

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

2

2019

ТОМ
XIV

www.finechem-mirea.ru

Главный редактор:

Проф. А.К. Фролкова

Заместитель главного редактора:

Проф. В.В. Фомичев

Редакционная коллегия:

Академик 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)

Чл.-корр. РАН Д.В. Пышный (Россия)

Акад. РАН А.С. Сигов (Россия)

Проф. В.А. Тверской (Россия)

Проф. А.М. Тойкка (Россия)

Проф. А. Трохимчук (Польша)

Акад. РАН А.Ю. Цивадзе (Россия)

Акад. РАН В.И. Швеиц (Россия)

Ответственный секретарь:

Доц. О.В. Есипова

Редакция:

Проф. Т.М. Буслаева

Проф. 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

«МИРЭА – Российский технологический университет»

Издается с февраля 2006 года

(прежнее название «Вестник МИТХТ»).

Выходит один раз в два месяца.

Editor-in-Chief:

Prof. A.K. Frolkova

Deputy Editor-in-Chief:

Prof. V.V. Fomichev

Editorial Board:

Acad. 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)

Corr. Member of RAS D.V. Pyshny (Russia)

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:

Prof. T.M. Buslaeva

Prof. 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

«MIREA – Russian Technological University»

Published from February 2006

(former name is «Vestnik MITHT»)

six times per year.

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Химия и технология органических веществ

Шапиро Б.И.

Наноархитектура агрегатов полиметиновых красителей

5

Chemistry and Technology of Organic Substances

Shapiro B.I.

Nanoarchitecture of aggregates of polymethine dyes

Теоретические основы химической технологии

Таран Ю.А., Козлов А.В., Таран А.Л.

Влияние образования отложений в порах фильтровальной перегородки на процесс фильтрации

15

Theoretical Bases of Chemical Technology

Taran Yu.A., Kozlov A.V., Taran A.L.

The formation of deposits on the walls of the pores in the filtering process

Яхьяев М.А., Гутенков В.С., Кардона К.А., Писаренко Ю.А.

Разработка реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила.
II. Анализ статики и моделирование процесса

23

Yakhyaev M.A., Gutenkov V.S., Cardona C.A., Pisarenko Yu.A.

Development of reaction-rectification process of obtaining mesityl oxide.
II. Analysis of statics and modeling of the process

Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений

Бойко Н.Н., Писарев Д.И., Жилиякова Е.Т., Малютина А.Ю., Новиков О.О.

Новая технология выделения эфирного масла из плодов укропа пахучего

33

Chemistry and Technology of Medicinal Compounds and Biologically Active Substances

Boyko N.N., Pisarev D.I., Zhilyakova E.T., Malyutina A.Yu., Novikov O.O.

A new technology for extraction of essential oil from *Anethum graveolens* L. fruits

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе

Бакеева И.В., Орлова М.А., Лозинский В.И.
Криогели поливинилового спирта, сформированные
из растворов полимера в диметилсульфоксиде
с добавками тетраметоксисилана

41

*Грицкова И.А., Сацкевич О.А., Ключин Е.С.,
Львовский А.И., Андреева А.В., Муха Н.С.,
Хаддаж М., Левачев С.М.*

Дисперсный состав полиметилметакрилатных
суспензий и молекулярные массы полимеров,
полученных суспензионной полимеризацией
в присутствии акриловых сополимеров
в качестве ПАВ

51

Марков А.В., Чижов А.С.
Электропроводящие саморегулирующиеся
материалы на основе полиэтиленовых
композиций с СВМПЭ и техническим углеродом

60

Химия и технология неорганических материалов

*Галанцев А.В., Дробот Д.В., Дороватовский
П.В., Хрусталёв В.Н.*
Комплекс лантана с неридроновой кислотой:
синтез и свойства

70

Аналитические методы в химии и химической технологии

*Кузьмин И.И., Чыонг Т.Х., Симакина Я.И.,
Михайлова А.В., Фабелинский Ю.И.*
Определение ионов меди(II) методом
спектроскопии диффузного отражения

78

Synthesis and Processing of Polymers and Polymeric Composites

Bakeeva I.V., Orlova M.A., Lozinsky V.I.
Poly(vinyl alcohol) cryogels formed
from polymer solutions in dimethyl sulfoxide
with tetramethoxysilane additives

*Gritskova I.A., Satskevich O.A., Klyuzhin E.C.,
Lvovsky A.I., Andreeva A.V., Mukha N.S.,
Haddaj M., Levachev S.M.*

The dispersion composition
of polymethylmethacrylate suspensions
and molecular weights of polymers obtained
by suspension polymerization in the presence
of acrylic copolymers as surfactants

Markov A.V., Chizhov A.S.
Self-regulating electrically conductive materials
based on polyethylene compositions
with UHMWPE and carbon black

Chemistry and Technology of Inorganic Materials

*Galantsev A.V., Drobot D.V., Dorovatovsky P.V.,
Khrustalev V.N.*
Lanthanum complex with neridronic acid:
Synthesis and properties

Analytical Methods in Chemistry and Chemical Technology

*Kuzmin I.I., Chyong T.Kh., Simakina Ya.I.,
Mikhailova A.V., Fabelinsky Yu.I.*
Determination of copper(II) ions by diffuse
reflectance spectroscopy method

Наноархитектура агрегатов полиметиновых красителей

Б.И. Шапиро

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

@Автор для переписки, e-mail: bishapiro@mail.ru

**Посвящается 125-летию со дня рождения моего учителя –
академика Якова Кивовича Сыркина**

В работе изложены авторские представления о новом научном направлении – наноархитектуре агрегатов полиметиновых красителей. В последние годы класс полиметиновых (цианиновых) красителей привлекает все большее внимание исследователей в области нанотехнологий из-за особенностей строения их хромофорной системы и их склонности к образованию полимолекулярных состояний – агрегатов красителей. На примере анионных тиатриметинцианиновых красителей изучены процессы формирования в водных растворах агрегатов с новыми оптическими и электронными свойствами. Показано, что агрегаты образуются по «блочному» механизму из димеров. При этом наноархитектура агрегатов определяется типом алкильного заместителя в мезоположении полиметиновой цепи красителя: C_2H_5 -группа способствует образованию длинноволновых J-агрегатов с упаковкой молекул типа «кирпичной кладки», а CH_3 -группа – коротковолновых H-агрегатов с упаковкой типа «стрелянки». Установлено образование пространственных изомеров – J- и H-агрегатов из цис- и транс-конформаций молекул красителей. Значительное влияние на формирование агрегированных форм анионных красителей оказывают неорганические и органические катионы, стабилизирующие высокоорганизованные структуры агрегатов.

Ключевые слова: полиметиновые красители (ПМК), J- и H-агрегаты ПМК, металлокомплексные агрегаты ПМК, наноархитектура агрегатов ПМК.

Nanoarchitecture of Aggregates of Polymethine Dyes

B.I. Shapiro

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

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

**Dedicated to the 125th anniversary of the birth of my teacher,
Academician Yakov Syrkin**

In recent years, the class of polymethine (cyanine) dyes has attracted increasing attention of researchers in the field of nanotechnology due to the structural features of their chromophore system and their tendency to form polymolecular states – dye aggregates. The processes of the formation of aggregates with new optical and electronic properties in aqueous solutions were studied as exemplified by anionic thiatrimethinecyanine dyes. It was shown that the aggregates are formed by a “block” mechanism from dimers. The nanoarchitecture of the aggregates is determined by the type of the alkyl substituent in the meso position of the polymethine chain of the dye. The C_2H_5 group promotes the formation of long-wavelength J-aggregates with the “brickwork” packing

of molecules. The CH_3 group promotes the formation of short-wave H-units with the “stepladder” packing of molecules. The formation of spatial isomers – J- and H-aggregates from cis and trans conformations of dye molecules – was established. Inorganic and organic cations, which stabilize highly organized aggregate structures, have a significant effect on the formation of aggregated forms of anionic dyes. Thus, the work presents the author's ideas about a new scientific direction – the nanoarchitecture of aggregates of polymethine dyes.

Keywords: polymethine dyes (PMD), J- and H-aggregates of PMD, metal complex aggregates of PMD, nanoarchitecture of PMD aggregates.

Постановка проблемы

При широком развитии оптических методов записи и хранения информации возрастает интерес к молекулярным ансамблям, построенным из окрашенных органических соединений – красителей, в качестве носителей информации. В настоящее время в рамках нанотехнологий особое значение приобретают агрегаты, построенные из малого числа молекул красителей. Речь идет о разработке методов управляемого формирования молекулярных ансамблей определенного строения с заданными оптическими и электронными свойствами, которые могут представлять интерес в качестве фотомаркеров в биологии и медицине, в органических фотоприемниках, в фотосенсорах, в солнечных элементах, в электролюминесцентных OLED-мониторах и в системах оптического преобразования информации [1]. Композиции агрегатов в виде «чернил» могут быть востребованы в печатных технологиях в оптоэлектронике.

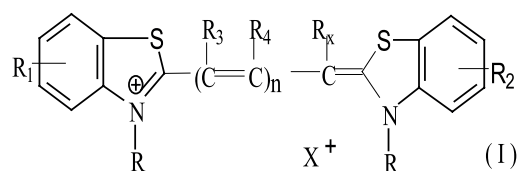
Полиметиновые красители (ПМК) являются уникальным классом органических красителей, так как они существенно отличаются от других известных красителей. Их коэффициенты молярной экстинкции достигают максимальных для красителей значений – $\varepsilon = 2\text{--}3 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Кроме того, плоскостность молекул полиметиновых красителей создает предпосылки для агрегации типа «плоскость – плоскость» [2] с образованием новых структур (агрегатов) с уникальными фотофизическими свойствами. Речь идет об управляемом формировании агрегатов красителей, в которых при действии света образуются специфические фотовозбужденные состояния – экситоны Френкеля, распространяющиеся по агрегату со скоростью, близкой к скорости света, без нагрева органического полупроводника, в отличие от традиционных неорганических полупроводников на основе кремния. По-видимому, это связано с делокализацией электронов в протяженных π -сопряженных системах цианиновых красителей и особенно в высокоупорядоченных π -системах агрегатов, образованных из плоских молекул красителей.

