И.К., Дмитриев Е.А. Техноэкономический анализ выпаривания с тепловым насосом // Успехи в химии и хим. технол. 2006. № 2. С. 77–80.

16. Захаров М.К., Носов Г.А., Мясоеденков В.Н. Применение тепловых насосов в процессах химической технологии // Ученые записки МИТХТ. 2002. Вып. 6. С. 54–63.

17. Лебедев Ю.Н., Александров И.А., Зайцева Т.М. Ректификация смесей близкокипящих компонентов с использованием тепловых насосов // Химия и технол. топлив и масел. 2010. № 4. С. 10–13.

18. Ghazal K., Majid A., Heidari S. H., Reza S. G. Distillation column controllability analysis through heat pump integration // Chem. Eng. & Process. 2015. V. 97. P. 23–37.

19. Yuliang L., Jian Z., Lumin L., Lanyi S., Cheng Z. Heat pump assisted reactive and azeotropic distillations in dividing wall columns // Chem. Eng. & Process. 2015. V. 95. P. 289–301.

20. Van Duc L.N., Moonyong L. A hybrid technology combining heat pump and thermally coupled distillation sequence for retrofit and debottlenecking // Energy. 2015. V. 81. P. 103–110.

21. Yus D.C., Le Quang M., Mohd Shariq K., Kee-Kahb K., Alireza B., Moonyong L. Optimal design of advanced distillation configuration for enhanced energy efficiency of waste solvent recovery process in semiconductor industry // Energy Conversion and Management. 2015. V. 102. P. 92–103.

22. Хоменков А.С., Ильина С.И. Энергосбережение в процессах ректификации с применением тепловых насосов // Успехи в химии и хим. технол. 2017. Т. 31. № 5 (186). С. 17–19.

23. Разумовский Г.Н., Селиваненко И.Л. Применение компрессионного теплового насоса для рекуперации энергии в процессе ректификации воды под вакуумом // Хим. пром. сегодня. 2017. № 2. С. 17–26.

24. Жильцов В.С. Разделение эвтектикообразующих смесей сочетанием дистилляции и фракционной кристаллизации с использованием тепловых насосов: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2017. 200 с.

25. Гузев О.Ю., Гончарова С.В. Моделирование кинетики многостадийной сушки биоматериала в сушилке псевдоожиженного слоя с тепловым насосом // Успехи в химии и хим. технол. 2006. № 1. С. 78–82.

26. Hawlader M.N.A., Perera C.O., Tian M. Properties of modified atmosphere heat pump dried foods // J. Food Eng. 2006. V. 74. № 3. P. 392–401.

27. Захаров М.К. Об эффективности применения тепловых насосов в процессах сушки влажных материалов // Хим. пром. 2002. № 9. С. 43–47.

28. Носов Г.А., Кесоян Г.А., Мясоеденков В.М.,

15. Lyskova M.V., Kuznetsova I.K., Dmitriev E.A. Techno-economic analysis of the evaporation with a heat pump // Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii (Advances in Chemistry and Chemical Technology). 2006. № 2. P. 77–80. (in Russ.).

16. Zakharov M.K., Nosov G.A., Myasoedov V.N. The use of heat pumps in chemical technology processes // Uchenye zapiski MITHT (Scientific Notes of MITHT). 2002. V. 6. P. 54–63. (in Russ.).

17. Lebedev Yu.N., Aleksandrov I.A., Zaitseva T.M. Distillation of a mixture of close components with the use of heat pumps // Khimiya i tekhnologiya topliva i masel (Chemistry and Technology of Fuels and Oils). 2010 № 4. P. 10–13. (in Russ.).

18. Ghazal K., Majid A., Heidari S. H., Reza S. G. Distillation column controllability analysis through heat pump integration // Chem. Eng. & Process. 2015. V. 97. P. 23–37.

19. Yuliang L., Jian Z., Lumin L., Lanyi S., Cheng Z. Heat pump assisted reactive and azeotropic distillations in dividing wall columns // Chem. Eng. & Process. 2015. V. 95. P. 289–301.

20. Van Duc L.N., Moonyong L. A hybrid technology combining heat pump and thermally coupled distillation sequence for retrofit and debottlenecking // Energy. 2015. V. 81. P. 103–110.

21. Yus D.C., Le Quang M., Mohd Shariq K., Kee-Kahb K., Alireza B., Moonyong L. Optimal design of advanced distillation configuration for enhanced energy efficiency of waste solvent recovery process in semiconductor industry // Energy Conversion and Management. 2015. V. 102. P. 92–103.

22. Khomenkov A.S., Ilyin S.I. Energy saving in the processes of rectification with the use of heat pumps // Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii (Advances in Chemistry and Chemical Technology). 2017. V. 31. № 5 (186). P. 17–19. (in Russ.).

23. Razumovsky G.N., Selivanenko I.L. The use of a compression heat pump for energy recovery in the process of distillation of water under vacuum // Khimicheskaya promyshlennost' segodnya (Chemical Industry Today). 2017 № 2. P. 17–26. (in Russ.).

24. Zhil'tsov V.S. Separation of eutectic mixtures by a combination of single distillation and fractional crystallization processes using heat pumps: diss. ... Ph.D. (Eng.). Moscow, 2017. 200 p. (in Russ.).

25. Guzev O.Yu., Goncharov S.V. Modeling of the kinetics of multistage drying of biological material in the dryer fluidized bed with a heat pump // Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii (Advances in Chemistry and Chemical Technology). 2006. № 1. P. 78–82. (in Russ.).

26. Hawlader M.N.A., Perera C.O., Tian M. Properties of modified atmosphere heat pump dried foods // J. Food Eng. 2006. V. 74. № 3. P. 392–401.

27. Zakharov M.K. About the effectiveness of

Наби Лай Бангура. Выпарная кристаллизация с использованием теплового насоса // Хим. технология. 2002. № 5. С. 32-35.

29. Носов Г.А., Мясоеденков В.М., Кхафи Али, Наби Лай Бангура. Адиабатная кристаллизация с использованием теплового насоса // Хим. технология. 2004. № 3. С. 35-40.

30. Al-Harashsheh Adnan M. Theoretical analyses of energy saving in a direct contact evaporative crystallization through the installation of heat pump // Desalination. 2010. V. 251. № 1-3. P. 47-52.

31. Al-Harashsheh Adnan M. A heat pump in a countercurrent crystallization process // Appl. Therm. Eng. 2005. V. 25. P. 545-555.

32. Al-Harashsheh Adnan M. Theoretical analyses of energy saving in indirect contact evaporative crystallization by using combined cycle of vapor recompression heat pump and throttling valve // Jordan J. Mechan. & Ind. Eng. 2010. V. 4. № 3. P. 358-363.

33. Мясоеденков В.М., Носов Г.А., Хайбулина Е.М. Уваров М.Е. Противоточная кристаллизация с тепловым насосом // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 6. С. 75-83.

34. Носов Г.А., Уваров М.Е., Мясоеденков В.М. Перекристаллизация веществ из растворов с применением теплового насоса // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 1. С. 64-68.

35. Мясоеденков В.М., Хайбулина Е.М. Эффективность использования теплового насоса в установке противоточной кристаллизации с питанием в центр // Успехи в химии и хим. технол. 2010. Т. 24. № 11. С. 106-110.

36. Мясоеденков В.М., Носов Г.А., Разина М.Н. Фракционное плавление с использованием теплового насоса // Вестник МИТХТ. 2007. Т. 2. № 1. С. 18-25.

37. Хайбулина Е.М. Разделение смесей методами фракционного плавления и противоточной фракционной кристаллизации с использованием тепловых насосов: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2013. 207 с.

38. Clasen H. Optimale Kombination von Kristallisation und Rektifikation zur Trennung nicht – isomerisierbarer Isomerenmischungen // Chemie Ing. Techn. 1967. B. 39. Heft 22. S. 1279-1285.

39. Гельперин Н.И., Носов Г.А. Разделение смесей путем сочетания некоторых массообменных процессов // Хим. пром. 1979. №11. С. 677-681.

40. Горштейн Г.И. Циклы многократной кристаллизации // Труды ИРЕА. 1951. Вып. 20. С. 96-109.

41. Носов Г.А., Сорокина В.И., Терехова Ю.О. Двухкорпусная выпарная кристаллизация с использованием тепловых насосов // Хим. технология. 2013. № 9. С. 570-575.

42. Бельская В.И. Разработка энергосберегаю-

heat pumps in drying processes of wet materials // Khimicheskaya tekhnologiya (Chemical Industry). 2002. № 9. P. 43-47. (in Russ.).

28. Nosov G.A., Kesoyan G.A., Myasoedenkov V.M., Nabi Lai Bangura. Evaporation-crystallization with the use of heat pump // Khimicheskaya tekhnologiya (Chemical Technology). 2002. № 5. P. 32-35. (in Russ.).

29. Nosov G.A., Myasoedenkov V.M., Khafi Ali, Nabi Lai Bangura. Adiabatic crystallization using heat pump // Khimicheskaya tekhnologiya (Chemical Technology). 2004. № 3. P. 35-40. (in Russ.).

30. Al-Harashsheh Adnan M. Theoretical analyses of energy saving in a direct contact evaporative crystallization through the installation of heat pump // Desalination. 2010. V. 251. № 1-3. P. 47-52.

31. Al-Harashsheh Adnan M. A heat pump in a countercurrent crystallization process // Appl. Therm. Eng. 2005. V. 25. P. 545-555.

32. Al-Harashsheh Adnan M. Theoretical analyses of energy saving in indirect contact evaporative crystallization by using combined cycle of vapor recompression heat pump and throttling valve // Jordan J. Mechan. & Ind. Eng. 2010. V. 4. № 3. P. 358-363.

33. Myasoedenkov V.M., Nosov G.A., Khaybulina E.M., Uvarov M.E. Countercurrent crystallization with heat pump // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2007. V. 2. № 6. P. 75-83. (in Russ.).

34. Nosov G.A., Uvarov M.E., Myasoedenkov V.M. Recrystallization of substances from solutions by the use of a heat pump // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2009. V. 4. № 1. P. 64-68. (in Russ.).

35. Myasoedenkov V.M., Khaybulina E.M. Efficiency of the heat pump in the installation of countercurrent crystallization with food in the center // Uspekhi v himii i himicheskoy tekhnologii (Advances in Chemistry and Chemical Technology). 2010. V. 24. № 11. P. 106-110. (in Russ.).

36. Myasoedenkov V.M., Nosov G.A., Razina M.N. Fractional melting using the heat pump // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2007. V. 2. № 1. P. 18-25. (in Russ.).

37. Khaybulina E.M. Separation of mixtures by fractional melting and countercurrent fractional crystallization with the use of heat pumps: diss. ... Ph.D. (Eng.). Moscow, 2013. 207 p. (in Russ.).

38. Clasen H. Optimale Kombination von Kristallisation und Rektifikation zur Trennung nicht – isomerisierbarer Isomerenmischungen // Chemie Ing. Techn. 1967. B. 39. Heft 22. S. 1279-1285.

39. Gel'perin N.I., Nosov G.A. Separation of mixtures by combining some mass-exchange processes // Khimicheskaya promyshlennost' (Chemical Industry). 1979. № 11. P. 677-681. (in Russ.).

40. Gorshtein G.I. Repeated cycles of crystallization // Trudy IREA (Proceedings of IREA).

щих вариантов выпарной кристаллизации: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2013. 162 с.

43. Уваров М.Е. Перекристаллизация веществ из растворов с использованием тепловых насосов: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2013. 171 с.

44. Носов Г.А., Уваров М.Е. Двухстадийная перекристаллизация с регенерацией растворителя // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12. № 1. С. 50–56.

45. Носов Г.А., Бельская В.И., Жильцов В.С. Разделение смесей путем сочетания процессов кристаллизации и непрерывной дистилляции с использованием тепловых насосов // Вестник МИТХТ. 2014. Т. 9. № 3. С. 31–35.

46. Карасев В.В. Разделение бинарных смесей методом сочетания процессов кристаллизации и ректификации: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1977. 200 с.

47. Баншац Р.Ш. Разделение бинарных неидеальных смесей путем сочетания процессов ректификации и фракционной кристаллизации: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1985. 192 с.

48. Носов Г.А., Михайлов М.В., Абсаттаров А.И. Разделение смесей путем сочетания процессов ректификации и фракционной кристаллизации // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12. № 3. С. 44–51.

49. Горелик А.Г. Десублимация в химической промышленности. М.: Химия, 1986. 272 с.

50. Рамм В.М. Абсорбция газов. М.: Химия, 1976. 656 с.

1951. V. 20. P. 96–109. (in Russ.).

41. Nosov G.A., Sorokin V.I., Terekhova Yu.O. Two section evaporation-crystallization with the use of heat pumps // Khimicheskaya tekhnologiya (Chemical Technology). 2013. № 9. P. 570–575. (in Russ.).

42. Bel'skaya V.I. Development of energy saving options evaporation-crystallization: diss. ... Ph.D. (Eng.). Moscow, 2013. 162 p. (in Russ.).

43. Uvarov M. E. Recrystallization of substances from solutions with the use of heat pumps: diss. ... Ph.D. (Eng.). Moscow, 2013. 171 p. (in Russ.).

44. Nosov G.A., Uvarov M.E. Two stage recrystallizations with solvent recovery // Tonkiye khimicheskiye tekhnologii (Fine Chemical Technologies). 2017. V. 12. № 1. P. 50–56. (in Russ.).

45. Nosov G.A., Bel'skaya V.I., Zhil'tsov V.S. Separation of mixtures by combination of crystallization and continuous distillation with the use of heat pumps // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2014. V. 9. № 3. P. 31–35. (in Russ.).

46. Karasev V.V. Separation of binary mixtures by a combination of crystallization and distillation: diss. ... Ph.D. (Eng.). Moscow, 1977. 200 p. (in Russ.).

47. Banshats R.Sh. Separation of nonideal binary mixtures by combining rectification processes and fractional crystallization: diss. ... Ph.D. (Eng.). Moscow, 1985. 192 p. (in Russ.).

48. Nosov G.A., Mikhailov M.V., Absattarov A.I. Separation of mixtures by combining rectification and fractional crystallization processes // Tonkiye khimicheskiye tekhnologii (Fine Chemical Technologies). 2017. V. 12. № 3. P. 44–51. (in Russ.).

49. Gorelik A.G. Desublimation in the chemical industry. Moscow: Khimiya Publ., 1986. 272 p. (in Russ.).

50. Ramm V.M. Absorption of gases. Moscow: Khimiya Publ., 1976. 656 p. (in Russ.).

Об авторах:

Носов Геннадий Алексеевич, доктор технических наук, профессор кафедры процессов и аппаратов химической технологии имени Н.И. Гельперина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (Россия, 119571, Москва, пр-т Вернадского, д. 86)

Михайлов Михаил Владимирович, аспирант кафедры процессов и аппаратов химической технологии имени Н.И. Гельперина Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (Россия, 119571, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Gennady A. Nosov, Dr.Sc. (Engineering), Professor of the N.I. Gel'perin Chair of Processes and Apparatus of Chemical Technologies, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

Mikhail V. Mikhailov, Post-Graduate Student of the N.I. Gel'perin Chair of Processes and Apparatus of Chemical Technologies, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow, 119571, Russia).