Целью работы было изучение влияния заместителей в полиметиновой цепи и в гетероциклических ядрах анионных тиатриметинцианиновых красителей на процессы агрегации в водных раст-

ворах, а также исследование структуры образующихся агрегатов. Особое внимание было уделено роли пространственных изомеров красителей при формировании высокоорганизованных структур агрегатов. Одна из задач исследования – изучение образования смешанных агрегатов с новыми электронными свойствами из красителей с различной длиной полиметиновой цепи. Приоритетная цель исследования заключалась в получении информации о nanoarchitecture молекулярных ансамблей полиметиновых красителей, образующихся под действием эффективных структурообразующих компонентов – многозарядных неорганических катионов и катионных органических полиэлектролитов.

Объекты исследования

Были синтезированы, охарактеризованы и исследованы 10 цианиновых красителей, отличающихся длиной полиметиновой цепи, заместителями в полиметиновой цепи и в гетероциклических ядрах, общей формулы I:



где $n = 1, 2$; $R = (\text{CH}_2)_3\text{SO}_3^-$; $R_1\text{--}R_x$ – различные заместители; X^+ – катион.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Известно [3–5], что в водном растворе молекулы мезо-алкилзамещенных тиатриметинцианинов могут находиться в виде двух пространственных изомеров: *EEZE* и *EEEE*, то есть моно-*цис*- и полностью *транс*-формах соответственно. Равновесие между *цис*- и *транс*-формами зависит от температуры и полярности среды. Считается [3], что в воде при низких температурах основной формой таких красителей является моно-*цис*-форма, однако нагревание способству-

ет переходу в полностью-*транс*-конформацию, максимум поглощения которой находится при более длинных волнах. В качестве примера на рис. 1 показано равновесие между двумя изомерами –

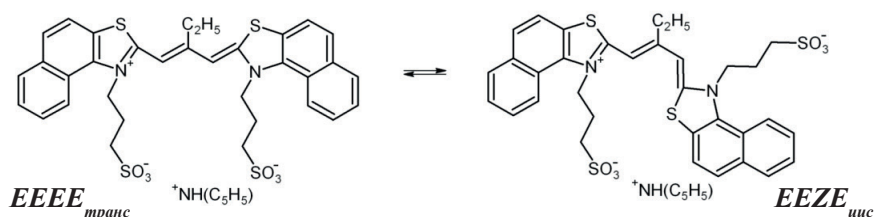


Рис. 1. Равновесие между двумя изомерами *мезо*-этилтиатриметинцианинов.

Уже отмечалось, что характерной особенностью плоских молекул полиметиновых красителей является их склонность к образованию ассоциатов, простейшими из которых являются димеры, и более сложные структуры J- и H-агрегатов, отличающиеся друг от друга углом упаковки молекул в агрегате. Наиболее вероятная двумерная структура J-агрегатов типа «кирпичной кладки» с углом упаковки 19° рассмотрена Куном [6, 7]. В настоящее время принято считать, что в J-агрегаты, образующиеся на поверхности реальных микрокристаллов AgHal-эмульсий, входит небольшое количество молекул красителей, в среднем от 4 до 10, в зависимости от типа красителя [8, 9].

В работе [3] показано, что исследованные *мезо*- C_2H_5 -замещенные тиатриметинцианиновые

красители в водных растворах образуют из димеров два J-агрегата, которые находятся в термодинамическом равновесии, как представлено на рис. 2. На основании температурных зависимостей спектров поглощения проведена атрибуция как димерных полос, так и полос поглощения J-агрегатов, и сделан вывод, что более длинноволновые димеры и J-агрегаты построены из *транс*-изомеров, а коротковолновые – из *цис*-изомеров красителей. Установлено, что добавление в раствор неорганических катионов смещает равновесие димер $\leftrightarrow$ J-агрегат в сторону J-агрегатов, что иллюстрируется рис. 3 [4]. При этом концентрация иона ($\log C$), которая вызывает сдвиг равновесия, существенно зависит от заряда катиона (Z), экспоненциально уменьшаясь с увеличением заряда катиона, как это показано на рис. 4.

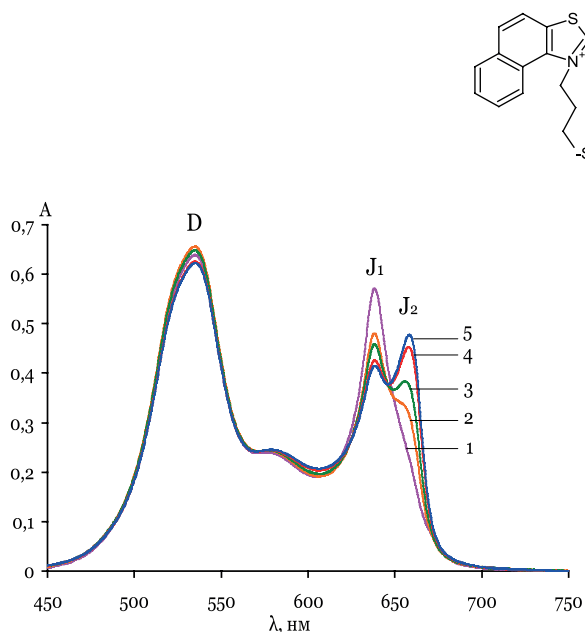


Рис. 2. Изменение спектров поглощения водного раствора тиатриметинцианина (1×10^{-5} М) во времени: 1 – сразу после приготовления раствора при 10°C ; 2–5 – в процессе выстаивания раствора при комнатной температуре (интервал между измерениями 7 мин).

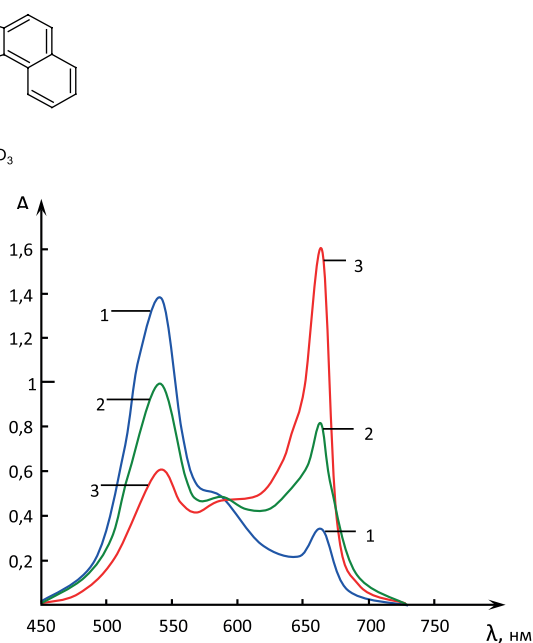


Рис. 3. Спектры поглощения тиатриметинцианина в водном растворе в присутствии $Nd_2(SO_4)_3$, комнатная температура, $C_{\text{кр}} = 1.3 \times 10^{-5}$ М. $C_{Nd^{3+}}$: 1 – 0 М; 2 – 1.7×10^{-7} М; 3 – 3.3×10^{-7} М.

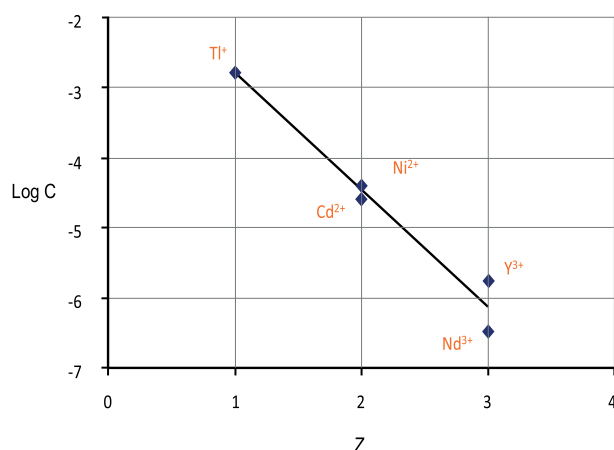


Рис. 4. Зависимость логарифма концентрации иона металла (logC), при которой наблюдается сдвиг равновесия димер $\leftrightarrow$ J-агрегат в сторону агрегата, от заряда катиона Z для тиатриметинцианина.

На основании экспериментальных исследований был сделан вывод о том, что образование более устойчивых металлокомплексных соединений, включающих агрегаты красителей и многозарядные катионы, способствует стабилизации J-агрегатов красителей. Впервые было показано, что многозарядные катионы стабилизируют оба пространственных изомера J-агрегатов *мезо*-этилзамещенных тиатриметинцианинов – J_{цис} и J_{транс}-агрегаты [4]. Общая схема равновесий в растворах красителей приведена на рис. 5. Показано, что образование J-агрегатов происходит по «блочному» механизму из двух димеров. Предполагаемое строение металлокомплексных координационных соединений красителей приведено на рис. 6 [4].

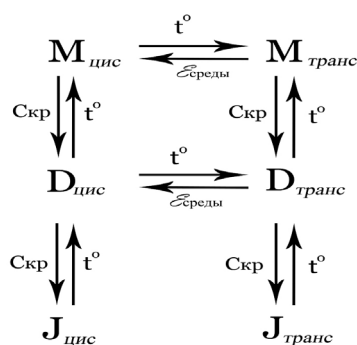


Рис. 5. Схема равновесий в растворах *мезо*-этилзамещенных тиатриметинцианинов.

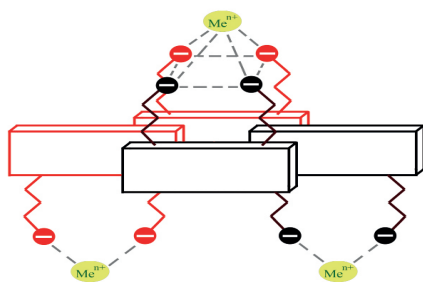


Рис. 6. Структура комплекса J-агрегата с Meⁿ⁺.

На четырех парах *мезо*-метил- и *мезо*-этил-замещенных тиатриметинцианиновых красителей, различающихся заместителями в 5,5'-положениях гетероциклических ядер, проведены сравнительные исследования влияния заместителей в полиметиновой цепи и в гетероциклических ядрах на морфологию образующихся агрегатов в водных растворах. Впервые для *мезо*-CH₃-замещенных тиатриметинцианинов установлено образование трех типов димеров и проведена их атрибуция к димерам, состоящим из *цис*-, *цис/транс*- и *транс*-конформаций красителей [5]. На рис. 7 приведены спектры поглощения для одного из исследованных красителей. Также впервые показано образование трех типов коротковолновых H-агрегатов из соответствующих трех форм димеров. Установлено, что введение в водные растворы красителей многозарядного неорганического катиона Eu⁺³ и катионных органических полиэлектролитов смещает равновесие nD $\leftrightarrow$ агрегат в сторону агрегатов, при этом для *мезо*-CH₃-замещенных красителей – в сторону H-агрегатов, а для *мезо*-C₂H₅-замещенных – в сторону J-агрегатов. На рис. 8 показано образование трех H-агрегатов из трех димеров для одного из *мезо*-CH₃-замещенных тиатриметинцианинов [5]. Установлено, что как J-агрегаты, так и H-агрегаты в разбавленных водных растворах красителей образуются по «блочному» механизму из двух димеров. На рис. 9 приведена схема образования трех типов димеров и H-агрегатов [5].