АНАЛИЗ СТЕХИОМЕТРИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ, ОГРАНИЧИВАЮЩИХ СТАЦИОНАРНЫЕ СОСТОЯНИЯ РЕАКЦИОННО-РЕКТИФИКАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

М.А. Яхьяев^{1,®}, Ю.А. Писаренко¹, С. Серна-Лоанза², К.А. Кардона²

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

²Национальный университет Колумбии (Институт биотехнологии и агропромышленности), Манизалес-Кальдас, Колумбия

[®]Автор для переписки, e-mail: yakhyaev2008@mail.ru

Разработка и совершенствование промышленных технологий, основанных на использовании принципа совмещения реакционных и массообменных процессов, является актуальной задачей. Связано это с их преимуществом по сравнению с традиционным последовательным способом осуществления химического превращения и разделения образовавшейся реакционной смеси. В реакционно-ректификационных процессах благодаря непрерывному отводу из реакционной зоны образовавшихся продуктов повышаются конверсия процесса, скорость реакции и селективность. Помимо этого, капитальные и энергетические затраты в таких процессах значительно снижены из-за сокращения или даже полного отсутствия в них внешних рециклов. Современным методом разработки реакционно-ректификационных процессов является анализ статистики, позволяющий выделить предельные стационарные состояния, соответствующие максимальному выходу целевого продукта. Существенным недостатком, ограничивающим возможность использования данного метода для решения практических задач, является рассмотрение в его рамках единственной химической реакции. В то же самое время, при переходе к реальным процессам это ограничение, как правило, нарушается. В статье предложен ряд оригинальных подходов, оформленных в виде алгоритма, которые позволяют распространить анализ статистики на реакционно-ректификационные процессы с неограниченным числом компонентов, образующих реакционную смесь, и неограниченным множеством протекающих между ними химических реакций. На базе данного алгоритма в среде SciLab разработана программа ChIM, позволяющая выделять множества предельных стационарных состояний совмещенного процесса, характеризующихся максимальными величинами конверсии реагентов, селективностью и выходом целевого продукта. Порядок использования программы ChIM проиллюстрирован на примере промышленного процесса получения окиси мезитила из ацетона. Расчетные исследования, проведенные с помощью программного комплекса Aspen Plus, доказали возможность практической реализации предсказанного ChIM предельного стационарного состояния, обеспечивающего максимальный выход окиси мезитила.

Ключевые слова: реакционно-ректификационные процессы, анализ статистики, окись мезитила, балансный многогранник, многообразие химического взаимодействия, алгоритм построения реакционного многогранника.

ANALYSIS OF STOICHIOMETRIC REGULARITIES LIMITING STATIONARY STATES OF REACTION-RECTIFICATION PROCESSES

M.A. Yakhyaev^{1,@}, Yu.A. Pisarenko¹, S. Serna-Loaiza², C.A. Cardona²¹Moscow Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia²Institute of Biotechnology and Agroindustry, National University of Colombia, Manizales headquarters, Manizales-Caldas, Columbia

@ Corresponding author e-mail: yakhyaev2008@mail.ru

Development and improvement of industrial technologies based on the principle of combining reaction and mass exchange processes is an urgent task. This is due to their advantage over the traditional sequential way of performing the chemical transformation and separation of the resulting reaction mixture. In reaction-rectification processes, the conversion of the process, the rate of reaction and selectivity may be increased due to continuous withdrawal of the formed products from the reaction zone. In addition, capital and energy costs in such processes are significantly reduced due to the reduction or even complete absence of external recycling in them. The modern method of developing reaction-rectifying processes is the analysis of statics, which allows isolating the limiting stationary states corresponding to the maximum yield of the target product. An essential disadvantage limiting the possibility of using this method for solving practical problems is the consideration of a single chemical reaction in its framework. At the same time, when passing to real processes, as a rule, this restriction is violated. The article offers a number of original approaches designed in the form of an algorithm that allows the analysis of statics to be extended to reaction-rectification processes with an unlimited number of components forming the reaction mixture and an unlimited number of chemical reactions taking place between them. On the basis of this algorithm, a ChIM program was developed in the SciLab environment, which makes it possible to single out sets of limiting stationary states of a combined process characterized by maximum reagent conversion values, selectivity and yield of the target product. The procedure for using the ChIM program is illustrated by the example of the industrial process for obtaining mesityl oxide from acetone. Calculations conducted using the software package Aspen Plus proved the possibility of practical implementation of limiting stationary state providing the maximum yield of mesityl oxide, which was predicted by using of ChIM.

Keywords: reaction-rectification processes, statics analysis, mesityl oxide, balanced polyhedron, manifold of chemical interaction, algorithm for constructing a reaction polyhedron.

Введение

Стремление к созданию наиболее экономически выгодных и экологически безопасных технологий привело к внедрению в современную химическую промышленность совмещенных процессов. В то время как традиционный способ организации химико-технологических процессов предусматривает раздельное проведение химического превращения и последующее выделение образовавшихся продуктов из реакционной смеси, в совмещенном процессе реакционную зону размещают внутри разделительного аппарата. Таким образом, химическое превращение и разделение в этом случае происходит одновременно и совместно. Благодаря размещению реакционной зоны в разделительном аппарате возможно создание благоприятных условий для протекания целевой химической реакции и подавления побочных, что позволяет увеличить селективность и степень конверсии реагентов, в ряде случаев доводя

их практически до 100% [1–3]. В современной промышленности внедрен целый ряд совмещенных процессов. В качестве примеров можно привести процессы получения сложных эфиров уксусной кислоты и кислот жирного ряда, простых эфиров, используемых в качестве высокооктановых добавок к моторным топливам, процессы обессеривания нефтяных фракций и др. [2, 4].

Для процессов химического превращения характерны определенные типы статических ограничений. Ограничения первого типа определяют предельные значения выхода целевого продукта в простой проточной системе. И в простейшем случае при наличии единственной наблюдаемой химической реакции сводятся к условию, в соответствии с которым выход целевого продукта не может превышать химически равновесную величину, определяемую условиями проведения процесса. Данные ограничения можно преодолеть с помощью избирательного обмена веществом между реакционной зоной и окружающей средой в совмещенных

процессах или с применением реакционно-рециркуляционных процессов. В таком случае выход целевых продуктов может быть существенно увеличен. Второй тип ограничений определен стехиометрией химических превращений. В соответствии со стехиометрией, в случае стационарного режима состав исходного сырья и продуктового потока расположены на одном и том же многообразии химического взаимодействия. Для преодоления ограничений, связанных с текущей стехиометрией, необходимо либо изменить состав исходного сырья, либо увеличить количество реакций, протекающих в системе [5]. Оба описанных выше приема активно применяют при создании новых технологий, основанных на использовании совмещенных реакционно-ректификационных процессов.

Научной основой исследования и разработки совмещенных процессов является анализ их статики [1], который используют для выделения соответствующих им предельных стационарных состояний. Последним соответствует максимальный выход продуктов при заданном составе исходного сырья. Множество составов брутто-продуктового потока (составов псевдоисходных смесей), соответствующих стационарным состояниям, представляет собой часть линейного многообразия – стехиометрической плоскости, – расположенного в положительном ортанте концентрационного пространства [5]. В традиционном анализе статики рассматривают единственную химическую реакцию, поэтому построение многообразия химического взаимодействия не вызывает затруднений. Проблема возникает при увеличении числа протекающих в процессе химических реакций. Существуют графические методы построений многообразий для процессов с двумя химическими реакциями. В случае систем с большим числом компонентов и химических реакций графический способ представления таких многообразий является неприемлемым, поэтому данную задачу приходится решать с использованием специализированного программного комплекса. В связи с этим построение и математическое моделирование многообразия химического взаимодействия является актуальной задачей. В данной статье рассмотрены способы выделения стационарных режимов, отвечающих максимальному выходу целевого продукта в реакционных системах с неограниченным числом компонентов и неограниченным числом химических взаимодействий, на примере реакционно-ректификационного процесса получения из ацетона окиси мезитила.

Балансный и реакционный многогранники

Химические превращения, происходящие в многокомпонентных системах, подчиняются ряду условий, соответствующих законам сохранения ве-

щества, которые выражаются балансовыми соотношениями. Можно рассмотреть балансовые соотношения для количества каждого из элементов, из которых построены взаимодействующие молекулы, или соотношения, записанные для количества каждого из фрагментов молекул, которыми в процессе химического взаимодействия последние обмениваются между собой. Подобного рода балансовые соотношения можно записать для закрытой системы или для стационарного состояния открытой системы, где количество отдельных элементов или фрагментов молекул также остается неизменным во времени. Рассмотрим арифметическое пространство R^c с введенной в нем системой координат, каждой его точке отвечает набор из c упорядоченных чисел $(N_1, N_2, \dots, N_n)$, в качестве которых выступают количества молей веществ, образующих реакционную смесь. Данное пространство принято называть пространством составов. Указанные выше балансовые соотношения определяют в нем так называемый балансный многогранник $D(b^0)$, свойства которого подробно рассмотрены в монографии [6]. Вид балансного многогранника не зависит от стехиометрии протекающих в системе реакций, а определяется исключительно строением молекул реактантов и составом исходного сырья. Основным свойством балансного многогранника является то, что в смеси любого принадлежащего ему состава, характеризуемого набором переменных $N_1, N_2, \dots, N_n$, содержится то же, что и в исходном сырье, количество атомов элементов или фрагментов молекул, которыми обмениваются между собой молекулы вступающих в реакцию веществ. Размерность балансного многогранника $\dim(D(b^0))$ равна разности между размерностью пространства составов и рангом атомной матрицы $\|u_i^j\|$:

$$\dim(D(b^0)) = n - \text{rank}(\|u_i^j\|). \quad (1)$$

Таким образом, если состав сырья задан, то балансный многогранник определяет полное множество возможных составов брутто-продуктового потока, отводимого из химико-технологической системы (ХТС), вне зависимости от стехиометрии протекающих в системе реакций.

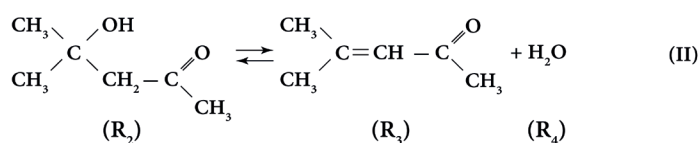
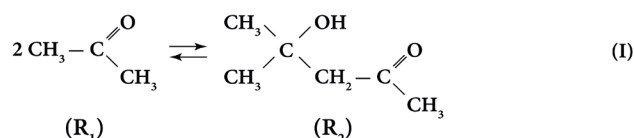
На примере процесса получения окиси мезитила из ацетона рассмотрим взаимоотношение понятий балансный многогранник и многообразие химического взаимодействия (МХВ), или реакционный многогранник, введенном в работе [5].

Окись мезитила относится к числу растворителей, получаемых из ацетона и имеющих средние температуры кипения. Это определяет возможность ее использования в качестве растворителя лаков и красок при приготовлении покрытий, а

также целого ряда смол – нитроцеллюлозы, винилхлоридных и винилацетатных сополимеров. Применяют окись мезитила также в качестве экстрагента элементов ряда актиноидов. Кроме того, окись мезитила – ценный промежуточный продукт, используемый для получения ряда важнейших продуктов основного органического синтеза, в частности, метилизобутилкетона и метилизобутилкарбинола.

Экспериментальная часть

В большей части патентов рассмотрен способ получения окиси мезитила из ацетона через промежуточную стадию образования диацетонового спирта с последующей его дегидратацией, осуществляемой в жидкой фазе [7–9]. Основные реакции, приводящие к образованию окиси мезитила:



Из уравнений, приведенных выше, видно, что элементами, из которых состоят молекулы реагирующих веществ, являются углерод, кислород и водород. В закрытых системах или в открытых системах с установившемся в них стационарным состоянием количество каждого из перечисленных выше элементов остается неизменным. Вследствие этого, балансовые соотношения для каждого из них имеют вид:

$$\text{Углерод: } 3N_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} + 6N_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2} + 6N_{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}} = \text{const}_1, \quad (2a)$$

$$\text{Кислород: } N_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} + 2N_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2} + N_{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}} + N_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}_2, \quad (2b)$$

$$\text{Водород: } 6N_{\text{C}_3\text{H}_6\text{O}} + 12N_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2} + 10N_{\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}} + 2N_{\text{H}_2\text{O}} = \text{const}_3, \quad (2c)$$

Для системы уравнений (2) запишем атомную матрицу U :

$$U = \begin{pmatrix} 3 & 6 & 6 & 0 \\ 1 & 2 & 1 & 1 \\ 6 & 12 & 10 & 2 \end{pmatrix}. \quad (3)$$

Ранг атомной матрицы U равен двум, следовательно, уравнения (2) являются линейно зависимыми и одно из них, скажем, уравнение (2a), можно исключить из дальнейшего рассмотрения. При этом каждое из оставшихся уравнений – (2b) и (2c) – задает в четырехмерном пространстве составов с системой координат, вдоль осей которой отложены количества веществ, образующих реакционную смесь, трехмерную плоскость общего вида. Обозначим данные плоскости Q_1 и Q_2 . Размерность пересечения указанных плоскостей следует из соотношения (4):

$$\dim(Q_1 \cup Q_2) = \dim(Q_1) + \dim(Q_2) - \dim(Q_1 \cap Q_2). \quad (4)$$

Поскольку Q_1 и Q_2 – плоскости общего положения, то $\dim(Q_1 \cup Q_2) = 4$, и учитывая, что $\dim(Q_1) = \dim(Q_2) = 3$, имеем: $\dim(Q_1 \cap Q_2) = 2$. Таким образом, система уравнений (2) задает в пространстве составов двумерную плоскость, часть которой, расположенная в положительном ортанте системы координат, представляет собой балансный многогранник.

При разработке химико-технологических процессов для выражения состава материальных потоков вместо количеств каждого из присутствующих в них веществ гораздо удобнее использовать концентрации последних, выраженные в массовых или мольных долях. Таким образом, набор переменных $N_1, N_2, \dots, N_n$ заменяют набором $x_1, x_2, \dots, x_n$. В этом случае переход от одного способа выражения состава к другому соответствует переходу от пространства составов R^n , точки которого определены упорядоченным набором переменных $\{N_1, N_2, \dots, N_n\}$, к концентрационному пространству, точки в котором заданы упорядоченным набором $\{x_1, x_2, \dots, x_n\}$. Отметим, что концентрационное пространство имеет размерность на единицу меньше, чем пространство составов, поскольку концентрации, выраженные в массовых или мольных долях, в сумме дают единицу:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1. \quad (5)$$

Для рассматриваемой реакционной смеси, включающей четыре реактанта R_1, R_2, R_3, R_4 , взаимосвязь между четырехмерным пространством составов и отвечающим ему трехмерным концентрационным пространством показана на рис. 1. Условие (5) определяет в пространстве составов трехмерную плоскость, часть которой, заключенная в положительный ортант координатного пространства, представляет собой концентрационный симплекс, в данном случае, – тетраэдр K^3 .

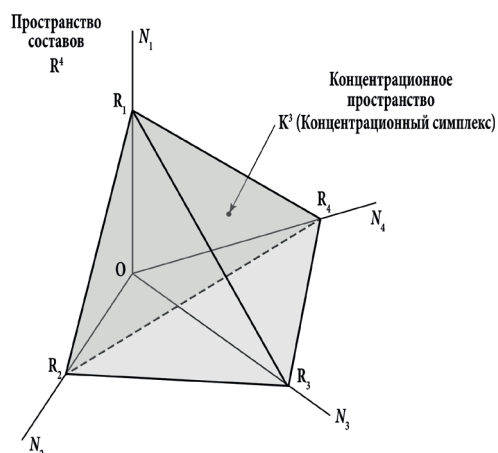


Рис. 1. Расположение концентрационного симплекса $R_1R_2R_3R_4$ (K^3) в пространстве составов R^4 реакционной смеси процесса получения окиси мезитила.

Расположение балансного многогранника, определяемого, системой уравнений (2), в концентрационном симплексе в зависимости от состава исходного сырья x^F показано на рис. 2. В данном случае, как это следует из рис. 2, балансные многогранники представляют собой плоские треугольники.

Взаимное расположение балансных и реакционных многогранников (многообразий химического взаимодействия [5]) для химических реакций (I) и (II) показано на рис. 3а,б. Балансному многограннику, изображенному на этом рисунке, соответствуют составы исходного сырья, в которых концентрации компонентов R_3 (окси мезитила) и R_4 (воды) одинаковы. Как следует из рис. 3а,б, реакционные многогранники

(МХВ) для каждой из рассматриваемых реакций в отдельности представляют собою отрезки прямых – стехиометрических линий, проходящих через точки, обозначающие составы исходного сырья. Поскольку обе реакции протекают с изменением общего количества молей, стехиометрические линии пересекаются в точках, расположенных за пределами концентрационного симплекса, – в полюсах S_1 и S_2 соответственно.