В рамках исследования наноархитектуры молекулярных ансамблей полиметиновых красителей показано, что замена более объемной этильной группы на метильную в *мезо*-положении тиатриметинцианинов изменяет характер упаковки молекул в ансамбле. C₂H₅-группа стимулирует упаковку типа «кирпичной кладки» с образованием узкой интенсивной полосы поглощения, батохромно сдвинутой относительно молекулярной полосы. CH₃-группа способствует формированию другой упаковки – типа «стремянки» с интенсивной полосой поглощения, гипсохромно сдвинутой относительно молекулярной полосы [5]. Таким образом, установлено, что небольшое изменение объема заместителя за счет высокой пространственной организации ансамбля кардинально изменяет его оптические и электронные свойства, то есть алкильная группа является своеобразным «геном» при построении молекулярных субструктур. На рис. 10. показаны схемы формирования J- и H-агрегатов из димеров типа «кирпичной кладки» и типа «стремянки».

В работе [10] впервые установлено, что введение в водный раствор красителя многозарядного катиона способствует не только формированию однослойного агрегата, но при увеличенных концентрациях катиона образуются также многослойные структуры

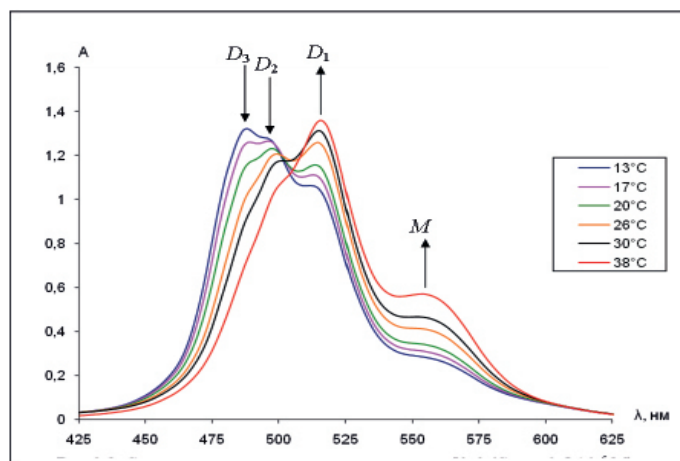
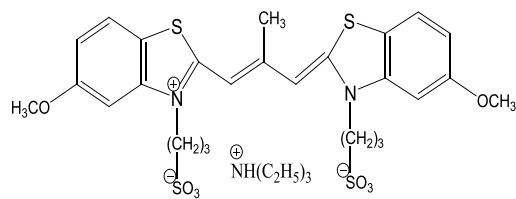


Рис. 7. Образование трех димеров красителя.

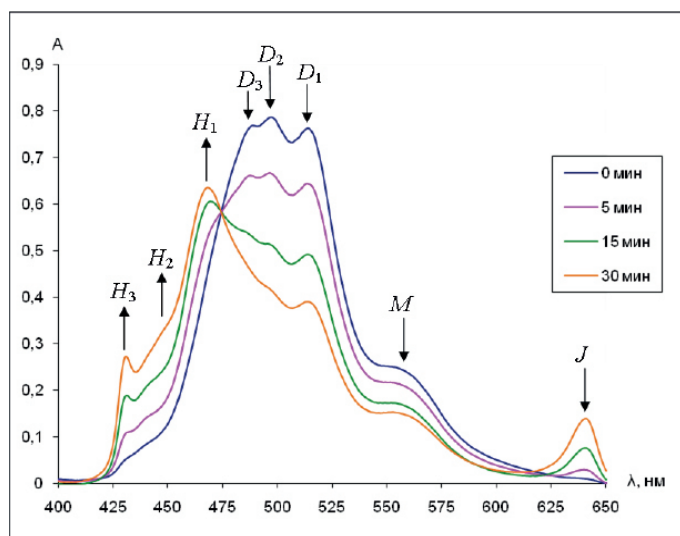


Рис. 8. Образование трех Н-агрегатов из трех димеров.

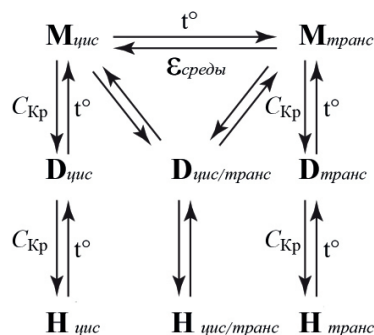
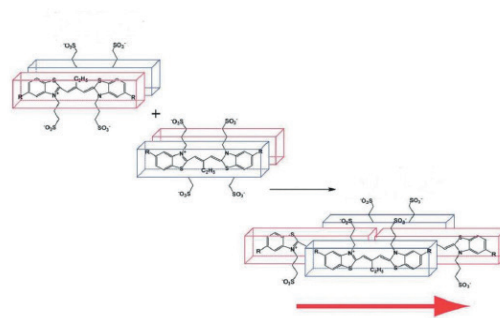


Рис. 9. Схема образования трех типов димеров и Н-агрегатов в растворе.

Ј-агрегатов. Это иллюстрируется рис. 11. На основании экспериментальных результатов был сделан вывод, что многозарядные катионы способствуют агрегации не только за счет «сборки» упорядоченных структур монослойных агрегатов, но также за счет образования мостиков между Ј-слоями анионных красителей и, таким образом, они участвуют в формировании трехмерных структур металлокомплексных органических фотополупроводниковых систем.

Ј-агрегат



Н-агрегат

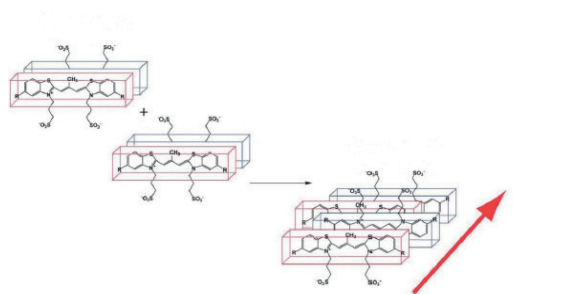
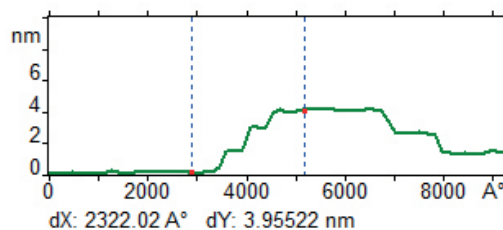
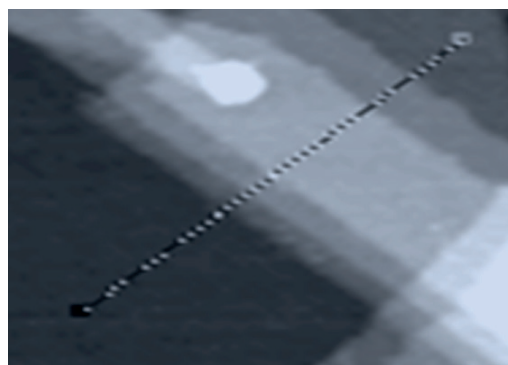


Рис. 10. Схемы формирования Ј- и Н-агрегатов (красной стрелкой показано направление дипольного момента).

Рис. 11. Атомно-силовая микроскопия многослойного Ј-агрегата, образованного из тианоометинцианина под действием катиона Mg^{2+} .

Как показано в [11], катионные водорастворимые полиэлектролиты, содержащие четвертичные атомы азота, также стимулируют синтез агрегатов триметинцианиновых красителей различного строения. Например, в спектре поглощения раствора натриевой соли 3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-9-этилтиатриметинцианина с этильной группой в *мезо*-положении полиметиновой цепи наблюдаются полосы поглощения только М- и D-форм красителя (рис. 12, кривая 1). Добавление в раствор красителя поли-*N,N*-диметил-*N,N*-диаллиламмонийхлорида (PDDA) приводит к появлению узкой интенсивной полосы поглощения, сдвинутой батохромно относительно молекулярной полосы и относящейся к J-агрегату красителя (рис. 12, кривая 2).

Это первый зафиксированный случай образования J-агрегата из незамещенного в гетероцических ядрах тиатриметинцианина, который свидетельствует об эффективности матричного синтеза агрегата на катионном полиэлектролите. Следовательно, у нас есть все основания рассматривать именно матричный синтез агрегатов красителей на катионных полиэлектролитах. При этом формирование агрегатов, как и в растворах без полиэлектролита, происходило преимущественного по «блочному» механизму из димеров красителей [10]. На основании совокупности полученных в работе результатов можно предположить, что матричный синтез агрегатов на катионных полиэлектролитах сводится к трем основным стадиям:

1 стадия – иммобилизация димера красителя на полиэлектролите за счет кулоновского взаимодействия между сульфогруппами димера и катионными центрами полиэлектролита;

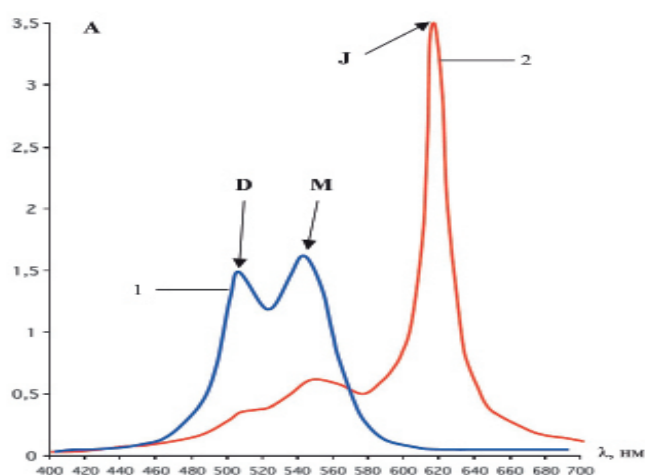


Рис. 12. Спектры поглощения водного раствора натриевой соли 3,3'-ди-(γ -сульфопропил)-9-этилтиатриметинцианина: 1 – индивидуально; 2 – с добавкой 0.1% мас. PDDA. Концентрация красителя $C_{кр} = 2.5 \times 10^{-5}$ М.

2 стадия – взаимодействие двух димеров – иммобилизованного и димера из раствора, в соответствии с «блочным механизмом» образования агрегатов из димеров;

3 стадия – формирование агрегатов на матрице полимера за счет сдвига молекул в двух димерах.

В работе установлено, что структура синтезированных на полиэлектролитах агрегатов в значительной степени определяется алкильным заместителем в *мезо*-положении полиметиновой цепи триметинцианинов: в случае *мезо*-этилзамещенных триметинцианинов образуются J-агрегаты с упаковкой типа «кирпичной кладки», а в случае *мезо*-метилзамещенных триметинцианинов – H-агрегаты с упаковкой типа «стремянки». Предполагаемые структуры образующихся агрегатов показаны на рис. 13 [11]. Направление дипольного момента перехода при действии света на J-агрегаты на рисунке показано красной стрелкой.

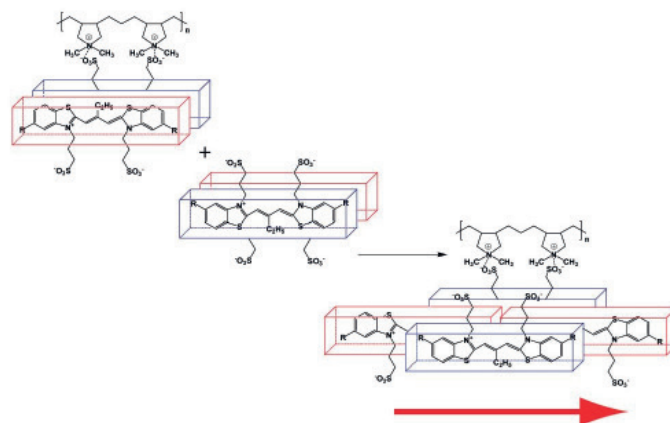


Рис. 13. Схема матричного синтеза J-агрегатов из *мезо*- C_2H_5 -замещенных тиатриметинцианинов под действием катионного полиэлектролита.

Основная схема процесса блочного строительства J-агрегатов из разных красителей в воде включает в себя предварительное образование димеров этих красителей при смещении равновесия *J-агрегат* $\leftrightarrow$ *димер* в сторону димеров нагреванием их раствора и последующее формирование сложных агрегатов при охлаждении систем [12, 13]. При смешивании растворов тиатриметинцианина и тиапентаметинцианина спектр поглощения полученной смеси представляет собой суммарную кривую полос исходных красителей (рис. 14, кривая 1). При нагревании растворов до температуры 50-80 °С J-агрегаты индивидуальных красителей разрушаются и появляются полосы, соответствующие поглощению димеров красителей (рис. 14, кривая 2). При последующем охлаждении растворов из димеров образуются новые J-агрегатные формы, включающие разные молекулы (рис. 14, кривая 3). Полоса поглощения смешанных J-агрега-

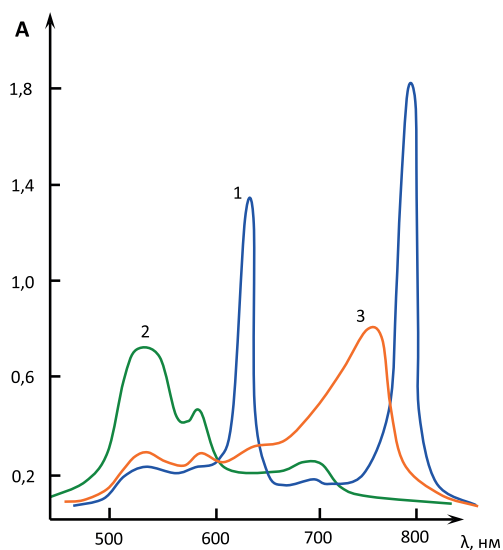


Рис. 14. Спектры поглощения смеси (1:1) водных растворов ($C = 1 \times 10^{-4}$ моль/л) тиатриметинцианина и тиапентаметинцианина после смешения при 20 °C (1), при нагревании смеси до 50 °C (2) и после охлаждения до комнатной температуры (3).

тов лежит в более длинноволновой области спектра по сравнению с полосой J-агрегатов тиатриметинцианина и гипсохромно смещена относительно поглощения J-агрегатов тиапентаметинцианина. Описанное явление имеет общий характер для тиацианинов, способных образовывать J-агрегаты в водных растворах и имеющих развитую π -сопряженную систему в гетероядрах. Таким образом, подбирая пары красителей, можно получать смешанные агрегаты с заданными спектральными свойствами.

Полученные смешанные J-агрегаты, по-видимому, являются гомогенными образованиями типа твердых растворов красителей, что подтверждается характером их спектров флуоресценции. Как следует из рис. 15, индивидуальным полосам поглощения J-агрегатов исходных красителей и их смеси (рис. 15а) соответствуют собственные полосы люминесценции (рис. 15б). Таким образом, рассматриваемый метод «блочного» строительства J-агрегатов в растворе оказывается весьма эффективным способом получения J-агрегатов из цианиновых красителей с различной длиной полиметиновой цепи, а также смешанных J-агрегатов из них. Это открывает путь для формирования сложных организованных структур – молекулярных ансамблей с новыми оптическими свойствами.

Подобно блочному механизму образования J-агрегатов из димеров индивидуальных красителей рассмотрен блочный механизм образования J-агрегатов из димеров различных красителей под действием ионов Eu^{+3} . Когда смешанные J-агрегаты образуются из димеров красителей с различной длиной

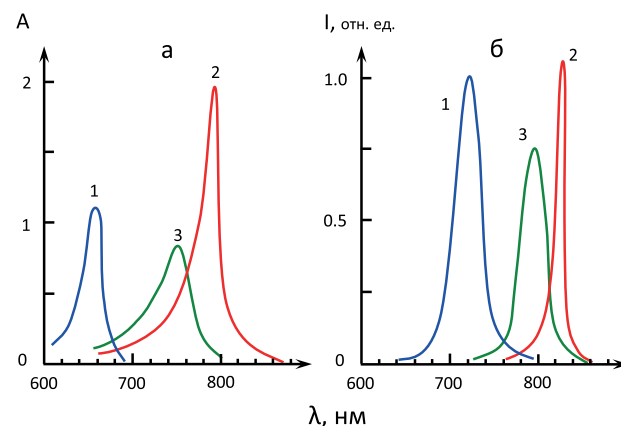


Рис. 15. Спектры поглощения (а) и флуоресценции (б) J-агрегатов тиатриметинцианина (1) и тиапентаметинцианина (2) и их смеси (3) в водных растворах.

хромофоров (l_1 и l_2), углы сдвига молекул в димерах α_1 и α_2 могут быть разными. Значения углов α_1 и α_2 определяются энергией взаимодействия красителей в J-агрегате особенно благодаря образованию металлокомплексного соединения. Таким образом, варьируя структуры красителей, образующих смешанные J-агрегаты, можно в широком интервале изменять оптические и электронные свойства оптических элементов для нанотехнологий. Схема образования смешанных J-агрегатов показана на рис. 16.

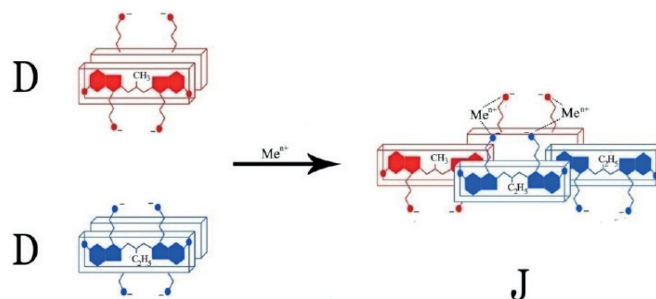


Рис. 16. Схема образования смешанных металлокомплексных J-агрегатов.

Подробно изучена термодинамика процессов Н- и J-агрегации красителей в водных растворах [12, 13]. Определены константы равновесий $nD \leftrightarrow \text{агрегат}$, а также термодинамические параметры ΔG , ΔH и ΔS . На основании термодинамических данных сделан вывод о том, что Н-агрегаты являются более высокоорганизованными полимолекулярными структурами, чем J-агрегаты. Показано, что введение в раствор красителей многозарядного иона Eu^{+3} , а также катионных органических полиэлектролитов способствует агрегации и стабилизации образующихся агрегатов. При этом введение в растворы тиатриметинцианинов катионных полиэлектролитов приводит к значительному (~2-х-кратному) уменьшению ΔH и, особенно,

ΔS (до 4-х раз) при H_{trans} -агрегации. Установлено, что наличие электроноакцепторного хлора или фенильного фрагмента в 5,5'-положениях гетероядер *мезо*-метилзамещенных тиатриметинцианинов повышают склонность красителя к самопроизвольной Н-агрегации, что подтверждается большими абсолютными значениями изменения свободной энергии Гиббса (при равных температурах), а также ΔH и ΔS .

Выводы

1. На примере *мезо*-алкилзамещенных тиатриметинцианинов показано, что метильный заместитель стимулирует образование Н-агрегатов, а этильный заместитель – J-агрегатов.
2. Показано, что образование агрегатов происходит из димеров по «блочному механизму».
3. Установлено, что благодаря существованию пространственных изомеров красителей в растворах наблюдается образование нескольких форм агрегатов.
4. Впервые для *мезо*-CH₃-замещенных тиатриметинцианинов установлено образование трех типов димеров и проведена их атрибуция. Также впервые показано образование трех типов Н-агрегатов из трех форм димеров.
5. Установлено, что многозарядные катионы и катионные органические полиэлектролиты смещают равновесие димер $\leftrightarrow$ агрегат в сторону агрегатов, при этом для *мезо*-CH₃-замещенных тиатриметинцианинов – в сторону Н-агрегатов, а для *мезо*-C₂H₅-замещенных – в сторону J-агрегатов.
6. Впервые показано образование смешанных J-агрегатов из красителей с разной длиной полиметиновой цепи под действием многозарядных катионов.
7. Таким образом, в работе установлено, что, изменяя объем заместителей в *мезо*-положении полиметиновой цепи тиатриметинцианинов, можно управлять морфологией агрегатов. Следовательно, заместитель в *мезо*-положении полиметиновой цепи является своеобразным регулятором (геном) формирования наноархитектуры агрегатов.
8. Показано, что, варьируя заместители в тиатриметинцианиновых красителях, за счет высокой пространственной организации молекулярных ансамблей можно кардинально изменять их оптические и электронные свойства, что представляет несомненный интерес для оптонанотехнологий.