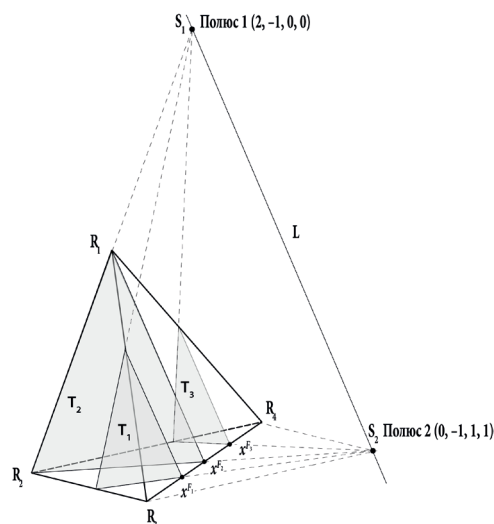


Рис. 2. Расположение балансных многогранников в концентрационном симплексе K^3 в зависимости от состава исходного сырья: T_1, T_2, T_3 – балансные многогранники; $x^{F_1}, x^{F_2}, x^{F_3}$ – составы исходного сырья; S_1, S_2 – полюса химических реакций (в скобках указаны координаты полюсов); L – инвариант исходного состава – линия, вдоль которой пересекаются стехиометрические плоскости [5]; концентрации выражены в мольных долях.

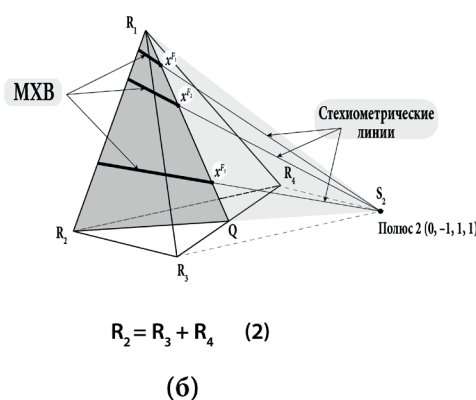
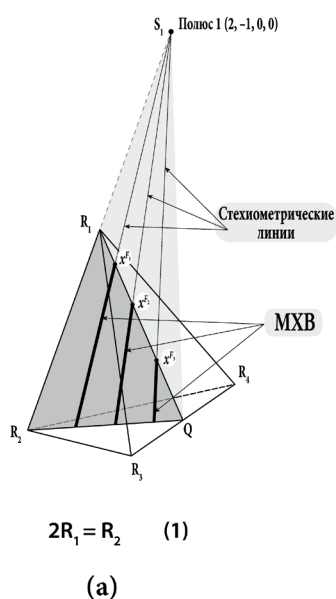


Рис. 3. Взаимное расположение балансного многогранника и реакционных многогранников, соответствующих различным составам исходного сырья $x^{F_1}, x^{F_2}, x^{F_3}$; S_1, S_2 – полюса химических реакций (в скобках указаны координаты полюсов); МХВ – реакционные многогранники (в данном случае это реакционные отрезки); R_1R_2Q – балансный многогранник. В представленных на рисунке составах исходного сырья концентрации окиси мезитила (R_3) и воды (R_4), выраженные в мольных долях, одинаковы.

И, как было отмечено ранее, реакционные многогранники полностью расположены в балансном многограннике R_1R_2Q , поскольку при протекании каждой из химических реакций количество элементов, из которых построены молекулы взаимодействующих веществ, остается неизменным.

Если же реакции (I) и (II) протекают одновременно, то размерность реакционного многогранника, определяемая числом линейно-независимых реакций, становится равной двум, при этом он совпадает с балансным многогранником.

Следует отметить, что балансный многогранник представляет наиболее общие фундаментальные закономерности реакционной системы, не зависящие от конкретной стехиометрии; в отличие от этого реакционный многогранник ограничивает указанные закономерности, исходя из конкретной стехиометрии, присущей рассматриваемой системе реакций.

Балансный многогранник – прекрасный инструмент для поиска наиболее общих свойств реакционных систем, не ограниченных конкретной стехиометрией. В то же время, реакционный многогранник позволяет наиболее полно учесть свойства рассматриваемой реакционной системы, в частности, с учетом стехиометрических ограничений, определить возможные составы отводимого из нее брутто-продуктового потока. Поэтому данное понятие является особенно ценным для инженеров-разработчиков конкретных химико-технологических процессов.

Алгоритм построения реакционного многогранника

Ниже на рис. 4 приведен алгоритм построения реакционного многогранника, представленный в виде блок-схемы.

Приведенный алгоритм реализован в виде компьютерной программы ChIM в среде SciLab, которая использована для анализа стехиометрических закономерностей ряда промышленных процессов.

Результаты и их обсуждение

Процесс получения окиси мезитила из ацетона

Получение окиси мезитила из ацетона через промежуточную реакцию образования диацетонового спирта с последующей его дегидратацией можно осуществлять в реакционно-ректификационном аппарате, разместив в верхней части колонны анионит. В присутствии последнего протекает реакция конденсации ацетона с образованием диацетонового спирта, который вследствие высокой температуры кипения концентрируется в нижней части колонны. В дальнейшем, разместив в нижней ее части катионообменный катализатор, создаем условия для осуществления реакции разложения диацетонового спирта на окись



Рис. 4. Алгоритм работы программы ChIM для построения реакционного многогранника.

мезитила и воду. Продуктовый поток, содержащий окись мезитила и воду, отбираем в паровой фазе из средней части реакционно-ректификационного аппарата. Для выделения предельных стационарных режимов проведения данного процесса воспользуемся программным продуктом ChIM. Отметим, что данный пример является относительно простым и позволяет визуальнее наиболее наглядно проиллю-

стрировать результаты, полученные с помощью программы. При переходе к более сложным реакционным системам возможность графически наглядного представления результатов ее работы значительно сокращается. Выделим предельные стационарные режимы (стационарные состояния реакционно-ректификационного процесса) для трех различных составов исходного сырья: F_1 (чистый ацетон), F_2 (бинарная смесь ацетон–окись мезитила) и F_3 (бинарная смесь ацетон–вода). Результаты расчета для указанных составов исходного сырья приведены в таблице, а их графическая интерпретация показана на рис. 5.

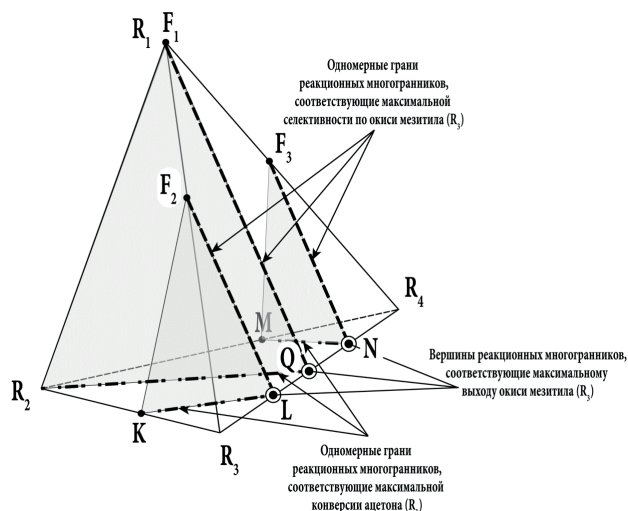


Рис. 5. Грани реакционных многогранников, отвечающие предельным стационарным режимам: F_1R_2Q , F_2KL , F_3MN – реакционные многогранники, соответствующие исходным смесям F_1 , F_2 и F_3 .

Из таблицы следует, что максимальной конверсии исходного реагента (ацетона) соответствуют вершины R_2 , Q , K , L , M , N реакционных многогранников, расположенные на нижней треугольной грани тетраэдра, а также одномерные грани (ребра), соединяющие эти вершины. В данном случае в качестве побочного продукта выступает диацетоновый спирт. Поэтому предельными стационарными состояниями, с точки зрения селективности по окиси мезитила, будут те из них, в которых концентрация диацетонового спирта минимальна. Данному условию соответствуют вершины F_1 , F_2 , F_3 , Q , L , N , а также одномерные грани (ребра) реакционных многогранников, соединяющих указанные вершины. И, наконец, максимальному выходу целевого продукта, то есть, предельным стационарным состояниям по отношению к выходу целевого продукта, соответствуют вершины Q , L , N . Как следует из рис. 5, данные стационарные состояния (вершины) являются пересечениями множества предельных стационарных состояний, характеризующихся максимальной конверсией, и множества предельных стационарных состояний, которым

Координаты вершин реакционных многогранников

Составы, соответствующие вершинам реакционного многогранника, мол. доли			
Исходная смесь F_1 : $x_{Ac}^{F_1} = 1$; $x_{DAS}^{F_1} = 0$; $x_{OM}^{F_1} = 0$; $x_B^{F_1} = 0$			
Вершины	Q	R_2	$F_1 \equiv R_1$
Ацетон (Ац)	0.0	0.0	1.0
Диацетоновый спирт (ДАС)	0.0	1.0	0.0
Окись мезитила (ОМ)	0.5	0.0	0.0
Вода (В)	0.5	0.0	0.0
Исходная смесь F_2 : $x_{Ac}^{F_2} = 0.5$; $x_{DAS}^{F_2} = 0$; $x_{OM}^{F_2} = 0.5$; $x_B^{F_2} = 0$			
Вершины	L	K	F_2
Ацетон (Ац)	0	0	0.5
Диацетоновый спирт (ДАС)	0	0.3333	0
Окись мезитила (ОМ)	0.75	0.6667	0.5
Вода (В)	0.25	0	0
Исходная смесь F_3 : $x_{Ac}^{F_3} = 0.5$; $x_{DAS}^{F_3} = 0$; $x_{OM}^{F_3} = 0$; $x_B^{F_3} = 0.5$			
Вершины	N	M	F_3
Ацетон (Ац)	0	0	0.5
Диацетоновый спирт (ДАС)	0	0.3333	0
Окись мезитила (ОМ)	0.25	0	0
Вода (В)	0.75	0.6667	0.5

отвечает максимальная селективность. Именно эти стационарные состояния реакционно-ректификационного процесса представляют наибольший интерес с точки зрения их практической реализации.

Заключение

С помощью созданного программного продукта ChIM выделено предельное стационарное состояние реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила, характеризующиеся практически 100%-ным выходом окиси мезитила. Посредством вычислительного эксперимента показана возможность практической реализации предсказанного стационарного состояния. Отметим, что созданный программный продукт ChIM позволяет выделять предельные стационарные состояния процесса в случае реакционных систем, как с произвольным числом составляющих их компонентов, так и с произвольным количеством протекающих между ними химических реакций, что дает возможность распространить анализ статики на совмещенные процессы с множественными химическими взаимодействиями.

Работа выполнена в рамках проекта РНФ № 16-19-10632.

Список литературы:

References:

1. Серафимов Л.А., Тимофеев В.С., Писаренко Ю.А., Солохин А.В. Технология основного органического синтеза. Совмещенные процессы. М.: Химия, 1993. 416 с.
2. Harmsen J. Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification. A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation // Chem. Eng. & Proc. 2007. V. 7. № 46. P. 774–780.
3. Sundmacher K., Kienle A. Reactive Distillation. Status and Future Directions. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. 287 p.
4. Rameshwar H.S., Nitin V.B., Yogesh M.S., Sanjay M.M. Industrial applications of reactive distillation: Recent trends // Int. J. Chem. Reactor Eng. 2004. V. 52. № 2. P. 1–52.
5. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А. К статике систем с химическими превращениями // Теор. основы хим. технол. 1991. Т. 25. № 5. 627–637.
6. Горбань А.Н. Обход равновесия. Новосибирск: Наука, 1984. 224 с.
7. Верховская З.Н., Клименко М.Я., Залеская Е.М., Бычкова И.Н. Синтез диацетонного спирта и окиси мезитила на ионообменных смолах // Хим. пром. 1967. № 7. С. 20–23.
8. Thotla S., Agarwal V., Mahajani S.M. Simultaneous production of diacetone alcohol and mesityl oxide from acetone using reactive distillation // Chem. Eng. Sci. 2007. V. 8. № 62. P. 5567–5574.
9. Huang C., Ng F.T.T., Rempel G.L. Application of catalytic distillation for the aldol condensation of acetone: The effect of the mass transfer and kinetic rates on the yield and selectivity // Chem. Eng. Sci. 2000. V. 13. № 55. P. 5919–5931.

1. Serafimov L.A., Timofeev V.S., Pisarenko Yu.A., Solokhin A.V. Technology of basic organic synthesis. Combined processes. Moscow: Khimiya Publ., 1993. 416 p. (in Russ.).
2. Harmsen J. Reactive distillation: The front-runner of industrial process intensification. A full review of commercial applications, research, scale-up, design and operation // Chem. Eng. & Proc. 2007. V. 7. № 46. P. 774–780.
3. Sundmacher K., Kienle A. Reactive Distillation. Status and Future Directions. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2002. 287 p.
4. Rameshwar H.S., Nitin V.B., Yogesh M.S., Sanjay M.M. Industrial applications of reactive distillation: Recent trends // Int. J. Chem. Reactor Eng. 2004. V. 52. № 2. P. 1–52.
5. Pisarenko Yu.A., Serafimov L.A. To the statics of systems with chemical transformations // Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Technology). 1991. V. 25. № 5. P. 627–637. (in Russ.).
6. Gorban' A.N. Bypassing the equilibrium. Novosibirsk: Nauka Publ., 1984. 224 p. (in Russ.).
7. Verkhovskaya Z.N., Klimenko M.Ya., Zalesskaya E.M., Bychkova I.N. Synthesis of diacetone alcohol and mesityl oxide on ion-exchange resins // Khimicheskaya promyshlennost' (Chemical Industry). 1967. № 7. P. 20–23. (in Russ.).
8. Thotla S., Agarwal V., Mahajani S.M. Simultaneous production of diacetone alcohol and mesityl oxide from acetone using reactive distillation // Chem. Eng. Sci. 2007. V. 8. № 62. P. 5567–5574.
9. Huang C., Ng F.T.T., Rempel G.L. Application of catalytic distillation for the aldol condensation of acetone: The effect of the mass transfer and kinetic rates on the yield and selectivity // Chem. Eng. Sci. 2000. V. 13. № 55. P. 5919–5931.