Заключение

Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей относятся к области нанохимии и нанотехнологии. Весьма характерно, что эволюционное усложнение природных органических информационных

систем нашло свое отражение и в искусственных супрамолекулярных структурах на основе полиметиновых красителей – J- и Н-агрегатах. Усложнение супрамолекулярных структур агрегатов включает в себя как формирование металлокомплексных агрегатов с участием многозарядных катионов, так и образование смешанных агрегатов из нескольких красителей, отличающихся положением электронных уровней в них. Дальнейшее развитие этого направления связано с усложнением структуры агрегатов и, в частности, с получением мультислойных и мультихромных агрегатов, в которых формируется новая система из параллельных слоев агрегатов одного и того же или различных красителей [14–16].

Основная парадигма развития химии композиционных супрамолекулярных структур заключается в том, что усложнение структур приводит к появлению новых качеств системы, в частности, к мультихромности и к увеличению эффективности фотоэлектрического преобразования. Особенно следует отметить, что начальная стадия фотопроцессов в искусственно организованных системах агрегатов полиметиновых красителей и в природных процессах фотосинтеза растений, прошедших длительную многовековую эволюцию, практически идентична. Она заключается в образовании экситонов Френкеля при действии света. Таким образом, полиметиновые красители в форме агрегатов обладают уникальными оптофизическими свойствами, как за счет интенсивного поглощения света, так и за счет эффективного преобразования электромагнитного излучения в энергию носителей электрических зарядов. Полиметиновые красители самопроизвольно или под действием дополнительно вводимых веществ формируют в растворах высокоорганизованные органические полупроводники. Образование агрегатов в растворе идет ступенчатым образом по «блочному механизму», что позволяет целенаправленно управлять процессом синтеза наночастиц необходимого размера и морфологии для элементов оптоэлектроники. Формирование агрегатов анионных полиметиновых красителей катализируется неорганическими и органическими катионами, которые повышают термическую и фотохимическую стабильность агрегатов в образующихся комплексных соединениях. Агрегаты полиметиновых красителей, несомненно, перспективны в качестве наноразмерных оптических сенсоров в органических фотоматрицах и в солнечных фотопреобразователях.

Автор выражает искреннюю благодарность А.И. Толмачеву, Ю.Л. Сломинскому, В.А. Кузьмину, В.А. Тверскому и А.Д. Некрасову за экспериментальную помощь и полезное обсуждение результатов.

Список литературы:

References:

1. Шапиро Б.И. Молекулярные ансамбли полиметиновых красителей // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 5. С. 484–510.
2. Шапиро Б.И. Теоретические начала фотографического процесса. М.: Эдиториал УРСС. 2000. 288 с.
3. Шапиро Б.И., Белоножкина Е.А., Кузьмин В.А. *Цис-, транс-агрегаты тиатриметинцианиновых красителей* // Российские нанотехнологии. 2009. Т. 4. № 1-2. С. 92–98.
4. Шапиро Б.И., Белоножкина Е.А., Тяпина О.А., Кузьмин В.А. Влияние многозарядных неорганических и органических катионов на J-агрегацию полиметиновых красителей // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 1–1. С. 67–71.
5. Шапиро Б.И., Соколова Л.С., Кузьмин В.А., Толмачев А.И., Сломинский Ю.Л., Брикс Ю.Л. Влияние мезо-алкильных заместителей в полиметиновой цепи тиакарбоцианинов на морфологию агрегатов красителей // Российские нанотехнологии. 2012. Т. 7. № 5-6. С. 28–33.
6. Dietz F.J. Die Aggregation der Cyaninfarbstoffe und ihre Bedeutung für die spektrale Sensibilisierung // *Signalaufzeichnungsmater.* 1973. V.1. № 3. P. 157–180.
7. J-aggregates / Ed. T. Kobayashi. Singapore, New Jersey, London, Hong Kong: World Scientific Publishing Company, 1996. 228 p.
8. Saijo H., Isshiki T., Shiojiri M., Ohtani H., Ning G., Ogawa K. // *Int. East-West Symposium III. Hawaii*, 1992. P. B-37.
9. Maskasky J.E. The orientation of individual J-aggregates on cubic AgCl and AgBr emulsion grains // *J. Imag. Sci. Technol.* 1991. V. 35. № 1. P. 29–36.
10. Шапиро Б.И., Манулик Е.В., Прохоров В.В. Мульти-слийные J-агрегаты цианиновых красителей // Российские нанотехнологии. 2016. Т. 11. № 5-6. С. 10–13.
11. Шапиро Б.И., Исаева А.Н., Тверской В.А. Матричный синтез агрегатов карбоцианиновых красителей на катионных полиэлектролитах // Российские нанотехнологии. 2010. Т. 5. № 7-8. С. 35–40.
12. Некрасов А.Д., Шапиро Б.И. Влияние многозарядных парамагнитных катионов металлов на J-агрегацию тиацианиновых красителей // *Химия высоких энергий*. 2011. Т. 45. № 2. С. 162–168.
13. Некрасов А.Д., Шапиро Б.И., Толмачев А.И., Сломинский Ю.Л., Кузьмин В.А. Влияние органических полиэлектролитов на H*-агрегацию мезо-метилзамещенных тиакарбоцианиновых красителей // *Химия высоких энергий*. 2011. Т. 45. № 6. С. 563–569.
14. Шапиро Б.И., Некрасов А.Д., Кривобок В.С., Манулик Е.В., Лебедев В.С. Синтез и фотофизические свойства мультихромных нанокристаллов полиметиновых красителей // Российские нанотехнологии. 2018. Т. 13. № 5-6. С. 67–75.
15. Шапиро Б.И., Некрасов А.Д., Манулик Е.В., Кривобок В.С., Лебедев В.С. Оптические и фотоэлектрические свойства мультихромных J-агрегатов цианиновых красителей // *Квантовая электроника*. 2018. Т. 48. № 9. С. 856–866.
16. Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Krivobok V.S., Lebedev V.S. Optical properties of molecular nanocrystals consisting of J-aggregates of anionic and cationic cyanine dyes // *Optics Express*. 2018. V. 26. № 23. P. 30324–30337.
1. Shapiro B.I. Molecular assemblies of polymethine dyes. *Russ Chem Rev.* 2006; 75 (5):433-456. DOI: <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n05ABEH001208>
2. Shapiro B.I. Theoretical beginnings of the photographic process. M.: Editorial URSS Publ., 2000. 288 p. (in Russ.).
3. Shapiro B.I., Belonozhkina E.A., Kuz'min V.A. *Cis-, trans-aggregates of thiatrimethine cyanine dyes. Nanotechnologies in Russia.* 2009; 4(1-2):38-44.
4. Shapiro B.I., Belonozhkina E.A., Tyapina O.A., Kuz'min V.A. Influence of multicharged inorganic and organic cations on J-aggregation of polymethine dyes. *Nanotechnologies in Russia.* 2010; 5(1-2):58-66.
5. Shapiro B.I., Sokolova L.S., Kuz'min V.A., Tolmachev A.I., Slominskii Y.L., Briks Y.L. Effect of meso-alkyl substituents in polymethine chain of thiacyanines on the morphology of dye aggregates. *Nanotechnologies in Russia.* 2012; 7(5-6):205–212.
6. Dietz F.J. Die Aggregation der Cyaninfarbstoffe und ihre Bedeutung für die spektrale Sensibilisierung. *Signalaufzeichnungsmater.* 1973; 1(3):157-180.
7. J-aggregates / Ed. T. Kobayashi. Singapore, New Jersey, London, Hong Kong: World Scientific Publishing Company, 1996. 228 p.
8. Saijo H., Isshiki T., Shiojiri M., Ohtani H., Ning G., Ogawa K. *Int. East-West Symposium III. Hawaii*, 1992. P. B-37.
9. Maskasky J.E. The orientation of individual J-aggregates on cubic AgCl and AgBr emulsion grains. *J. Imag. Sci. Technol.* 1991; 35(1):29-36.
10. Shapiro B.I., Manulik E.V., Prokhorov V.V. Multilayer J-aggregates of cyanine dyes. *Rossiiskie nanotehnologii (Nanotechnologies in Russia).* 2016; 11(5-6):10-13. (in Russ.)
11. Shapiro B.I., Isaeva A.N., Tverskoi V.A. The matrix synthesis of carbocyanine aggregates on cationic polyelectrolytes. *Nanotechnologies in Russia.* 2010; 5(7-8): 427-434.
12. Nekrasov A.D., Shapiro B.I. Effect of multiply charged paramagnetic metal cations on J-aggregation of thiacyanine dyes. *High Energy Chemistry.* 2011; 45(2):162-168.
13. Nekrasov A.D., Shapiro B.I., Tolmachev A.I., Slonimskii Yu.L., Kuz'min V.A. Effect of organic polyelectrolytes on H*-aggregation of meso-methyl-substituted thiacyanocyanine dyes. *High Energy Chemistry.* 2011; 45(6): 525-531.
14. Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Krivobok V.S., Manulik E.V., Lebedev V.S. Synthesis and photophysical properties of multichromic nanocrystals of polymethine dyes. *Rossiiskie nanotehnologii (Nanotechnologies in Russia).* 2018; 13(5-6): 67-75. (in Russ.)
15. Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Krivobok V.S., Manulik E.V., Lebedev V.S. Optical and photoelectric properties of multichromic cyanine dye J-aggregates. *Kvantovaya Elektronika (Quantum Electronics).* 2018; 48(9):856-866. (in Russ.)
16. Shapiro B.I., Nekrasov A.D., Krivobok V.S., Lebedev V.S. Optical properties of molecular nanocrystals consisting of J-aggregates of anionic and cationic cyanine dyes. *Optics Express.* 2018; 26(23):30324-30337.