Об авторах:

Яхьяев Магомед Абдуллаевич, аспирант кафедры основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Писаренко Юрий Андрианович, доктор технических наук, профессор кафедры основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «Московский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86). E-mail: pisarenko_yu@mail.ru

Серна-Лоанза Себастьян, магистр кафедры химической инженерии Института биотехнологии и агропромышленности «Национальный университет Колумбии» (штаб-квартира Манисалес, Манисалес-Кальдас, Колумбия). E-mail: ssernal@unal.edu.co

Кардона Карлос Ариэль, доктор философии, профессор кафедры химической инженерии Института биотехнологии и агропромышленности «Национальный университет Колумбии» (штаб-квартира Манисалес, Манисалес-Кальдас, Колумбия). E-mail: ccardonaal@unal.edu.co

About the authors:

Magomed A. Yakhyayev, Post-Graduate Student, Chair of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: yakhyayev2008@mail.ru

Yuri A. Pisarenko, Dr.Sc. (Engineering) Professor of Chair of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, Moscow Technological University (86, Vernadskogo Pr., Moscow 119571, Russia). E-mail: pisarenko_yu@mail.ru

Sebastian Serna-Loaiza, Magister, Chair of Chemical Engineering, Institute of Biotechnology and Agroindustry, National University of Colombia (headquarters Manizales, Manizales-Caldas, Colombia). E-mail: ssernal@unal.edu.co

Carlos A. Cardona, Ph.D. (Engineering), Professor of Chair of Chemical Engineering, Institute of Biotechnology and Agroindustry, National University of Colombia (headquarters Manizales, Manizales-Caldas, Colombia). E-mail: ccardonaal@unal.edu.co

ПРОВОДИМОСТЬ НА ПЕРЕМЕННОМ ТОКЕ ТОНКИХ ПЛЕНОК ПОЛИХЛОРОПРЕНА, СФОРМИРОВАННЫХ В ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Н.Н. Комова

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

Исследованы температурные зависимости проводимости на постоянном и переменном токе (частота 1 кГц) тонких пленок полихлоропрена, сформированных из раствора четыреххлористого углерода на металлических электродах, имеющих различную полярность: аноде, катоде и при нулевом потенциале. Установлено, что в зависимости от метода формирования пленки исследованного полимера изменяется характер и вид температурной зависимости проводимости, что объясняется изменением механизма переноса заряда. Обнаружены температурные области максимальной проводимости. Показано, что реализация цикла нагрева с последующим охлаждением пленки в ограниченной области между электродами под действием переменного электрического поля приводит к увеличению удельной проводимости и смещению экстремальных значений в область более низких температур. В наибольшей степени этот эффект проявляется для пленок, сформированных на катоде. Процесс нагрева с последующим охлаждением носит гистерезисный характер и для удельной проводимости, и для тангенса угла диэлектрических потерь. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от удельной проводимости в достаточно широкой температурной области измерений имеет обратно пропорциональный характер. В процессе анализа температурных зависимостей исследован механизм проводимости для тонких пленок полихлоропрена на постоянном и переменном токе. Найденные энергии активации процесса изменения проводимости полимерной системы дают основание заключить, что при постоянном и переменном токе механизмы электрической проводимости имеют близкий характер. Возникновение экстремальных значений величин удельной проводимости можно связать со структурными перестройками в процессе нагревания, что подтверждают данные по температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь. Для объяснения проводимости на постоянном токе предложена модель дипольных ловушек.

Ключевые слова: *проводимость полимеров на переменном и постоянном токе, механизмы переноса заряда, электропроводимость в тонких пленках, полихлоропрен, полярные эластомеры.*

CONDUCTIVITY AT ALTERNATING CURRENT OF THIN FILMS OF POLYCHLOROPRENE FORMED IN ELECTRIC FIELD

N.N. Komova

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

The temperature dependences of conductivity at alternating current (a frequency of 1 kHz) were studied for thin polychloroprene films formed from a solution on metal electrodes having different polarities: anode, cathode and zero potential. It was found that the nature and form of the temperature dependence of the conductivity of the investigated polymer film depends on the method of sample formation. Temperature regions of maximum conductivity were detected. The realization of the heating cycle followed by the film cooling in a limited region between the electrodes under the action of an alternating electric field leads to an increase in the specific conductivity and a shift of the extreme values to the region of lower temperatures. This effect is manifested to the greatest extent for films formed at the cathode. The process of heating and subsequent cooling is of hysteresis nature both for permittivity and for the dielectric loss tangent. The dependence of dielectric loss tangent on permittivity in a rather wide temperature range is inversely proportional. During the analysis of temperature dependences the mechanism of conductivity was studied for polychloroprene thin films at direct and alternating current. The determined activation energies of the polymeric system conductivity change enable concluding that the mechanisms of electric conductivity at direct and alternating current are of similar nature. The extreme values of permittivity may be due to structural alterations in the process of heating. This is confirmed by the data on the temperature dependence of dielectric loss tangent. In order to explain conductivity at direct current a model of dipole traps is offered.

Keywords: conductivity of polymers at alternating and direct current, charge transfer mechanisms, electrical conductivity of thin films, polychloroprene, polar elastomers.

Введение

Полимерные пленки широко применяются в микро- и нанoeлектронике благодаря своим электрофизическим и механическим свойствам, а также достаточно простым методам нанесения на поверхности рабочих элементов. Функциональные особенности элементов приборных систем на основе полимерных пленок в значительной степени определяются процессами переноса и локализации носителей заряда в них.

Изучению процессов переноса носителей зарядов в полимерных диэлектрических пленках посвящен достаточно широкий круг работ [1–14]. Однако из-за неоднозначности этих процессов, обусловленных сложностью строения полимеров (наличием локальных неоднородностей, гетерогенностью реальных систем, представляющих собой аморфно-кристаллические материалы, наличием плохо определяемых границ раздела аморфной и кристаллической фаз), сложившихся представлений о механизмах, структуре энергетического спектра и возможных механизмах локализации зарядов в этих материалах до сих пор нет. Обладая сложной иерархией строения, большинство полимеров не поддаются точному описанию на уровне микроскопических параметров. В результате возникает необходимость в исследовании механизмов переноса зарядов в реальных средах в процессе изучения электрической активности. Понимание механизмов проводимости и изучение особенностей электротехнических свойств полимеров (в частности, эластомеров) позволит расширить рамки применения таких материалов в электротехнике и электронике.

Теоретическая часть

Полимерные материалы по электрическим свойствам принято относить к классу диэлектриков [1]. Различие между полупроводниками и диэлектриками является скорее количественным, чем качественным, поскольку в достаточно широком интервале температур возрастание удельной проводимости происходит экспоненциально по закону:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_A / kT), \quad (1)$$

где k – постоянная Больцмана;

E_A – энергия активации электронов в полупроводниках;

σ_0 – коэффициент пропорциональности (константа или функция, слабо зависящая от температуры);

T – температура, К.

Точнее было бы говорить о полупроводниковом состоянии неметаллических веществ, не выделяя полупроводники в особый класс, а к истинным диэлектрикам относить лишь такие, у которых в силу больших значений E_A и малых σ_0 электропроводность могла бы принимать заметные значения только при температурах, при которых они полностью испаряются [2].

Органические полупроводники, частью которых являются полимерные системы, представляют собой твердые органические вещества, которые имеют (или приобретают под влиянием внешних воздействий) электронную или дырочную проводимости [15, 16]. В основном, органические полупроводниками представлены веществами, в молекулах которых имеется система сопряженных связей. Носители заряда

в органических полупроводниках образуются в результате возбуждения π -электронов, делокализованных по системе сопряженных связей [11]. Энергия активации, необходимая для образования носителей заряда в органических полупроводниках, зависит от концентрации таких связей и снижается по мере увеличения числа сопряжений в макромолекуле.

Современное представление об электропроводности неорганических полупроводников базируется на зонной теории [17], но для органических и полимерных полупроводников наряду с зонным предполагается возможность реализации так называемого перескокового (или прыжкового) и туннельного механизмов проводимости [1].

Для определенного ряда полимеров (полиацетилена, полипиррола, полипарафенилена, политиофена) в результате перекрывания π -орбиталей их мономерных звеньев образуется зонная структура полимера с шириной запрещенной зоны от 1.5 до 4 эВ [18–20]. В этих ситуациях проводимость может быть описана в рамках зонной теории [11], но не может служить основой для построения общего механизма электропроводности в полупроводниковых полимерах. Существует ряд противоречий экспериментальных данных с зонной теорией, которыми являются, в частности, положительный температурный ход коэффициента термо-ЭДС (α) и слишком низкая подвижность носителей зарядов [15, 16]. При таких условиях понятие «зона» теряет смысл, и зонный механизм для полимерных полупроводников в целом неприменим.

Наиболее удовлетворительное описание проводимости в органических полупроводниках и полимерах можно дать с помощью перескокового (прыжкового) механизма (прыжковая проводимость [1]), согласно которому ток возникает благодаря активационным перескокам носителей из одной полисопряженной области в другую над диэлектрическими барьерами, создаваемыми неупорядоченной (несопряженной) структурой [21, 22].

Теоретические работы последних лет [23–25] указывают на большую вероятность прыжкового механизма по сравнению с другими для систем с низкой подвижностью носителей зарядов, какими являются полимеры. В подтверждение такой ситуации экспериментально получены малые значения энергии активации зарождения носителей внутри области сопряжения (около 0.1 эВ), в то время как измерения на постоянном токе показали, что процесс электропроводности лимитируется стадией со значительной энергией активации (порядка 1.0 эВ) [26]. Такое соотношение объясняется надбарьерными перескоками между участками сопряжения при прохождении носителя заряда от одного электрода к другому [26].

Носителями зарядов в полимерных полупроводниках могут быть как электроны, так и ионы и по-

ляроны. Размеры полярона r_p зависят от величины искаженной области в структуре полимеров из-за наличия сопряжения. Различают поляроны большого и малого радиуса. В первом случае искаженная область много больше параметра кристаллической ячейки ($r_p \gg a$), во втором – приблизительно равна ему ($r_p \approx a$).

В отличие от подвижности носителей в классических полупроводниках, подвижность поляронов даже малого радиуса чрезвычайно мала, что связано с их большой эффективной массой. Этот факт объясняется следующими процессами. Температурная зависимость подвижности поляронов малого радиуса имеет максимум. С возрастанием температуры увеличивается вероятность тепловых прыжков полярона, что ведет к росту подвижности. Однако, начиная с некоторой температуры, рост подвижности массы поляронов замедляется, а затем начинается его спад. Это связано с тем, что при высоких температурах доминирующим фактором становится рост эффективной массы поляронов малого радиуса, за счет увеличения интенсивности электрон-фононного взаимодействия [16]. Повышение эффективной массы поляронов малого радиуса снижает их подвижность. Низкая подвижность и малая концентрация свободных носителей заряда в диэлектриках определяют малые значения объемной проводимости σ_v в слабых полях. В сильных полях роль электронной составляющей резко растет, так как происходит распад поляронов, а концентрация носителей вследствие ударной ионизации и инжекции свободных носителей заряда из электродов возрастает [16].

На сегодняшний день поляронная теория проводимости в полимерах принята основной, несмотря на то, что она была разработана для полимеров с недостижимой в реальных условиях идеальной структурой. Полярон и биполярон локализуются на протяжении нескольких звеньев полимера. Такой заряженный фрагмент за счет перестройки системы двойных и одиночных связей может двигаться вдоль полимерной цепи [27].

Таким образом, в зависимости от природы материала и внешних условий, в каждом конкретном случае будет доминировать тот или иной механизм. Экспериментально установлено, что чаще всего реализуется прыжковый механизм. Носители заряда (поляроны или ионы) большую часть времени находятся в локализованном состоянии и лишь незначительную часть времени тратят на движение – перескок из одного локального энергетического центра на другой, соседний.

Механизм переноса зарядов описывается уравнением Больцмана в области делокализованных состояний [28]. Проводимость на постоянном токе появляется, если происходят переходы между ло-

кализованными состояниями с разными энергиями. Закон сохранения энергии в таких переходах обеспечивается за счет фононов, фотонов или поляронов [29, 30]. В неупорядоченных системах тенденция к образованию поляронов малого радиуса усиливается, поскольку характерные скорости электронов в такой системе ниже и возрастает вероятность того, что за характерное время успевают произойти поляризация [31].

При перемещении носителей зарядов в процессе проводимости путь их складывается из участков движения внутри молекул и участков межмолекулярного переноса. Очевидно, что для аморфных, поликристаллических образцов и монокристаллов условия движения носителей между молекулами будут различны. Поэтому близость энергий активации для них указывает на определяющую для электропроводности роль внутримолекулярных процессов. В то же время, как было показано в [15], могут наблюдаться различия в величине проводимости у соединений, для которых π -электронные системы тождественны, но условия межмолекулярного переноса электронов различны. Как показано в ряде работ [32, 33], наличие тяжелых концевых групп атомов в макромолекуле полимера обеспечивает лучшие условия для перехода носителей зарядов между молекулами, и это приводит к росту их подвижности.

И в постоянных, и в переменных полях между диэлектриком и электродами происходит обмен одинаковыми по физической природе носителями заряда.

В работах [34, 35] для описания ac -проводимости (проводимость при переменном токе) в полимерных композитах используют модель случайных потенциальных барьеров (также называемую симметричной прыжковой моделью), предложенную Дуге [36]. Согласно этой модели, комплексную величину ac -проводимости можно выразить как:

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_{dc} j\omega\tau [\ln(1 + j\omega\tau)]^{-1}, \quad (2)$$

где σ_{dc} , ω и τ – проводимость на постоянном токе, угловая частота и время релаксации (среднее время прыжка) соответственно.

Времена структурной релаксации вследствие приложения переменного электрического поля уменьшаются с увеличением температуры, поскольку рассеянная тепловая энергия способствует движению образовавшихся диполей в направлении переменного электрического поля. В работе [37] время релаксации представлено следующим выражением:

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta E / kT), \quad (3)$$

где ΔE – энергия активации релаксационного процесса;

k – постоянная Больцмана;

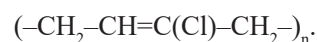
T – температура, К.

Тепловые движения заряженных частиц, локализация которых определяется набором потенциальных минимумов и барьеров, во внешнем электрическом поле приводят в диэлектрике как к увеличению проводимости, так и к поляризации. В области низких частот ($\omega \rightarrow 0$) преобладают процессы поляризации, потому что пространственное движение заряженных частиц в почти постоянном поле ограничено потенциальными барьерами, дефектами структуры и границами раздела, которые препятствуют полному переносу электрических зарядов от электрода к электроду. По мере повышения частоты сначала одни, а затем другие заряженные частицы не успевают за время четверти периода приложенного напряжения достигнуть мест своей локализации и, непрерывно следуя за изменением электрического поля, дают вклад в проводимость. При этом вклад от их движения в поляризацию «выключается», вследствие чего происходит дисперсия диэлектрической проницаемости ϵ . Такими процессами объясняется зависимость ac -проводимости от частоты поля.

Новые электропроводящие материалы на базе проводящих полимеров востребованы для различных прикладных целей. Определение механизмов переноса носителей заряда в полимерных системах связано с обеспечением выбора параметров нового материала, необходимых для применения в конкретной прикладной области. Сопоставление полученных экспериментальных данных с данными одной или нескольких теоретических моделей позволяет либо описать наблюдаемые явления в рамках известных теорий, либо выявить пробелы в представлении о протекании процесса. Это дает возможность приблизиться к пониманию реально происходящих процессов переноса заряда в новых материалах.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали полихлоропреновый каучук марки Неопрен (Neopren WD, Du Pont) [32], имеющий структурную формулу



Макромолекула α -полихлоропрена содержит 85-90% звеньев 1,4-*транс*-изомеров, что составляет основную массу эластомера и обуславливает его способность к кристаллизации. Доля кристаллической фазы при комнатной температуре колеблется от 8 до 30%. Средневязкостная молекулярная масса, определенная в растворе толуола, составляет 250 000. Макромолекула полихлоропрена имеет в своем составе атом хлора, который обладает ярко выраженным

свойством стягивать на себя электронную оболочку, являясь наиболее электроотрицательным в структуре макромолекулы. Макромолекулы полихлоропрена обладают достаточно высоким дипольным моментом, рассчитанным на мономерное звено: 1.46 D ($4.86 \cdot 10^{-30} \text{ Кл} \cdot \text{м}$).

Как известно [38], при наличии π -связей в молекуле происходит сдвиг σ -оболочек, приводящий к электроположительности концевых атомов водорода. Такие явления получили название сопряжения σ -связей. Сопряжение представляет собой индукционный эффект, сводящийся к смещению электронной плотности к электроноакцепторной группе. Для сопряжения простых связей важны стерические факторы. В наибольшей степени сопряжение имеет место в том случае, когда связи расположены по возможности параллельно друг другу. Поэтому соответствующие явления выражены у *транс*-, но не у *цис*-замещенных изомеров [39]. В цепи макромолекул содержатся двойные связи (присутствуют π -электроны), что создает возможность реализации в определенной степени сопряжения σ -связей с соответствующим перераспределением электронной плотности. Наличие избытка электронной плотности на участках цепи (на атомах хлора) и сопряжения σ -связей предполагает возникновение локальных зарядов вдоль цепи, которые при определенных условиях могут образовывать поляроны.

Образцы для исследования электрофизических свойств получали в виде тонких пленок методом полива раствора полихлоропрена в четыреххлористом углероде на стальные электроды диаметром 50 мм. Предварительно для удаления остатков эмульгаторов и инициаторов поляризации раствор полихлоропрена подвергался двойному переосаждению в этиловом спирте. Нанесенный раствор полихлоропрена для образования равномерной пленки подвергался сушке вначале при комнатной температуре в течение

5 ч, а затем в термостате при температуре 50°C в течение 6 ч. Процесс высыхания контролировали по достижению постоянного веса. Для анализа влияния электрических полей образование полимерной пленки проводили при тех же условиях на электродах (аноде и катоде) при напряжении 24 В. Толщину образовавшейся пленки на электроде варьировали от $20 \cdot 10^{-6}$ до $110 \cdot 10^{-6} \text{ м}$ (десятки микрометров).

Измерение *ac*-проводимости, тангенса угла диэлектрических потерь и электроемкости материала между двумя стальными электродами осуществляли на цифровом LCR-метре Hewlett-Packard 4284A в эквивалентной схеме параллельно соединенных резистора и конденсатора при частоте 1 кГц. Измерения проводили в термостате с контролируемой температурой прогрева с точностью до 2 град. в интервале 290–423 К. Температуру образцов контролировали с помощью термопары хромель-копель. Сопротивление на постоянном токе измеряли на тераомметре Е6-13А.

Результаты и их обсуждение

Электрофизические свойства пленок, сформированных в отсутствие электростатических полей

Температурная зависимость проводимости полихлоропреновой пленки при постоянном и переменном токе (рис. 1а,б) имеет существенное различие. Так, при нагревании образцов полихлоропреновой пленки до 120°C на постоянном токе происходит увеличение проводимости с последующим резким падением в 5 раз, а на переменном токе (при частотах 120 и 1000 Гц) проводимость вплоть до 130°C изменяется незначительно (рис. 1а). При охлаждении проводимость на постоянном токе не изменяется после резкого падения при 120°C , а на переменном токе – увеличивается, проявляя экстремальный характер в области 100 и 40°C .

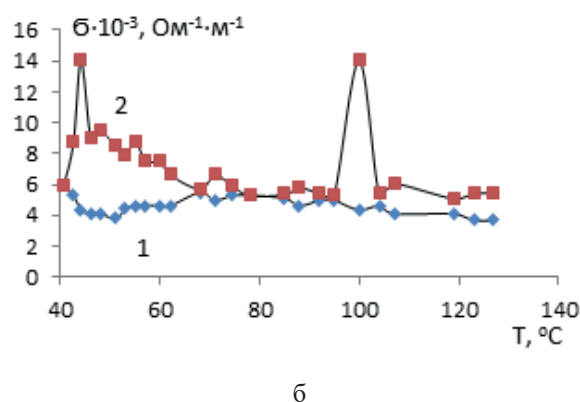
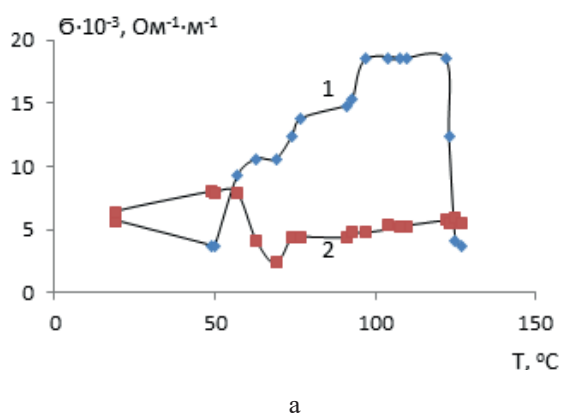
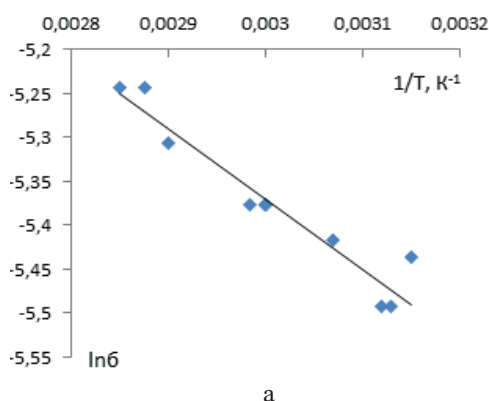


Рис. 1. Температурные зависимости удельной проводимости полихлоропреновой пленки толщиной 29 мкм: а – при нагревании; б – при охлаждении.

1 – на постоянном токе; 2 – на переменном токе частотой 1000 Гц.

Поскольку по температурным зависимостям можно судить о механизме проводимости системы, то из приведенных графиков можно заключить, что эти механизмы на постоянном и переменном токах отличаются для исследованных образцов.

Учитывая закономерности, характерные для модели дипольных ловушек [28], получены температурные зависимости на постоянном токе в процессе нагревания в соответствующих координатах (рис. 2а,б). Из рис. 2а видно, что полученная зависимость для низкотемпературной области является



линейной в координатах, предложенных в модели дипольных ловушек для этой области (величина достоверности аппроксимации составляет 0.92). Для высокотемпературной области аппроксимация в координатах модели дипольных ловушек также приводит к линейной зависимости с величиной достоверности 0.9 (рис. 2б). Полученные результаты дают основание предполагать, что на постоянном токе существует большая вероятность реализации проводимости по модели дипольных ловушек.

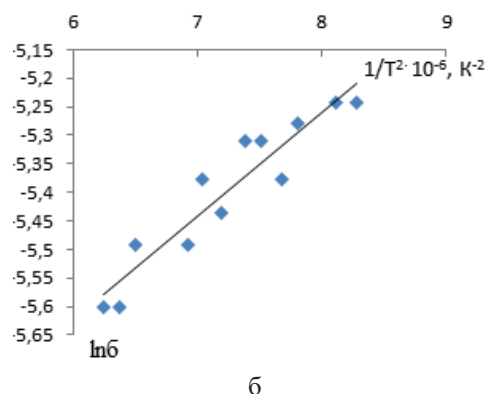


Рис. 2. Температурная зависимость проводимости пленки полихлоропрена (толщина 29 мкм) на постоянном токе: а) по модели дипольных ловушек для низкотемпературной области; б) по модели дипольных ловушек для высокотемпературной области.

Экстремальный характер температурных зависимостей, особенно при охлаждении, не дает возможности с достаточной точностью определить вероятный механизм проводимости. Так, для низких температур аппроксимация температурной зависимости в предлагаемых координатах рассматриваемой модели имеет достоверность только 0.73 (рис. 3). Для высокотемпературной области соответствующие зависимости не реализуются. Однако экстремальные зависимости указывают, с другой стороны, на реализацию проводимости за счет поляронов [21], подвижность и характер которых определяются состоянием полимерной цепи при разных температурах.

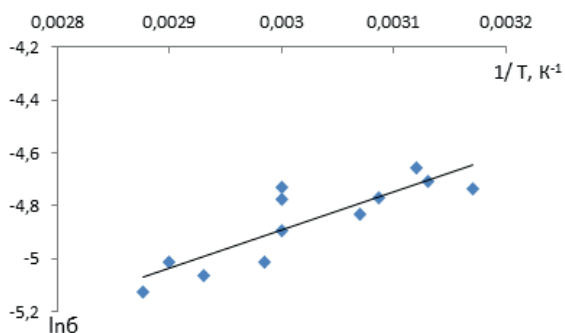


Рис. 3. Температурная зависимость проводимости пленки полихлоропрена (толщина 29 мкм) на переменном токе частотой 1000 Гц по модели дипольных ловушек для низкотемпературной области.

При анализе зависимости удельного сопротивления пленки полихлоропрена от температуры при нагревании и охлаждении прослеживается гистерезисный характер. Несмотря на тот факт, что сопротивление относительно безинерционно реагирует на изменение температуры (т. В, рис. 4), кривые температурной зависимости в процессе нагревания и охлаждения различаются по своему характеру. Такой эффект можно объяснить тем, что при повышении температуры со скоростью 6 град./мин в полимере протекают неравновесные превращения, сопровождающиеся процессами релаксации. Процесс охлаждения реализовывался в квазистационарных условиях (скорость охлаждения 2.4 град./мин), дающих возможность протеканию релаксационных процессов в большей степени. Более того, кроме термического воздействия система подвергалась, по сути дела, периодическому воздействию переменных электрических полей в процессе измерения сопротивления. Полученные зависимости являются результатом таких воздействий и отражают изменения в системе.

Температурная зависимость проводимости пленки хлоропрена, имея экстремальный характер, отличается при нагревании и охлаждении (рис. 4). На участке О–А наблюдается скачок проводимости при нагреве от 20 до 35 °С практически в 4 (3.6) раза по отношению к исходной величине. На участке В–В'

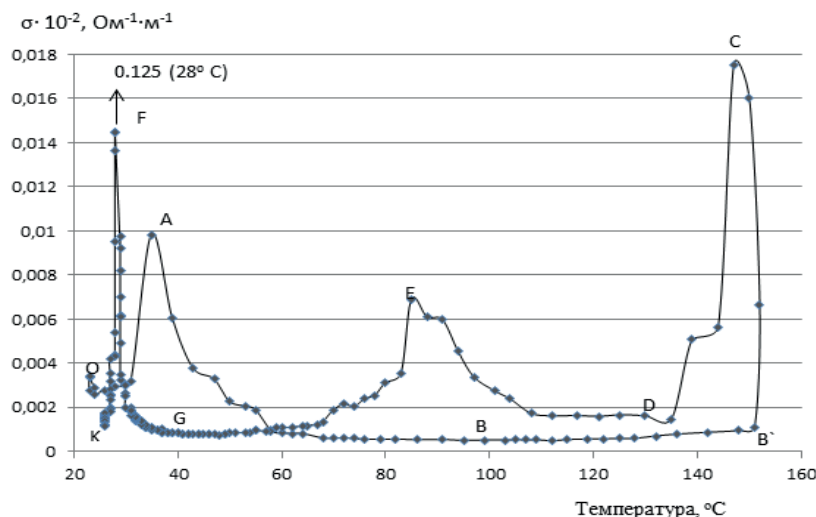


Рис. 4. Зависимость удельной проводимости пленки полихлоропрена толщиной 29 мкм при частоте подаваемого напряжения 1 кГц от температуры: O–A–B–B'–C – нагрев со скоростью 6 град./мин; C–D–E–G–F–K – охлаждение со скоростью 2.4 град./мин.

происходит плавный рост удельной проводимости с ростом температуры. При прекращении подачи тепла (нагревания) на участке B'–C снова наблюдается резкий скачок проводимости, увеличение которой происходит в 16 раз (на порядок). Таким образом, температурная зависимость проводимости при нагревании пленки полихлоропрена от 20 до 150 °C имеет четыре участка, на которых проявляются два максимума: при 35 и 150 °C.

В процессе охлаждения (понижения температуры) на температурной зависимости наблюдаются уже 5 участков, отличающихся своим видом. Снижение проводимости при охлаждении системы от 147 до 135 °C на участке C–D сопровождается уменьшением проводимости в 11 раз, но остается выше, чем до нагрева, в 2 раза. Этот факт может указывать на изменение в структуре эластомера в процессе нагрева в ограниченном электродами объеме и при периодическом воздействии переменного поля. С другой стороны, такой факт может быть результатом медленно протекающих релаксационных процессов в пленке эластомера. На участке D–E с уменьшением температуры от 117 до 85 °C происходит увеличение проводимости в 4 раза с последующим падением до минимального значения для данной системы. При дальнейшем понижении температуры (28 °C) наблюдается резкий рост (на два порядка – до 0,125 Ом⁻¹·м⁻¹) проводимости, которая уже при 25 °C падает до исходной.

По виду температурной зависимости на рис. 4 следует заключить, что в системе при изменении температуры изменяется проводимость, что отражается в разных энергиях активации процессов. Так, энергия активации процесса на участке O–A составляет 17 кДж/моль.

Анализ роста проводимости на участке B–B'

Наиболее информативным является участок B–B' температурной зависимости проводимости, поскольку он представлен наибольшим количеством экспериментальных точек и имеет равномерный характер, что позволяет определить механизм повышения проводимости на этом температурном интервале.

Модель случайных потенциальных барьеров (симметричная прыжковая модель), разработанная в работе Dyre [36], дает соотношение проводимости при переменном σ_{ac} и постоянном σ_{dc} токе (уравнение 2). Используя уравнение (3) для времени релаксации и разложение в ряд логарифмических функций с последующим учетом только первых членов ряда, можно получить зависимость проводимости при переменном токе σ_{ac} от температуры проводящей системы T :

$$\sigma_{ac} = \frac{\sigma_{dc}}{4} \left(\ln \frac{1}{j\omega\tau_0} + 2 \right) - \frac{\Delta E \sigma_{dc}}{4k} \frac{1}{T} \quad (4)$$

где ΔE – энергия активации релаксационного процесса; k – постоянная Больцмана; T – температура. На рис. 5а представлена температурная зависимость проводимости на участке B–B'.

В данном температурном интервале и в предложенных координатах уравнения (4) зависимость достаточно удовлетворительно аппроксимируется линейной зависимостью (величина достоверности аппроксимации составляет 93%), что дает основание предполагать возможность реализации модели случайных потенциальных барьеров (симметричная прыжковая модель) в исследуемых условиях.

При прыжковой модели проводимости транспорт заряда определяется последовательными актами перескока между потенциальными ямами, но при этом увеличение проводимости может реализовываться либо за счет увеличения концентрации носителей зарядов, либо за счет увеличения их подвижности, либо при одновременном действии этих факторов. Используя зависимость коэффициента термо-ЭДС от температуры [29]: $\alpha = \frac{k}{e} \left(A + \ln \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3 n} \right)$ и учитывая связь термо-ЭДС с проводимостью, можно получить соотношение

$$\sigma = \frac{k}{q} \left[\left(A + \frac{3.2 \ln(2\pi mk)}{h^3 n} \right) + \frac{3}{2} \ln T \right] \quad (5)$$

Из этого выражения следует, что зависимость величины проводимости от логарифма температуры имеет линейный характер, что отражает увеличение проводимости за счет подвижности носителей

зарядов. Такие системы называются «вырожденными проводниками». Соответствующая зависимость представлена на рис. 5б для экспериментальных результатов, полученных на участке В–В' при нагревании. Линейный характер такой зависимости в соответствующих координатах имеет величину достоверности аппроксимации 95.5%.

На рис. 5в представлена эта же температурная зависимость, но в Аррениусовских координатах. На графике четко обнаруживаются две линейные зависимости, т.е. процесс изменения проводимости с увеличением температуры можно представить в виде двух элементарных процессов с разными энергиями активации, соответственно равных 74.7 и 16.56 кДж/моль. Эти энергии могут характеризовать процесс возникновения носителей зарядов (или увеличение их концентрации) и последующий процесс увеличения их подвижности [20].

Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь для этой системы имеет экстремальные зависимости при тех же температурах, что и сопротивление (рис. 6).