Об авторе:

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

About the author:

Boris I. Shapiro, D.Sc. (Chemistry), Professor of the Syrkin Chair of Physical Chemistry, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Для цитирования: Шапиро Б.И. Наноархитектура агрегатов полиметиновых красителей // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 2. С. 5–14. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-5-14

For citation: Shapiro B.I. Nanoarchitecture of aggregates of polymethine dyes. *Tonkie Khim. Tekhnol. = Fine Chemical Technologies*. 2019; 14(2):5-14. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-5-14

Влияние образования отложений в порах фильтровальной перегородки на процесс фильтрации

Ю.А. Таран[@], А.В. Козлов, **А.Л. Таран**

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

[@] Автор для переписки, e-mail: capsula2@mail.ru

Целью работы является рассмотрение механизма закупоривания пор фильтрующего блока мелкими частицами из протекающего внутри них потока фильтрата. Теоретические представления о ходе процесса фильтрования с отложением на стенках пор частиц мелких фракций из фильтрата и отнесение его основ к протеканию процессов с перестройкой из исходной структуры в конечную позволяют описать процесс закупорки пор, используя хорошо изученные представления известных процессов с фазовыми превращениями (в частности, кристаллизацию). Опираясь на эту аналогию и подход к описанию процесса превращения «старой» структуры в «новую» во времени, рассчитали скорости зарождения центров отложений (ω_{nuc}), линейную и объемную скорости (v_{lin}) роста отложений в порах фильтровального блока фильтра при различных значениях движущей силы процесса, разности давлений в системе, при разных концентрациях твердых частиц в суспензии. Получили интерполяционные и экстраполяционные зависимости для анализа механизмов образования и роста отложений определения и расчета этих (ω_{nuc} , v_{lin}) скоростей. С использованием представлений неравновесной термодинамики для оценки влияния движущих сил изучено их влияние (изменения концентрации твердых частиц в суспензии фильтрата и перепада давления на фильтрующем слое) на динамику процесса фильтрования. Используя полученные данные, можно найти степень закупоривания сквозных пор, которая определяет условия проведения фильтрации, тип фильтровальной перегородки, габаритные размеры фильтра.

Ключевые слова: фильтрация, закупоривание пор, процессы со структурной перестройкой системы, неравновесная термодинамика.

The Formation of Deposits on the Walls of the Pores in the Filtering Process

Yuliya A. Taran[@], Alexey V. Kozlov, **Alexander L. Taran**

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

[@] Corresponding author e-mail: capsula2@mail.ru

The aim of the work is to consider the mechanism of clogging the pores of the filter unit by small particles from the flow of filtrate inside them. Theoretical ideas about the process of filtering with the deposition of small particles from the filtrate on the pore walls and attribution of its fundamentals to restructuring from the original structure to the final structure allow to describe the process of clogging the pores using well studied concepts of known processes with phase transformations (in particular, crystallization). Based on this analogy and the approach to the description of the transformation of the "old" structure into a "new" one in time, using experimental data and their processing we calculated the rate of nucleation of the sediment centers (ω_{nuc}), the linear (v_{lin}) and volumetric rates of sediment plaques growth in the pores of the filter unit at different values of the process driving force, at different pressure difference in the system, and at different concentrations of solid particles in the suspension. Interpolation and extrapolation dependences were obtained for analyzing the mechanisms of sediments formation and growth for determining and calculating these (ω_{nuc} , v_{lin}) rates. Using the concepts of nonequilibrium thermodynamics to assess the influence of the driving forces we studied their influence (changes in the concentration of solid particles in the filtrate suspension and pressure drop across the filtering layer) on the dynamics of the filtration process. Using the data obtained it is possible to find the degree of clogging of through pores, which determines the filtration conditions, the filter septum type, and the filter overall dimensions.

Keywords: filtration, pore plugging, processes with the restructuring of the system, nonequilibrium thermodynamics.

Фильтрация – распространенный процесс [1–3], осложненный разной номенклатурой суспензий, различиями в их стабильности, физико-химических свойствах, размерах, формах частиц твердой фазы и др. В зависимости от размера частицы могут не только задерживаться на фильтрующей поверхности, перекрывая вход в поры фильтровальной перегородки или намывного слоя, но и проходить сквозь нее, двигаясь с потоком фильтрата по каналу пор. Проникшие в сквозные поры частицы могут откладываться на их стенках, накапливаясь там, образуя отложения (в случае кровеносных сосудов – это отложения холестерина, в медицине именуемые «бляшками»), которые со временем перекрывают живое сечение каналов. Это приводит к нежелательному увеличению сопротивления фильтровальной перегородки.

Состояние системы в виде суспензии, образованной частицами и сплошной фазой, обладающей известными свойствами, назовем начальным состоянием системы. Состояние системы с уже отложившимися на стенках проточных пор фильтра частицами, обладающую другими свойствами, назовем конечным. Мы имеем два состояния одной системы и рассматриваем превращения в ней (перестройку структур) за счет зарождения и роста центров отложения осадка на стенках пор, проводя формальную аналогию процесса фильтрации с закупориванием пор с процессами со структурной перестройкой системы (кристаллизация, сублимация, растворение и др.) [4–6]. Кинетика образования новой фазы в этих процессах определяется скоростями зарождения ω_{nuc} и линейными скоростями роста v_{lin} центров новой фазы. Под фазами мы понимаем состояния рассматриваемой системы, отличающиеся друг от

друга строением, энергией, физико-механическими свойствами [4–6].

Динамику закупоривания пор, пользуясь представлениями о формальной аналогии процессов со структурной перестройкой системы [4–6], можно выразить как степень превращения η «старой» фазы в «новую», которая будет зависеть от скорости зарождения ω_{nuc} и линейной скорости роста v_{lin} центров превращения (образования «бляшек», закупоривающих поры, из стабильной суспензии [4]. Эти скорости, в свою очередь, зависят от разности давлений ΔP , создаваемой в системе на фильтровальной перегородке, и концентрации твердых частиц в суспензии ΔC . В связи с нелинейностью таких задач их решают численно [5, 6], а в ограниченном числе случаев – аналитически [7].

Таким образом, на процесс влияют две движущие силы, определяющие его динамику, следовательно, с их помощью можно управлять процессом. Настоящая работа посвящена созданию модельных представлений о фильтрации с закупоркой пор (с нелинейностями 1–3-го рода) методами вычислительного и физического экспериментов и определению параметров, влияющих на динамику процесса.

Экспериментальная часть

Физический эксперимент проводили на промышленных образцах неорганической и органической природы: конверсионном меле, получаемом из отходов производства как побочный продукт при изготовлении удобрений NPK 16:16:16 [8], и молочной сыворотке, получаемой отделением от продукции маслозавода. Эксперимент проводили на барабанном вакуум-филтре марки БОН1-1,0-1У (БОУ1-1,0) под вакуумом 730 ± 10 мм рт. ст.

Суспензию непрерывно подавали в ванну фильтра. Вакуум в барабанном фильтре создавали при помощи масляного вакуум-насоса, в том числе обеспечивающего движущую силу процесса фильтрации.

Фиксировали изменение объема фильтрата во времени $V_f(\tau)$ при различных движущих силах: при ряде значений разности давления ΔP , создаваемого в системе при постоянной концентрации твердых частиц в суспензии, и нескольких значениях концентрации твердых частиц в суспензии ΔC при постоянном перепаде давления ΔP .

Обработкой выборки экспериментальных данных из 20 параллельных опытов экспериментальных данных определяли доверительный интервал с вероятностью 90%. Погрешность экспериментальных данных не превышала 10% с вероятностью 90% (отсечки на кривых на рис. 1–3).

Окончание индукционного периода τ_{ind} свидетельствует о возникновении и росте зародышей отложений. Вероятностный характер определения τ_{ind} компенсировался увеличенным массивом экспериментов [4].

Выразим поток фильтрата через массовый поток твердых частиц в единицу времени через единицу поверхности фильтра.

До момента появления зародышей отложений, закупоривающих каналы фильтровальной перегородки, массовый поток равен:

$$q_m = \frac{V\rho C}{S\tau_{ind}} \quad (1)$$

После образования и роста центров отложений поток начнет уменьшаться:

$$q_m(\tau) = \frac{V(\tau)\rho C}{S\tau} \quad (2)$$

Зная, как изменяется поток во времени, выразим через него степень превращения (долю «закупоренности» проточных каналов фильтровальной перегородки отложениями на стенке сквозных пор):

$$\eta(\tau) = 1 - \frac{q_m(\tau)}{q_m} \quad (3)$$

Тогда возможно представить динамику закупоривания фильтра от влияния разности давлений и концентрации для конверсионного мела (рис. 1).

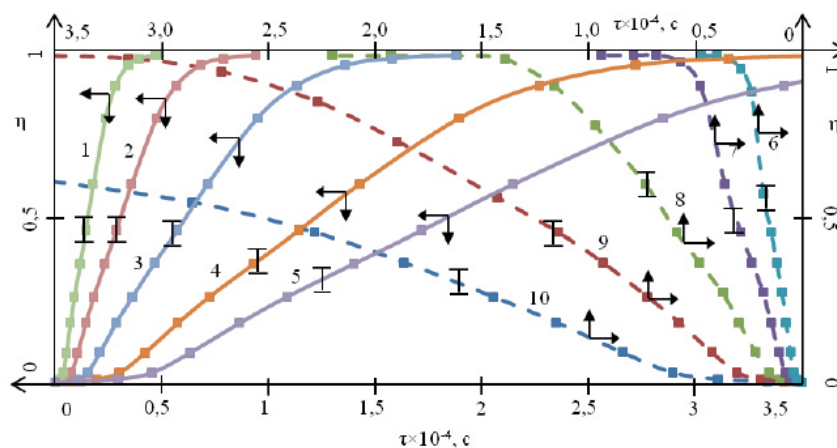


Рис. 1. Зависимость степени превращения (закупоренности) от времени для конверсионного мела – при различных концентрациях твердых частиц в суспензии ($\text{м}^3 \text{тв}/\text{м}^3$) и постоянной разности давлений $\Delta P = 9.8 \pm 0.98 \text{ кПа}$ (сплошная линия): 1 – 0.08; 2 – 0.04; 3 – 0.02; 4 – 0.01, 5 – 0.005; при различных разностях давлений (кПа) в системе и постоянной концентрации твердых частиц $\Delta C = 0.02 \pm 0.002 \text{ м}^3 \text{тв}/\text{м}^3$ (штриховая линия): 6 – 39.2; 7 – 19.6; 8 – 9.8; 9 – 4.9; 10 – 2.45.