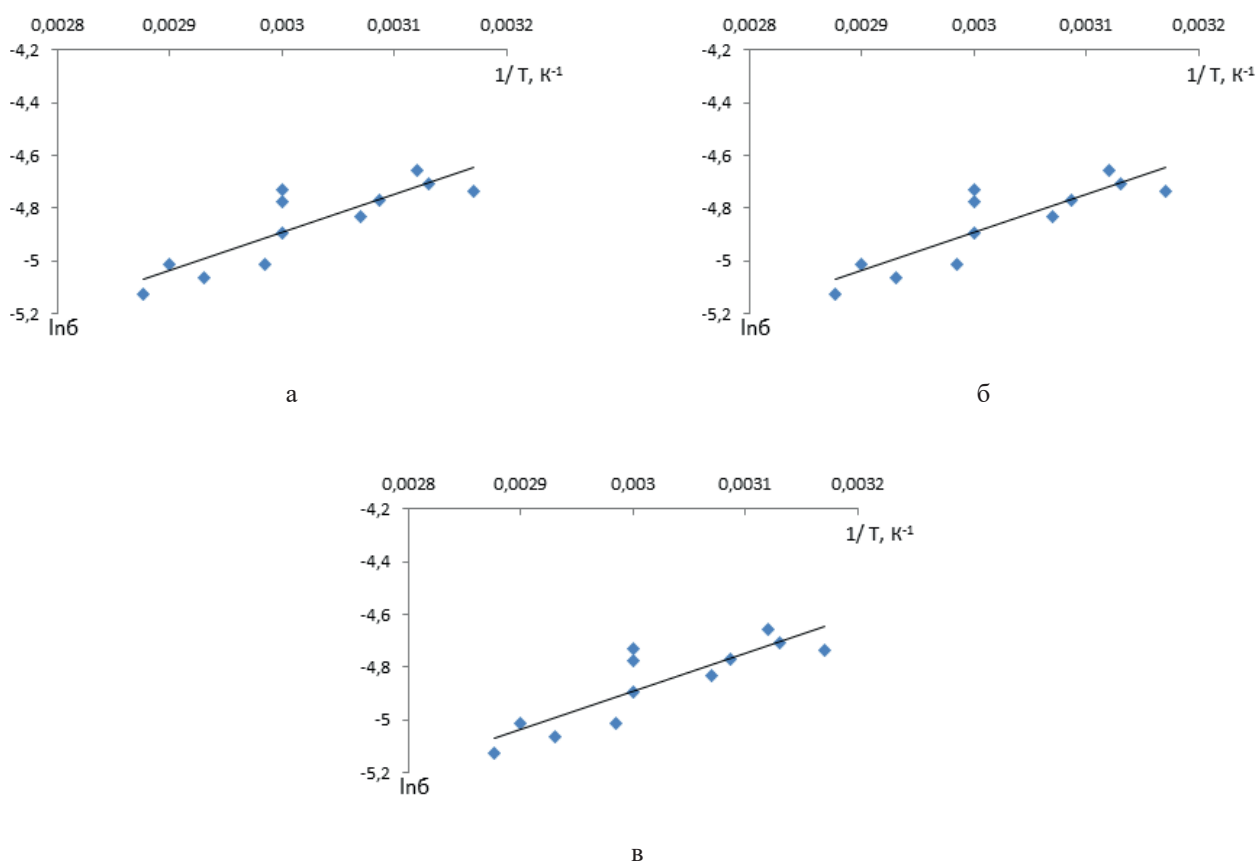


Рис. 5. Зависимость проводимости пленки полихлоропрена от температуры в интервале 120–150 °С при переменном напряжении (частота 1 кГц):
а) по модели Дуге; б) в координатах уравнения (4);
в) в координатах уравнения Аррениуса.

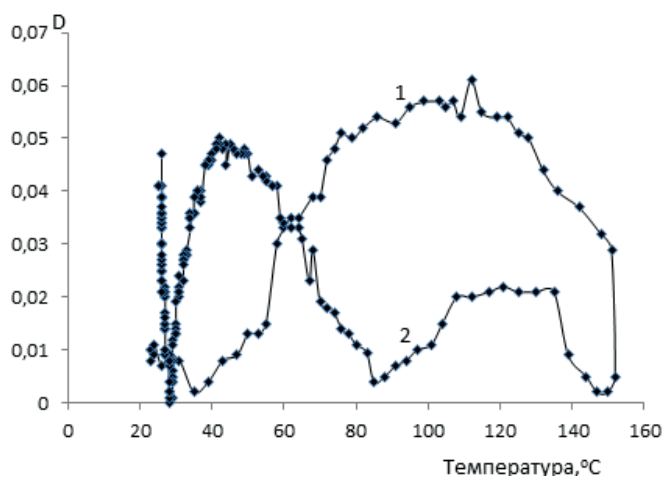


Рис. 6. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь полихлоропреновой пленки толщиной 20 мкм при частоте подаваемого напряжения 1 кГц от температуры:
1 – нагрев со средней скоростью 6 град./мин;
2 – охлаждение со средней скоростью 2.4 град./мин.

Энергию активации величиной 30–75 кДж/моль связывают с процессами π - и λ -релаксаций, которые определяют распад физических диполь-дипольных узлов между макромолекулами и распад физических узлов молекулярной сетки, образованной надсегментальными микроструктурами различного типа и размера. По всей вероятности, такие процессы, изменяя надмолекулярную структуру эластомерной пленки, приводят к увеличению подвижности носителей заряда.

Изменение надмолекулярной структуры отражает изменение тангенса угла диэлектрических потерь (рис. 7). Зависимость на рис. 7 является гиперболой, т.е. тангенс угла диэлектрических потерь обратно пропорционален проводимости. Таким образом, чем больше проводимость, тем меньше диэлектрические потери при частоте 1 кГц, что в полной мере согласуется с прыжковой моделью проводимости.

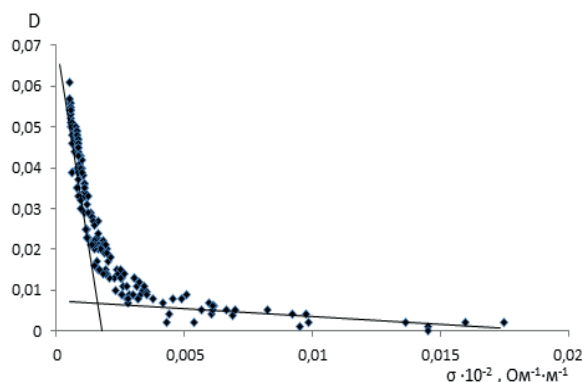


Рис. 7. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленки полихлоропрена от удельной проводимости в процессе изменения температуры системы (частота 1 кГц).

Из-за сложного механизма возникновения и передачи носителей зарядов в пленке полихлоропрена, помещенной в переменное электрическое поле, нет однозначности в объяснении резкого роста проводимости при охлаждении пленки в условиях ограниченного объема. При исследовании этого факта необходимо учитывать, что в полихлоропрене (особенно в условиях деформации) при невысокой скорости охлаждения существует вероятность образования кристаллических областей [40]. Поверхность раздела между кристаллической и аморфной областями обладает повышенной концентрацией локальных

ловушек носителей зарядов, у которых могут реализовываться невысокие и размытые энергетические барьеры, что кардинально изменяет механизм проводимости, уменьшая расстояния между центрами «прыжков» носителей зарядов и увеличивая их вероятность.

Для проверки такого предположения пленка полихлоропрена была подвергнута вторичному нагреву после охлаждения и выдержки при комнатной температуре между электродами около 50 ч. Результаты вторичного прогрева представлены на рис. 8.

При сравнении зависимостей, приведенных на рис. 8 и 4 (вторичный и первичный нагрев), можно заметить

при повторном нагреве увеличение максимальной проводимости в 5 раз и изменение положения этих максимумов по шкале температур. Так, низкотемпературный максимум, оставаясь в пределах своих значений (около $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$), при вторичном нагреве смещается в область более высоких температур (на 15°C). Высокотемпературный максимум соответствующих зависимостей при вторичном нагреве превышает такой же максимум при первичном нагреве на порядок величин и смещен по шкале температур в область меньших значений. Причем при вторичном прогреве максимумы в области 130°C проявляются как при нагреве, так и при охлаждении, хотя и различаются

по величине (см. рис. 5в, т. С и т. F). Наибольшее значение проводимости реализуется при охлаждении пленки после повторного нагрева при температуре 70°C : величина удельной проводимости пленки полихлоропрена в этих условиях увеличивается на два порядка по сравнению с исходным образцом.

Низкотемпературные максимумы проводимости при охлаждении образца как при первичном, так и при вторичном нагреве проявляются в одной и той же температурной области (около 30°C), но в случае первичного нагрева значение величины σ превышает в 4 раза аналогичную величину при вторичном прогреве.

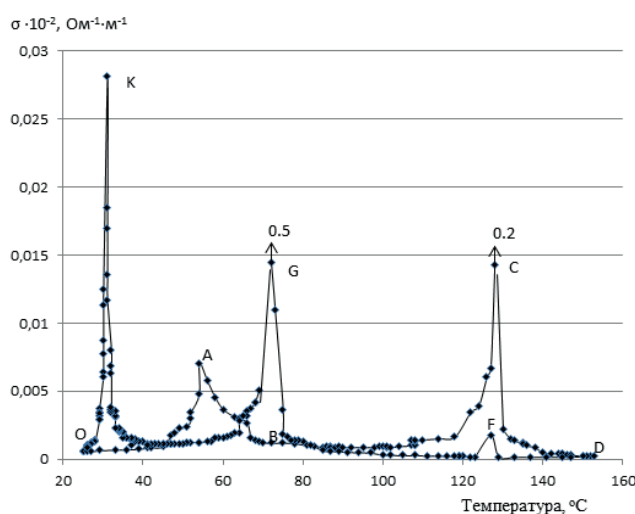


Рис. 8. Зависимость удельной проводимости пленки полихлоропрена при частоте подаваемого напряжения 1 кГц от температуры при повторном нагревании:
O–A–B–B'–C–D – нагрев; D–F–G–K–O – охлаждение.

Таким образом, прогрев тонкой пленки полихлоропрена в ограниченном объеме под воздействием переменного электрического поля способен привести к повышению проводимости пленки в отдельных температурных интервалах ($50\text{--}70^\circ\text{C}$ и $120\text{--}150^\circ\text{C}$) на два порядка. По всей вероятности, такие эффекты связаны с изменением макромолекулярной структуры при нагреве пленки в определенных условиях (в ограниченном объеме и под действием электрического поля), что приводит к увеличению подвижности носителей зарядов, а в отдельных случаях, возможно, и к увеличению их концентрации.

Эффект переключения проводимости в тонких слоях широкозонных полимеров наблюдали в работах [9, 41–43]. Объемный эффект перехода образца в высокопроводящее состояние связывали с образованием проводящих каналов диаметром от 10 до 50 нм, пронизывающих слой полимера от одного до другого электрода. Распад таких каналов может происходить при снятии причин их появления со временем под действием температуры или других факторов. Предложенный в этих работах механизм проводимости, вероятно, может быть применен к определенным (по

структуре и свойствам) полимерам и требует дополнительного экспериментального подтверждения и теоретического обоснования.

Электрофизические свойства пленок, сформированных под воздействием электростатического поля

Для выяснения влияния молекулярной структуры на проводимость пленок полихлоропрена исследовались образцы, приготовленные из растворов с последующим формированием пленки при удалении растворителя в присутствии постоянного электрического поля. Формирование пленок из растворов проводили на аноде и катоде при одинаковом напряжении. Для полученных таким образом пленок определяли температурную зависимость проводимости и тангенса угла диэлектрических потерь при нагревании и охлаждении в термостате с установленной скоростью изменения температуры.

На рис. 9 представлена температурная зависимость проводимости пленки полихлоропрена, сформированной на аноде (положительно заряженном электроде). Нагрев проводился от 25 до 90°C . Среднее значение величины удельной электропроводности в исследуе-

мом температурном диапазоне для «анодного» образца в два раза больше, чем значение этого параметра в области между экстремальными значениями для образца, сформированного без поля. Заметно также отсутствие экстремальных значений для «анодного» образца, пре-

вышающих исходную величину на порядок (ср. с рис. 4). Зависимость на рис. 9 имеет сравнительно ровный характер при нагревании, и значение σ увеличивается незначительно при повышении температуры до 90 °С.

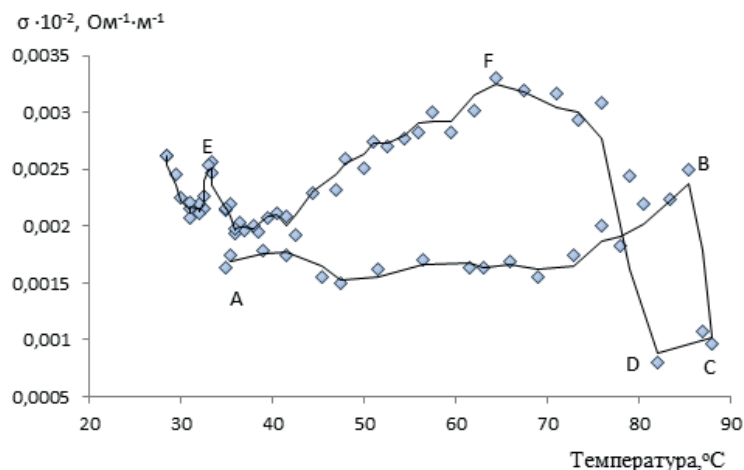


Рис. 9. Температурная зависимость удельного сопротивления полихлорпропановой пленки, полученной из раствора формированием на аноде, при первичном прогреве: A–B–C – нагрев; C–D–F–E – охлаждение.

Энергия активации процесса изменения проводимости «анодного» образца составляет 18,2 кДж/моль, что близко к энергии для участка В–В' при нагревании образца, сформированного без поля (16,5 кДж/моль). Близкие значения энергий активации указывает на аналогию механизма процессов, протекающих в тонких пленках, образованных без поля и на положительно заряженной подложке (аноде).

Характерно также общее свойство исследуемых систем: при охлаждении температурная кривая значений проводимости лежит в области значений σ выше, чем для тех же значений при нагреве.

При формировании пленки на аноде, с учетом того, что полихлорпропан состоит из полярных макромолекул, предположительно происходит соответствующая ориентация макромолекул, при которой электроотрицательная часть разворачивается к подложке (аноду) за счет кулоновских сил. В результате между макромолекулами и в самой цепи макромолекул возникает напряженное состояние, которое влияет на энергетические барьеры, преодолеваемые носителями заряда при транспорте зарядов под воздействием внешнего поля. Исходя из модели прыжковой проводимости, необходимо учитывать определенную роль неоднородностей, на которых формируются локальные участки с низкими потенциальными барьерами. В результате изменения ориентации и расположения макромолекул под действием электрического поля изменяется свойство всей системы: неоднородности приобретают размытый характер, что приводит к изменению электропроводности (в данном случае к ее уменьшению).

Аналогичный эффект уменьшения дрейфовой подвижности электронов и дырок в полимерных транспортных слоях при переходе транспортных молекулярных центров из неупорядоченного в ориентационно-упорядоченное состояние было обнаружено на пленках полистирола (ПС), допированных азотсодержащими ароматическими соединениями, в работе [44]. В этой работе для ориентации диполей полярных транспортных центров в направлении, перпендикулярном поверхности пленки, образец прогревали в термостате при температуре, близкой к температуре стеклования ПС, и выдерживали в поле коронного разряда с последующим охлаждением в поле разряда. Такая процедура приводила к упорядочению системы и уменьшению ее проводимости.

Для подтверждения высказанного предположения «анодный» образец подвергался исследованиям при повторном нагреве. Повторный нагрев полимерной пленки способствует релаксации возникших напряжений, что приводит к перераспределению локальных напряженных состояний. На рис. 10 показана температурная зависимость проводимости пленки, сформированной на аноде, при повторном нагреве.

Характер температурных зависимостей определяется условиями процесса формирования пленки, о чем свидетельствует изменение вида кривых проводимости для отдельных температурных интервалов.

После первичного нагрева и релаксации напряжений в пленке, сформированной на аноде, проводимость при комнатной температуре составляет около

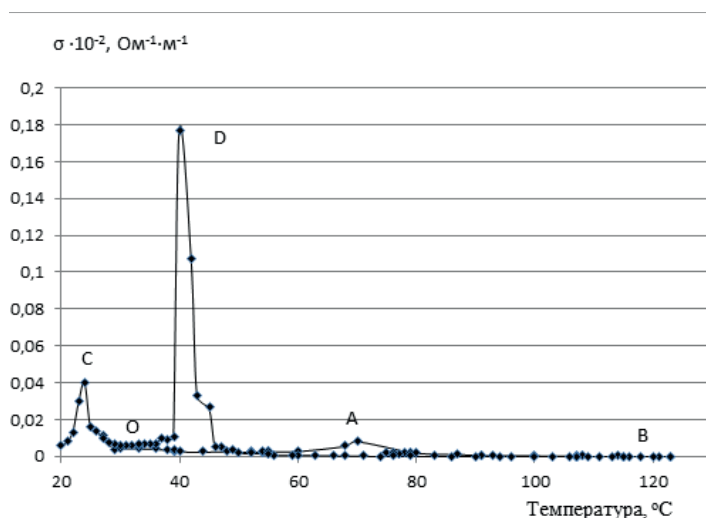
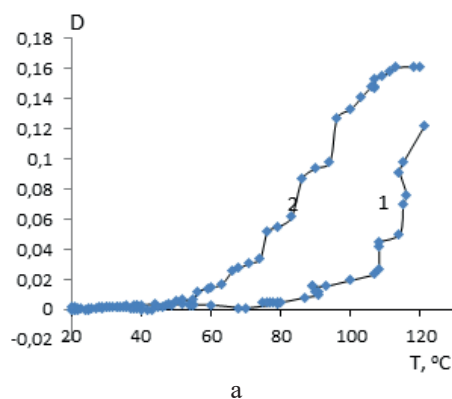


Рис. 10. Зависимость удельной проводимости пленки полихлоропрена, сформированной на аноде, при частоте подаваемого напряжения 1 кГц от температуры при повторном нагревании: О–А–В – нагрев; В–D–С – охлаждение.

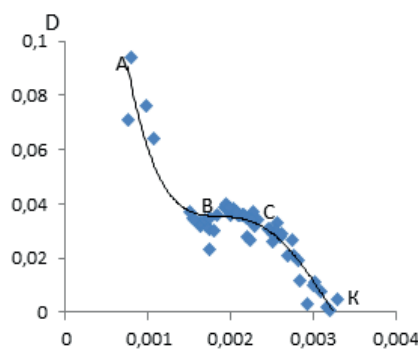
$10^{-5} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Однако прогрев такой системы при воздействии переменного электрического поля уменьшает проводимость на 2-3 порядка (до 10^{-6} – 10^{-7}), с максимумом при 40 °C.

О протекании релаксационных процессов при нагреве можно судить по зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от температуры (рис. 11а). Повышение температуры влечет за собой увеличение тангенса угла диэлектрических потерь. Изменение диэлектрических потерь отслеживает структурные изменения в системе. Такое изменение отражается на

проводимости. На рис. 11б представлена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленки полихлоропрена, сформированной на аноде, от ее удельной проводимости, измеренной при частоте 1 кГц. На кривой (рис. 11б) обнаруживается три участка: первый (А–В) соответствует области наибольших в данных исследованиях температур (80–100 °C); участок В–С соответствует процессу нагрева, С–К – процессу охлаждения. Такая сложная зависимость отражает различие в процессах при разных температурах и условиях изменения температуры.



а



б

Рис. 11. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (а) и соотношение удельной проводимости и тангенса угла диэлектрических потерь (б) пленки полихлоропрена, сформированной на аноде, после прогрева: 1 – нагрев; 2 –охлаждение (частота 1 кГц).

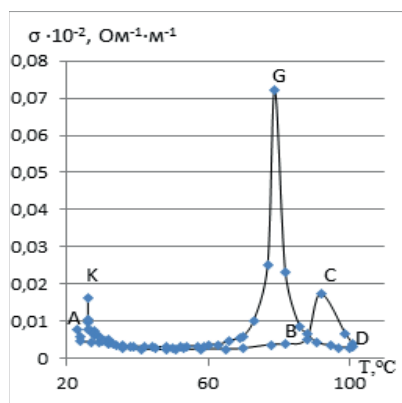
Обращает внимание различие в зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь для пленки, образованной без электрического поля (рис. 7), и для пленки, сформированной на положительно заряженной подложке – «анодного» образца (рис. 11б).

Формирование пленки полярного эластомера – полихлоропрена – на катоде существенно изменяет харак-

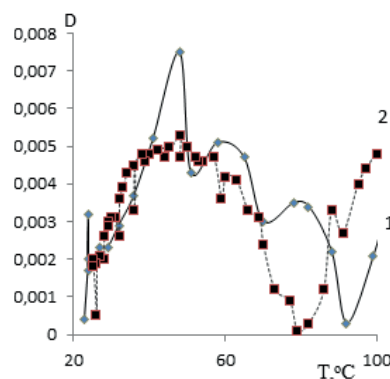
тер температурной зависимости проводимости пленки на переменном токе по отношению такой характеристики для пленки, сформированной без поля, и для пленки, сформированной на аноде: температурные зависимости проводимости «катодной», «анодной» и сформированной вне поля пленок значительно отличаются. Соответствующая зависимость для «катодного» образца

представлена на рис. 12а. Основная часть кривой находится в области значений проводимости от $0.5 \cdot 10^{-4}$ до $10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$. Максимумы проводимости наблюдаются в температурной области 80–100 °С (т. С): значение до

$2 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при нагревании и более $7 \cdot 10^{-4} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{м}^{-1}$ при охлаждении (рис. 12а, т. G). В таких температурных диапазонах значения максимумов выше, чем для пленок, сформированных без поля и на аноде.



а



б

Рис. 12. Температурная зависимость удельного сопротивления (А–В–С–D – нагрев; D–G–K – охлаждение) (а) и тангенса угла диэлектрических потерь (1 – нагрев; 2 – охлаждение) (б) полихлорпеновой пленки, сформированной на катоде (частота 1 кГц).

Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь (D) (рис. 12б, кривая 1) при нагревании в диапазоне 20–100 °С имеет четыре максимума: небольшой, в виде плеча, при 30 °С, ярко выраженный при 50 °С и два хорошо проявленных при 60 и 80 °С. Первый из них в исследованиях по релаксационным процессам эластомеров [45] характеризуется как μ -переход, связанный с распадом физических узлов, образованных боковыми группами. Второй максимум связывают с μ s-переходом, определяющим распад диполь-дипольных физических узлов. Максимумы при 60 и 80 °С можно связать с λ' - и λ'' -релаксационными переходами, определяющими распад микрообъемных физических узлов молекулярной сетки, образованных надсегменталь-

ными структурами различного типа и размеров. При охлаждении температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь ($D = f(T)$) имеет плавный характер, без ярко выраженных максимумов (рис. 12б, кривая 2).

При повторном прогреве «катодного» образца (температурная зависимость показана на рис. 13) получены значения величин проводимости, максимальные значения которых при нагреве превышают исходные значения в 2 раза, а при охлаждении – в 2.5 раза. Температуры максимумов проводимости «катодного» образца при вторичном прогреве сдвинуты в область более низких значений (на 10 °С) по отношению к максимальным значениям проводимости, полученным при первичном исследовании (рис. 12а).

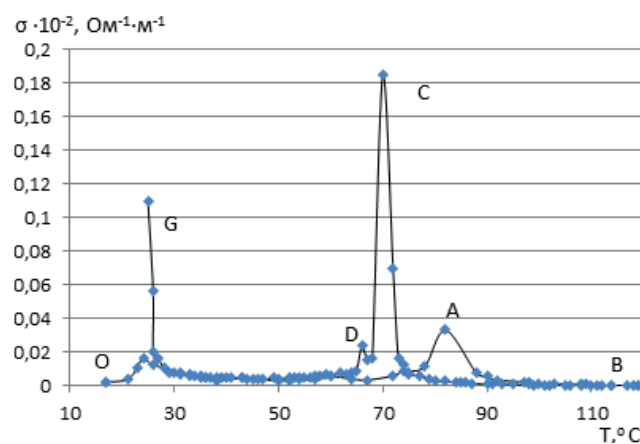


Рис. 13. Температурная зависимость удельного сопротивления полихлорпеновой пленки, сформированной на катоде, при вторичном прогреве: О–А–В – нагрев; В–С–D – охлаждение.

Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь при повторном прогреве пленки, сформированной на катоде, представлена на рис. 14. Сравнивая аналогичную зависимость при первичном нагреве (рис. 12б), можно отметить, что при повторном нагреве протекают аналогичные релаксационные процессы. Максимум при 30 °С для вторичного нагрева (рис. 14) имеет более четкое проявление (значение тангенса угла диэлектрических потерь (D) в два раза больше для этой температуры), второй максимум расслаивается на два максимума с меньшими показателями D (при 40 и 52 °С), третий – сдвинут в область более высоких температур, а четвертый – в область низких температур. Такие изменения температурных зависимостей отражают изменения в структурной организации пленки при нагреве в ограниченной области при действии переменного электрического поля. Не исключена возможность протекания химических процессов при исследовании пленок в условиях изменения температуры в переменных электрических полях в условиях ограниченного объема. Эти факторы приводят к структурным изменениям и изменениям электрофизических параметров полиарного эластомера.

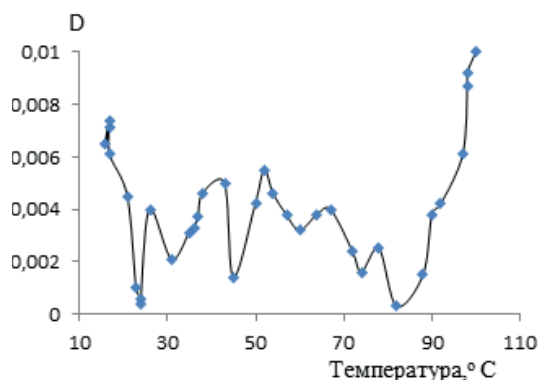


Рис. 14. Температурная зависимость тангенса угла диэлектрических потерь пленки, сформированной на катоде, в процессе вторичного прогрева.

Выводы

1. Зависимость проводимости тонких пленок полихлоропрена, нанесенных на электроды, имеет экстремальный характер. Определены температурные области, в которых проводимость пленок резко увеличивается. Показано, что при охлаждении таких пленок экстремальные значения проводимости увеличиваются. Возникновение экстремальных значений величин удельной проводимости можно связать со структурными перестройками в процессе нагревания, что подтверждают данные по температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь.

2. В процессе анализа температурных зависимостей исследован механизм проводимости для тонких пленок полихлоропрена на постоянном и переменном токе. Для объяснения проводимости на постоянном токе предложена модель дипольных ловушек.

3. Исследовано влияние на величину проводимости способа формирования пленок на электродах. Пленкообразование проводилось без воздействия внешнего поля, на электроположительной (аноде) и электроотрицательной (катоде) подложке. Определено, что для пленки, сформированной на аноде, температурная зависимость проводимости не имеет экстремальных значений. При формировании пленки на катоде температурная зависимость проводимости при определенных температурах имеет экстремальные значения (максимумы), а значения проводимости на всем диапазоне исследованных температур имеют большие величины, чем аналогичные параметры для пленки, сформированной на аноде, и для пленки, сформированной в отсутствие поля. Такое превышение проводимости может быть объяснено различием в структуре, образующейся при формировании пленок в отсутствие поля и при воздействии постоянного электрического поля.

4. Показано, что в процессе проведения измерений, связанных с нагреванием и воздействием переменного электрического поля, происходит изменение надмолекулярной структуры пленок, сформированных либо без поля, либо в постоянном электрическом поле. В результате таких преобразований структуры эластомера при вторичном нагреве (исследования влияния температуры на проводимость) происходит значительное увеличение проводимости пленок (в отдельных случаях на 2-3 порядка) и характер зависимости проводимости от температуры значительно изменяется. Такой эффект объясняется процессами структурных перестроек при воздействии переменного электрического поля в ограниченном объеме между электродами, что может вызывать возникновение напряженных состояний на локальных участках макромолекул.

5. Найденные энергии активации процесса изменения проводимости полимерной системы с изменением температуры дают основание заключить, что при постоянном и переменном токе механизмы электрической проводимости имеют близкий характер.

Работа выполнена на кафедре физики и технической механики Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова Московского технологического университета в рамках инициативной научно-исследовательской работы по теме № 33-333.

Список литературы:

1. Блайт Э.Р., Блур Д. Электрические свойства полимеров. М.: Физматлит, 2008. 376 с.
2. Сажин Б.И., Лобанов А.М., Романовская О.С. Электрические свойства полимеров. Л.: Химия, 1970. 376 с.
3. Сажин Б.Н., Орлова Т.П., Лобанов Л.Н. Исследование диэлектрических потерь полистирола и некоторых сополимеров стирола в стеклообразном состоянии // Высокомолек. соед. 1968. Т. А10. № 8. С. 1921–1929.
4. Комова Н.Н., Сыров Ю.В., Григорьев М.А. Физическая природа проводимости этиленпропиленового сополимера, наполненного хлоридом олова // Вестник МИТХТ. 2006 Т. 1. № 6. С. 58–62.
5. Комова Н.Н., Капитонов В.М., Прохоров А.И. Использование физической модели самосогласованного поля для описания проводимости эластомера, наполненного солями олова / Деп. в ВИНТИ 23.11.06. №1452- В 2006.
6. Комова Н.Н., Заиков Г.Е. Исследование электропроводимости этиленпропиленового сополимера, наполненного хлоридом олова // Теор. основы хим. технологии. 2007. Т. 41. № 5. С. 562–565.
7. Гуль В.Е., Шенфиль Л.З. Электропроводящие полимерные композиции. М.: Наука, 1984. 240 с.
8. Komova N.N., Zaikov G.E., Kapitonov V.M., Prokhorov A.I. Analysis of modeling representation of polydisperse systems conductivity on example of salts filled elastomer // In: Progress in Chemical and Biochemical Physics, Kinetics and Thermodynamics. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2007. P. 111–127.
9. Крылов В.К., Колесников В.А., Тедорадзе М.Г., Комова Н.Н. Переключение проводимости в тонких полимерных слоях // Труды седьмой ежегодной молодежной конф. ИБХФ РАН – ВУЗы «Биохимическая физика». 12–14 ноября 2007. С. 157–161.
10. Комова Н.Н. Модельные представления электропроводности систем, состоящих из полимеров, наполненных мелкодисперсным проводником // Труды Всерос. научно-практ. конф. «Математика, информатика, естествознание в экономике и в обществе». Москва, МФЮА, 16–17 ноября 2009. Т. 2. С. 104–108.
11. Гарнье Ф. Проводящие полимеры // Успехи физ. наук. 1978. Т. 157. Вып. 3. С. 513–527.
12. Комова Н.Н., Капитонов В.М., Барашкова И.И., Марков В.А. Влияние температуры на проводимость композитного полимерного материала, содержащего углеродный наполнитель // Материали за X международна научна практична конференция «Найновите научни постижения – 2014». София: «Бял Град-БГ» ООД, 2014. Т. 29. Химия и химически технологии. Физика. С. 78–84.
13. Komova N.N., Zibin D.I., Zaikov G.E. Thermodynamic aspects of the changes in the

References:

1. Blythe T., Bloor D. Electrical properties of polymer. Cambridge University Press, 2005. 376 p.
2. Sazhin B.I., Lobanov L.N., Romanovskaya O.S. Electrical properties of polymers. Moscow: Khimiya Publ., 1970. 376 p. (in Russ.)
3. Sazhin B.N., Orlova T.P., Lobanov L.N. Investigation of the dielectric losses of polystyrene and some styrene copolymers in the glassy state // Vysokomolek. soyed. A. (Polymer Science. A). 1968. V. A10. № 8. P. 1921–1929. (in Russ.)
4. Komova N.N., Syrov Yu.V., Grigoryev M.A. Physical nature of the conductivity of ethylene-propylene copolymer filled with tin chloride // Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies). 2006. V. 1. № 8. P. 58–62. (in Russ.)
5. Komova N.N., Kapitonov V.M., Prokhorov A.I. Using the physical model for describing the self-consistent field conduction elastomer filled tin salts. / Deposited in VINITI 23.11.06. №1452-V. 2006. (in Russ.)
6. Komova N.N., Zaikov G.E. Investigation of the electrical conductivity of an ethylene-propylene copolymer filled with tin chloride // Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Technology). 2007. V. 41. № 5. P. 562–565. (in Russ.)
7. Gul V.E., Shenfil L.Z. Electroconductive polymer compositions. Moscow: Nauka Publ., 1984. 240 p. (in Russ.)
8. Komova N.N., Zaikov G.E., Kapitonov V.M., Prokhorov A.I. Analysis of modeling representation of polydisperse systems conductivity on example of salts filled elastomer // In: Progress in Chemical and Biochemical Physics, Kinetics and Thermodynamics. New York: Nova Science Publishers, Inc., 2007. P. 111–127.
9. Krylov V.K., Kolesnikov V.A., Tedoradze M.G., Komova N.N. Conductivity switching in thin polymer layers // Proceed. of the Seventh Annual Youth Conference IBCPRAS–VUZy (Institute for Biochemical Physics, Russian Academy of Sciences (RAS) – High Schools) "Biochemical Physics". November 12–14, 2007. P. 157–161. (in Russ.)
10. Komova N.N. Model representations of the electrical conductivity of systems consisting of polymers filled with a finely divided conductor // Proceed. of the All-Russian Scientific and Practical Conference "Mathematics, Informatics, Natural Science in Economics and Society". Moscow, Moscow University of Finance and Law, November 16–17, 2009. V. 2 P. 104–108. (in Russ.)
11. Garnier F. Conductive polymers // Uspekhi fizicheskikh nauk (Physics-Uspekhi). 1978. V. 157. Iss. 3. P. 513–527. (in Russ.)
12. Komova N.N., Kapitonov V.M., Barashkova I.I., Markov V.A. Effect of temperature on the conductivity

electrical conductivity of polyethylene filled carbon black / In: Pathways to Modern Physical Chemistry. An Engineering Approach with Multidisciplinary Applications / Ed. by R. Wolf, G.E. Zaikov, A.K. Haghi. Apply Academic Press, 2017. Chapter 20. P. 355–370.