Результаты и их обсуждение

Оценить общность предлагаемого подхода, в частности, диапазон его применения и воспроизводимость полученных результатов можно, проводя подобное исследование на принципиально различных промышленных объектах: молочной сыворотке и конверсионном меле. В ходе фильтрования молочной сыворотки отмечено, что процесс качественно не отличается от фильтрования конверсионного мела.

Из зависимости степени превращения от времени при различных значениях движущих сил следует, что с ростом перепада давления в системе ΔP поры заполняются быстрее, такая же картина наблюдается и с ростом концентрации твердых частиц. Согласно представлениям неравновесной термодинамики, степень превращения $\eta(\tau)$ выражается через сумму удельных потоков, вызванных движущими силами – перепадом давления в системе и концентрацией твердых частиц. Степень превращения описывается

уравнением Колмогорова-Аврами [9], позволяющим установить связь между движущими силами процесса фильтрации и скоростями зарождения ω_{nucl} и роста v_{lin} новых отложений:

$$\eta(\tau) = 1 - \frac{q_m(\tau)}{q_m} = 1 - \frac{A_{m,c}\Delta C + A_{m,p}\Delta P}{q_m} = 1 - \exp\left(-\beta \frac{1}{n+1} \omega_{nucl} v_{lin}^n \tau^{n+1}\right) \quad (4)$$

Коэффициенты переноса $A_{m,c}$ и $A_{m,p}$ вычисляют с помощью минимизации квадратичного отклонения экспериментальных и расчетных значений:

$$\sum_n |q_m^{\text{exp}} - q_m^{\text{calc}}|^2 \xrightarrow{A_{m,c}, A_{m,p}} \min \quad (5)$$

Чтобы получить зависимость скоростей зарождения и роста от концентрации твердых частиц

в суспензии $\omega_{nucl} = f(\Delta C)$ и $v_{lin} = f(\Delta C)$ (рис. 2), необходимо условно выразить уравнение (4) через одну движущую силу:

$$\eta(\tau) = 1 - \frac{q_m(\tau)}{q_m} = 1 - \frac{\Delta C \left(A_{m,c} + \frac{A_{m,p}\Delta P}{\Delta C} \right)}{q_m} = 1 - \exp\left(-\beta \frac{1}{n+1} \omega_{nucl} v_{lin}^n \tau^{n+1}\right) \quad (6)$$

Зная левую часть уравнения, можно определить значение правой части на любом отрезке времени и выразить отсюда линейную скорость роста новой фазы:

$$\frac{\sum_{(\tau)} |q_m^{\text{exp}}(\tau) - q_m^{\text{calc}}(\tau)|^2}{\sum_{(\tau)} q_m^{\text{exp}}(\tau)} \xrightarrow{100 \frac{\omega_{nucl}(\Delta C); v_{lin}(\Delta C)}{q_m}} \min \quad (7)$$

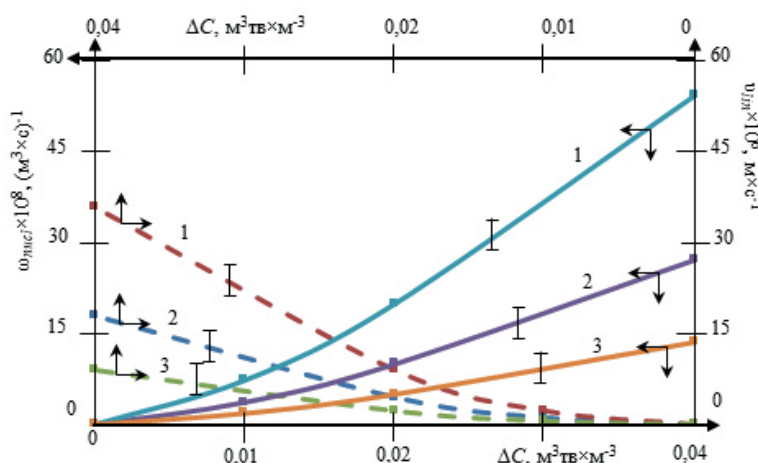


Рис. 2. Зависимость скорости роста центров новой фазы (сплошная линия) и скорости зарождения центров новой фазы (штриховая линия) от разности концентраций в суспензии (конверсионного мела) при постоянной разности давлений ΔP (кПа) в системе: 1 – 4.9, 2 – 9.8, 3 – 19.6.

С позиций формальной аналогии процессов структурной перестройки системы, существование которой подтверждено [4–6] и доказано, в том числе согласованием результатов физического и вычислительного эксперимента, логично в качестве зависимостей v_{lin} и ω_{nucl} воспользоваться апробированными ранее степенными зависимостями. Таким же образом выражаем зависимости $\omega_{nucl} = f(\Delta P)$ и $v_{lin} = f(\Delta P)$ для конверсионного мела (рис. 3).

Экспериментальные данные обработали степенными зависимостями [4], которые обоснованно используются при обработке экспериментальных данных для процессов с фазовыми превращениями, в частности, кристаллизации [10, 11]. Некоторые данные в качестве примера приведены в таблице.

Скорости зарождения и роста можно определять, как:

$$\omega_{nucl} = B_{nucl,p} \Delta P^{n_{nucl,p}} + B_{nucl,c} \Delta C^{n_{nucl,c}} \quad (8)$$

$$v_{lin} = B_{lin,p} \Delta P^{n_{lin,p}} + B_{lin,c} \Delta C^{n_{lin,c}} \quad (9)$$

Расчет коэффициентов переноса массы показал, что их зависимость от движущих сил является нелинейной. Таким образом, мы получаем, что $A_c = f(\Delta C, \Delta P)$ и $A_p = f(\Delta C, \Delta P)$.

Используя формальную аналогию [4], а также хорошо изученный процесс кристаллизации [10, 11], мы исследовали влияние образования отложений в порах фильтровальной перегородки на процесс фильтрации.

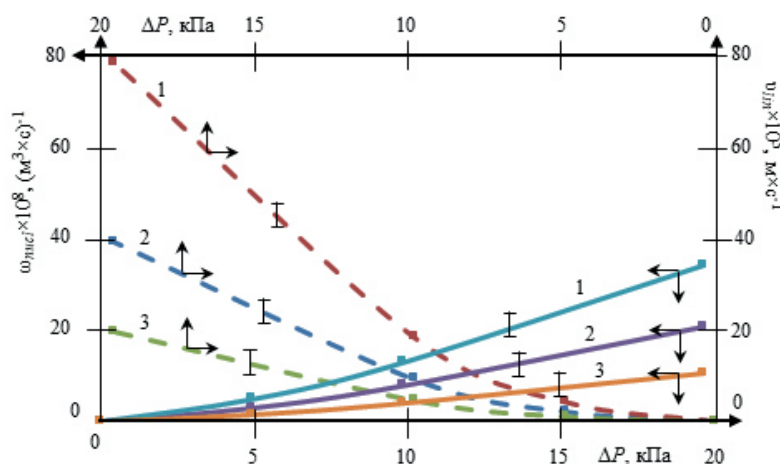


Рис. 3. Зависимость скорости роста центров новой фазы (сплошная линия) и скорости зарождения центров новой фазы (штриховая линия) от разности давлений в системе при постоянных значениях концентраций ΔC ($\text{м}^3 \text{тв}/\text{м}^3$) для конверсионного мела: 1 – 0.04, 2 – 0.02, 3 – 0.01.

Параметры интерполяционных зависимостей скоростей образования центров новой фазы для молочной сыворотки

ΔC , $\text{м}^3 \text{тв}/\text{м}^3$	ΔP , кПа	Молочная сыворотка*			
		$B_{nuc} P$, $(\text{м}^3 \text{с})^{-1}/\text{Па}$	$n_{nuc} P$	$B_{nuc} C$, $(\text{м}^3 \text{с})^{-1}/(\text{м}^3 \text{тв}/\text{м}^3)$	$n_{nuc} C$
0.01	4.9	1.1×10^{-15}	2.1	0.7×10^{-4}	2.0
0.02	4.9	1.1×10^{-15}	2.1	1.2×10^{-4}	2.1
0.04	4.9	1.1×10^{-15}	2.1	2.7×10^{-4}	2.2
0.01	19.6	4.1×10^{-15}	2.3	0.7×10^{-4}	2.0
0.02	19.6	4.1×10^{-15}	2.3	1.2×10^{-4}	2.1
0.04	19.6	4.1×10^{-15}	2.3	2.7×10^{-4}	2.2

* Все значения имеют доверительный интервал $\pm 10\%$ с вероятностью 90%.

Термодинамические основы процессов получения дисперсий (эмульсий и суспензий), имеющих моно- и полидисперсный состав

Поскольку эмульгирование и суспендирование формально подобны процессам со структурной перестройкой системы (процессам с фазовым переходом [5, 6]), то, используя для данных процессов модель, разработанную для кристаллизации, получим модель образования новой фазы для процессов фильтрации:

$$\Delta G = \Delta G_V + \Delta G_S \quad (10)$$

где ΔG_V – изменение энергии Гиббса при изменении объема фазы;

ΔG_S – изменение энергии Гиббса при образовании поверхности.

Число частиц в суспензии определяли, как:

$$n_{new} = \frac{V_{old}}{V_{new}} = \frac{6V_{disp}(1-\varepsilon)}{\pi d_{new}^3} = \frac{3V_{disp}(1-\varepsilon)}{4\pi r_{new}^3} \quad (11)$$

Аналогично число частиц для «старой» фазы выразим в виде:

$$n_{old} = \frac{V_{old}}{V_{new}} = \frac{6V_{disp}(1-\varepsilon)}{\pi d_{old}^3} = \frac{3V_{disp}(1-\varepsilon)}{4\pi r_{old}^3} \quad (12)$$

Изменение энергии Гиббса при образовании «новой» фазы представим в виде:

$$\Delta G = -\frac{4}{3}\pi r^3 \frac{\rho}{M} (\mu_{new} - \mu_{old}) + 4\pi r^2 \sigma \quad (13)$$

где $\frac{\rho}{M} (\mu_{new} - \mu_{old})$ – энергия Гиббса в единице объема

ма при переходе от «старой» фазы к «новой»;

σ – свободная энергия единицы поверхности.