14. Лачинов А.Н., Корнилов В.М., Загуренко Т.Г., Жеребов А.Ю. К вопросу о высокой проводимости несопряженных полимеров // ЖЭТФ. 2006. Т. 129. Вып. 4. С. 728–734.

15. Гутман Ф. Органические полупроводники. М.: Энергоатомиздат, 1990. 257 с.

16. Попова С.С., Денисов А.В., Рябухова Т.О., Окишева Н.А. Влияние химического модифицирования на электрические свойства межфазной границы пленочный катод/пленочный электролит // Конденсированные среды и межфазные границы. 2015. Т. 17. № 4. С. 487–497.

17. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М.: Наука, 1987. 678 с.

18. Street G.B. Electronic structure and transport in the organic amorphous semiconductor polypyrrole / In: Handbook of Conducting Polymers. V. 1. / Ed. T.E. Scotham. New York: Marcel Dekker, 1986. P. 265–278.

19. Травень В.Ф. Электронная структура и свойства органических молекул. М.: Химия, 1989. 267 с.

20. Криничный В.И. Природа и динамика нелинейных возбуждений в проводящих полимерах. Гетероароматические полимеры // Успехи химии. 1996. Т. 65. № 6. С. 565–580.

21. Шкловский Б.И., Эфрос А.Л. Теория протекания и проводимость сильно неоднородных сред // Успехи физ. наук. 1975. Т. 117. № 3. С. 401–435.

22. Mott N.F., Davis E.A. Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford University Press, 1978. 221 p.

23. Borsenberger P.M., Pautmeier L., Bassler H. Charge transport in disordered molecular solids // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 5447–5454.

24. Брыксин В.В., Дьяконов М.Н., Муждаба В.М., Ханин С.Д. Анализ характера прыжковой проводимости по частотной зависимости тангенса угла потерь // Физика твердого тела (ФТТ). 1981. Т. 23. № 5. С. 1516–1519.

25. Солодуха А.М. Особенности прыжковой электропроводности в тонких слоях триоксида вольфрама // Вестник ВГУ. Серия: Физика. 2005. № 2. С. 70–76.

26. Lee P.A., Nagaosa N., Wen X.-G. Doping a mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity // Rev. Modern Physics. 2006. V. 78. № 1. P. 17–85.

27. Тимонов А.М., Васильева А.М. Электронная проводимость полимерных соединений // Соросовский образовательный журнал. 2000. № 3. С. 33–39.

28. Gong S., Zhu Z.H., Li Z. Electron tunnelling and hopping effects on the temperature coefficient of resistance of carbon nanotube/polymer

of a composite polymer material containing a carbon filler / Materials of the X Int. Scientific and Practical Conference “Nainovite nauchni postizheniya – 2014” (“The Newest Scientific Achievements – 2014”). Sofia: “Byal Grad-BG” Ltd., 2014. V. 29. Chemistry and Chemical Technologies. Physics. P. 78–84. (in Russ.)

13. Komova N.N., Zibin D.I., Zaikov G.E. Thermodynamic aspects of the changes in the electrical conductivity of polyethylene filled carbon black / In: Pathways to Modern Physical Chemistry. An Engineering Approach with Multidisciplinary Applications / Ed. by R. Wolf, G.E. Zaikov, A.K. Haghi. Apply Academic Press, 2017. Chapter 20. P. 355–370.

14. Lachinov A.N., Kornilov V.M., Zagurenko T.G., Zherebov A.Yu. On the problem of high conductivity of non-conjugated polymers // Zhurnal teoreticheskoy i eksperimental'noy fiziki (Journal of Theoretical and Experimental Physics). 2006. V. 129. Iss. 4. P. 728–734. (in Russ.)

15. Gutman F. Organic semiconductors. Moscow: Energoatomizdat Publ., 1990. 257 p. (in Russ.)

16. Popova S.S., Denisov A.V., Ryabukhova T.O., Okisheva N.A. Effect of chemical modification on the electrical properties of the interphase boundary of a film cathode/film electrolyte // Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy (Condensed Media and Interface Boundaries). 2015. V. 17. № 4. P. 487–497. (in Russ.)

17. Bonch-Bruevich V.L., Kalashnikov S.G. Physics of semiconductors. Moscow: Nauka Publ., 1987. 678 p. (in Russ.)

18. Street G.B. Electronic structure and transport in the organic amorphous semiconductor polypyrrole / In: Handbook of Conducting Polymers. V. 1. / Ed. T.E. Scotham. New York: Marcel Dekker, 1986. P. 265–278.

19. Traven V.F. Electronic structure and properties of organic molecules. Moscow: Khimiya Publ., 1989. 267 p. (in Russ.)

20. Krynichny V.I. The nature and dynamics of nonlinear excitations in conducting polymers. Heteroaromatic polymers // Uspekhi khimii (Advances in Chemistry). 1996. V. 65. № 6. P. 565–580. (in Russ.)

21. Shklovsky B.I., Efros A.L. The theory of flow and conductivity of highly inhomogeneous media. // Uspekhi fizicheskikh nauk (Physics-Uspekhi). 1975. V. 117. № 3. P. 401–435. (in Russ.)

22. Mott N.F., Davis E.A. Electronic processes in non-crystalline materials. Oxford University Press, 1978. 221 p.

23. Borsenberger P.M., Pautmeier L., Bassler H. Charge transport in disordered molecular solids // J. Chem. Phys. 1991. V. 94. P. 5447–5454.

24. Bryksin V.V., Dyakonov M.N., Muzhdaba V.M., Khanin S.D. Analysis of the nature of hopping conductivity with respect to the frequency dependence of the loss angle tangent // Fizika tverdogo tela (FTT)

nanocomposites // *Phys. Chem. Chem. Phys.* . 2017. V. 19. P. 5113–5120.

29. Borsenberger P.M., Bassler H. The role of polar additives on charge transport in molecularly doped polymers // *Phys. Status Solidi (B)*. 1992. V. 170. Iss. 1. P. 291–302.

30. Efros A.L., Shklovskii B.I. Critical behaviour of conductivity and dielectric constant near the metal-non-metal transition threshold // *Phys. Status Solidi (B)*. 1976. V. 76. P. 475–485.

31. Emin D. Aspects of the theory of small-polarons in disordered materials / In: *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors* / eds. P.G. LeComber, J. Mort. London: Academic Press, 1973. P. 261–328.

32. Tyurin A., De Filipo G., Cupelli D., Nicoletta F.P., Mashin A., Chidichimo G. Particle size tuning in silver-polyacrylonitrile nanocomposites // *Express Polym. Lett.* 2010. V. 4. № 2. P. 71–78.

33. Psarras G.C., Tsangaris G.M., Psarras G.C., Kouloumbi N. Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems // *J. Materials Sci.* 1998. V. 33. № 8. P. 2027–2037.

34. Psarras G.C., Manolakaki E., Tsangaris G.M. Dielectric dispersion and ac conductivity in iron particles loaded polymer composites // *Composites. Part A: Appl. Sci. & Manufact.* 2003. V. 34. № 12. P. 1187–1198.

35. Psarras G.C. Hopping conductivity in polymer matrix-metal particles composites // *Composites. Part A: Appl. Sci. & Manufact.* 2006. V. 37. № 10. P. 1545–1553.

36. Dyre J.C. Universality of ac conduction in disordered solids // *Rev. Modern Physics*. 2000. V. 72. № 3. P. 873–892.

37. Schroder T.B., Dyre J.C. Scaling and universality of ac conduction in disordered solids // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. № 2. P. 310–313.

38. Энциклопедия полимеров: в 3-х т. Т. 3. Полиоксадиазолы. М.: Советская энциклопедия, 1977. 1152 с.

39. Волькенштейн М.В.. Строение и физические свойства молекул. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1955. 638 с.

40. Соколова Л.В., Татаринов Г.А. К вопросу о различии в структурной организации каучуков СКН и БНКС // *Каучук и резина*. 2017. Т. 76. № 5. С. 274–279.

41. Колесников В.А., Тедорадзе М.Г., Крылов В.К. Эффект переключения проводимости в тонких слоях широкозонных полимеров // *Материалы VI Междунар. научно-техн. конф. INTERMATIC 2007*. Москва, МИРЭА, 2007. С. 52–55.

42. Лачинов А.Н., Воробьева Е.В. Электроника тонких слоев широкозонных полимеров // *Успехи физ. наук*. 2006. Т. 176. № 12. С. 1249–1266.

43. Скалдин О.А., Жеребов А.Ю., Лачинов А.Н., Чувывров А.Н., Делев В.А. Зарядовая неустойчивость в тонких пленках органических полупроводников // *Письма в ЖЭТФ*. 1990. Т. 51. Вып. 3. С. 141–144.

(Solid State Physics). 1981. V. 23. № 5. P. 1516–1519. (in Russ.)

25. Solodukha A.M. Features of hopping electrical conductivity in thin layers of tungsten trioxide. // *Vestnik VGU. Seriya: Fizika. Matematika* (Proceedings of Voronezh State University. Series: Physics. Mathematics). 2005. № 2. P. 70–76. (in Russ.)

26. Lee P.A., Nagaosa N., Wen X.-G. Doping a mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity // *Rev. Modern Physics*. 2006. V. 78. № 1. P. 17–85.

27. Timonov A.M., Vasilyeva A.M. Electron conductivity of polymeric compounds // *Soros' Educational Journal*. 2000. № 3. P. 33–39. (in Russ.)

28. Gong S., Zhu Z.H., Li Z. Electron tunnelling and hopping effects on the temperature coefficient of resistance of carbon nanotube/polymer nanocomposites // *Phys. Chem. Chem. Phys.* . 2017. V. 19. P. 5113–5120.

29. Borsenberger P.M., Bassler H. The role of polar additives on charge transport in molecularly doped polymers // *Phys. Status Solidi (B)*. 1992. V. 170. Iss. 1. P. 291–302.

30. Efros A.L., Shklovskii B.I. Critical behaviour of conductivity and dielectric constant near the metal-non-metal transition threshold // *Phys. Status Solidi (B)*. 1976. V. 76. P. 475–485.

31. Emin D. Aspects of the theory of small-polarons in disordered materials / In: *Electronic and Structural Properties of Amorphous Semiconductors* / eds. P.G. LeComber, J. Mort. London: Academic Press, 1973. P. 261–328.

32. Tyurin A., De Filipo G., Cupelli D., Nicoletta F.P., Mashin A., Chidichimo G. Particle size tuning in silver-polyacrylonitrile nanocomposites // *Express Polym. Lett.* 2010. V. 4. № 2. P. 71–78.

33. Psarras G.C., Tsangaris G.M., Psarras G.C., Kouloumbi N. Electric modulus and interfacial polarization in composite polymeric systems // *J. Materials Sci.* 1998. V. 33. № 8. P. 2027–2037.

34. Psarras G.C., Manolakaki E., Tsangaris G.M. Dielectric dispersion and ac conductivity in iron particles loaded polymer composites // *Composites. Part A: Appl. Sci. & Manufact.* 2003. V. 34. № 12. P. 1187–1198.

35. Psarras G.C. Hopping conductivity in polymer matrix-metal particles composites // *Composites. Part A: Appl. Sci. & Manufact.* 2006. V. 37. № 10. P. 1545–1553.

36. Dyre J.C. Universality of ac conduction in disordered solids // *Reviews of Modern Physics*. 2000. V. 72. № 3. P. 873–892.

37. Schroder T.B., Dyre J.C. Scaling and universality of ac conduction in disordered solids // *Phys. Rev. Lett.* 2000. V. 84. № 2. P. 310–313.

38. Encyclopedia of polymers: in 3 vols. V. 3. Polyoxadiazoles. Moscow: Soviet Encyclopedia Publ., 1977. 1152 p. (in Russ.)

39. Volkenshtein M.V. Structure and physical

44. Ванников А.В., Тамеев А.Р., Козлов А.А. Влияние ориентационной упорядоченности транспортных центров на электронную подвижность в полимерных пленках // Высокомолек. соедин. А. 1998. Т. 40. № 7. С. 1164–1168.

45. Бартенев Г.М., Бартенева А.Г. Релаксационные свойства полимеров. М.: Химия, 1992. 384 с.

properties of molecules. Moscow-Leningrad: Academy of Sciences of USSR Publ., 1955. 638 p. (in Russ.)

40. Sokolova L.V., Tatarinov G.A. On the issue of the difference in the structural organization of SKN and BNSC rubbers // Kauchuk i rezina. 2017. V. 76. № 5. P. 274–279. (in Russ.)

41. Kolesnikov V.A., Tedoradze M.G., Krylov V.K. Conductivity switching effect in thin layers of wide-band polymers. // Proceed. of the VI Int. Scientific and Technical Conference INTERMATIC 2007. Moscow, MREA, 2007. P. 52–55. (in Russ.)

42. Lachinov A.N., Vorobyeva E.V. Electronics of thin layers of wide-band polymers // Uspekhi fizicheskikh nauk (Physics-Uspekhi). 2006. V. 176. № 12. P. 1249–1266. (in Russ.)

43. Skaldin O.A., Zherebov A.Yu., Lachinov A.N., Chuvyrov A.N., Delev V.A. Charge instability in thin films of organic semiconductors // Pis'ma v ZhETF (Letters to the Journal of Experimental and Theoretical Physics). 1990. V. 51. № 3. P. 141–144. (in Russ.)

44. Vannikov A.V., Tameev A.R., Kozlov A.A. Influence of orientational ordering of transport centers on electronic mobility in polymer films. // Vysokomolekul. Soedin. A (Polymer Science. A) 1998. V. 40. № 7. P. 1164–1168. (in Russ.)

45. Bartenev G.M., Barteneva A.G. Relaxation properties of polymers. Moscow: Khimiya Publ., 1992. 384 p. (in Russ.)

Об авторе:

Комова Нинель Николаевна, доцент, кандидат химических наук, доцент 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).

About the author:

Ninel' N. Komova, Docent, Ph.D. (Chemistry), Associate Professor 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).

Свидетельство о регистрации СМИ *ПИ № ФС77-64884* от 10 февраля 2016 г.

Подписано в печать 28.02.2018
Уч.-изд. листов 11.5

Формат 60×90/8
Тираж 100 экз.

Печать цифровая
Заказ 152

Московский технологический университет
119454, Москва, пр. Вернадского, 78.

Цена 998.90 руб.