Изменение свободной энергии всей системы при диспергировании с учетом энтропии смешения будет иметь вид:

$$\Delta F = 4\pi r_{new}^2 \sigma n_{new} - n_{new} \frac{TR}{N} \left[\ln \left(\frac{N}{n_{new}} \right) - \frac{n_{old}}{n_{new}} \ln \left(\frac{N}{n_{new}} \right) \right] \quad (14)$$

Каждая часть уравнения выражает изменение свободной энергии системы: левая – за счет диспергирования, правая – за счет образования дисперсной фазы в сплошной среде.

Свободную энергию системы получают умножением числа частиц на энергию Гиббса:

$$\Delta F = n_{new} \Delta G \quad (15)$$

Приравняв уравнения (15) и (14) и преобразовав их, получим:

$$-\frac{4}{3} \pi r^3 \frac{\rho}{M} (\mu_{new} - \mu_{old}) n_{new} + 4 \pi r^2 \sigma n_{new} = 4 \pi r_{new}^2 \sigma n_{new} - n_{new} \frac{TR}{N} \left[\ln \left(\frac{N}{n_{new}} \right) - \frac{n_{old}}{n_{new}} \ln \left(\frac{N}{n_{old}} \right) \right] \quad (16)$$

Откуда изменение химического потенциала системы равно:

$$\mu_{new} - \mu_{old} = \frac{3}{4} \frac{M}{\rho \pi r_{new}^3} \frac{TR}{N} \times \left[\ln \left(\frac{4 \pi r_{new}^3 N}{3 V_{disp} (1 - \varepsilon)} \right) - \left(\frac{r_{new}}{r_{old}} \right)^3 \ln \left(\frac{4 \pi r_{old}^3 N}{3 V_{disp} (1 - \varepsilon)} \right) \right] \quad (17)$$

а изменение энергии Гиббса:

$$\Delta G = -\frac{TR}{N} \left[\ln \left(\frac{4 \pi r_{new}^3 N}{3 V_{disp} (1 - \varepsilon)} \right) - \left(\frac{r_{new}}{r_{old}} \right)^3 \ln \left(\frac{4 \pi r_{old}^3 N}{3 V_{disp} (1 - \varepsilon)} \right) \right] + 4 \pi r^2 \sigma \quad (18)$$

Располагая формулой (18), можно определить (при $\Delta G = 0$) критическое значение межфазного натяжения, при котором система способна к самодиспергированию.

Приравнявая уравнение (18) нулю, выражаем σ_{crit} :

$$\sigma_{crit} = \frac{TR}{4 \pi r_{new}^2 N} \left[\ln \left(\frac{4 \pi r_{new}^3 N}{3 V_{disp} (1 - \varepsilon)} \right) - \left(\frac{r_{new}}{r_{old}} \right)^3 \ln \left(\frac{4 \pi r_{old}^3 N}{3 V_{disp} (1 - \varepsilon)} \right) \right] \quad (19)$$

N – число молекул дисперсной среды, выражаемых как:

$$N = \frac{V_0^{aq} (1 - f) \rho_{aq} N_a}{M_{aq}} \quad (20)$$

где f – доля твердой фазы; V_0^{aq} – объем водной фазы; M_{aq} – молекулярная масса воды.

$$\sigma_{crit} = \frac{Tk M_{aq}}{4 \pi r_{new}^2 V_0^{aq} (1 - f) \rho_{aq}} \times \left[\ln \left(\frac{4 \pi r_{new}^3 V_0^{aq} (1 - f) \rho_{aq} N_a}{3 V_{disp} (1 - \varepsilon) M_{aq}} \right) - \left(\frac{r_{new}}{r_{old}} \right)^3 \ln \left(\frac{4 \pi r_{old}^3 V_0^{aq} (1 - f) \rho_{aq} N_a}{3 V_{disp} (1 - \varepsilon) M_{aq}} \right) \right] \quad (21)$$

Сравнивая выражение (21) с уравнением, используемым в коллоидной химии, получаем:

$$\sigma_{crit} = \gamma \frac{Tk}{d^2} \quad (22)$$

где γ – коэффициент (определяется эмпирически), пропорциональный $\ln(N/v)$.

Вывод уравнения (21) для полидисперсных систем сходен с выводом уравнения для монодисперсных систем.

Значение величины σ_{crit} , вычисленное по уравнению (22), имеет приближенный оценочный характер, который определяет свойство самодиспергирования суспензии для случая полидисперсной системы. Допустим, значение $\sigma_{old-new}$ (поверхностное натяжение между «старой» фазой и «новой») удовлетворяет условию:

$$0 \leq \sigma_{old-new} \leq \sigma_{crit} \quad (23)$$

Отсюда можно сделать вывод, что диспергирование сопровождается уменьшением свободной энергии системы, причем процесс будет происходить самопроизвольно ($\Delta F_{\Sigma} < 0$).

Выводы

1. К процессу фильтрования с закупориванием пор применим механизм кинетики образования новой фазы, разработанный для процессов со структурной перестройкой системы.

Обозначения

A – коэффициент переноса, $(\text{кг} \times \text{м}^3) \times (\text{м}^3 \text{ тв} \times \text{с})^{-1}$ и $\text{кг} \times (\text{Па} \times \text{с})^{-1}$; B – интерполяционный коэффициент, $\text{м}^3 \times (\text{м}^3 \times \text{с} \times \text{м}^3 \text{ тв})^{-1}$ и $(\text{м}^3 \times \text{с} \times \text{Па})^{-1}$; C – концентрация твердых частиц в суспензии, $\text{м}^3 \text{ тв} \times \text{м}^{-3}$; d – диаметр частиц, м; G – энергия Гиббса, Дж; k – постоянная Больцмана, $\text{Дж} \times \text{К}^{-1}$; M – молекулярная масса, $\text{кг} \times \text{кмоль}^{-1}$; n – фактор роста, число твердых частиц в суспензии; N – число атомов вещества; N_A – число Авогадро; P – давление, Па; q – массовый поток твердых частиц, $\text{кг} \times (\text{м}^2 \times \text{с})^{-1}$; r – радиус частиц, м; R – универсальная газовая постоянная, $\text{Дж} \times (\text{кмоль} \times \text{К})^{-1}$; S – площадь фильтрования, м^2 ; T – температура, К; V – объем; фильтрата, м^3 ; β – фактор формы; γ – коэффициент пропорциональности; ΔF – изменение свободной энергии, Дж; ΔG_s – изменение энергии Гиббса при образовании поверхности, Дж; ΔG_v – изменение энергии Гиббса при изменении объема фазы, Дж; ε – порозность в суспензии; η – степень превращения; μ – химический потенциал, $\text{Дж} \times \text{кмоль}^{-1}$; ρ – плотность фильтруемой суспензии, $\text{кг} \times \text{м}^{-3}$; σ – поверхностное натяжение, $\text{Дж} \times \text{м}^{-2}$ или $\text{Н} \times \text{м}^{-1}$; τ – время фильтрования, с; v – скорость роста, $\text{м} \times \text{с}^{-1}$; φ – доля твердой фазы; ω – скорость зарождения, $(\text{м}^3 \times \text{с})^{-1}$.

Индексы

aq (aqueous) – водный; *calc* (calculated) – расчетный; *crit* (critical) – критический; *disp* (dispersed) – дисперсный; *exp* (experimental) – экспериментальный; *ind* (induction) – индукционный; *lin* (linear) – линейный рост; *lin,C* – линейный рост, зависящий от концентрации; *lin,P* – линейный рост, зависящий от давления; *m* (mass) – массовый; *m,C* – массовый, зависящий от концентрации; *m,P* – массовый, зависящий от давления; *new* – «новая» фаза; *nucl* (nucleation) – зарождение; *nucl,C* – зарождение, зависящее от концентрации; *nucl,P* – зарождение, зависящее от давления; *old* – «старая» фаза, *old-new* – на границе «старой» и «новой» фаз; Σ – суммарный.

Список литературы:

1. Жутиков В.А. Фильтрация. Теория и практика разделения суспензий. М.: Химия, 1971. 440 с.
2. Федосов С.В., Осадчий Ю.П., Маркелов А.В., Теленов А.Т. Исследование механизма закупоривания пор полимерных мембран // Междунар. научно-исслед. журнал. 2015. Вып. № 1–3 (32). С. 18–20.
3. Самохвалов Н.М., Скачков Е.В., Сенотова С.А. Моделирование процесса фильтрования с закупориванием пор // Вестник ИрГТУ. 2009. № 2 (38). С. 181–185.
4. Таран Ю.А., Таран А.В. Теория и практика изучения кинетики фазовых и формально аналогичных им превращений / Под общ. ред. А.Л. Тарана. М.: Московский технологический университет (МИРЭА), 2016. 246 с.
5. Таран Ю.А. Разработка и анализ процессов гранулирования расплавов с использованием экологически безопасных энергосберегающих схем: дис. ... канд. техн. наук. М., 2011. 254 с.
6. Пынкова Т.И. Ресурсосберегающая и экологически безопасная технология процесса капсулирования твердофазных и жидкофазных продуктов: дис. ... канд. техн. наук. М., 2014. 172 с.
7. Алексеев Б.В. Аналитическое решение уравнения Лейбензона в теории фильтрации // Тонкие химические технологии. 2016. Т. 11. № 1. С. 34–39.
8. Чернышов А.К., Левин Б.В., Тутолуков А.В., Огарков А.А., Ильин В.А. Аммиачная селитра: свойства, производство, применение. М.: Инфохим, 2009. 544 с.

References:

1. Zhuzhikov V.A. Filtration. Theory and practice of separation of suspensions. Moscow: Khimiya Publ., 1971. 440 p. (in Russ.)
2. Fedosov S.V., Osadchy Yu.P., Markelov A.V., Telenov A.T. Investigation of the mechanism of pore blocking of polymeric membranes. *Mezhdunarodnyi nauchno-issledovatel'skii zhurnal* (International Research Journal). 2015; 1-3(32):18-20. (in Russ.)
3. Samokhvalov N.M., Skachkov E.V., Senotova S.A. Modeling of the filtering process with pore blocking. *Vestnik Irkutskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta* (Proceedings of Irkutsk State Technical University). 2009; 2(38):181-185. (in Russ.)
4. Taran Yu.A., Taran A.V. Theory and practice of studying the kinetics of phase and formally similar transformations. Ed. by A.L. Taran M.: Moscow Technological University (MIREA), 2016. 246 p. (in Russ.)
5. Taran Yu.A. Development and analysis of processes of melt granulation processes using environmentally friendly energy-saving schemes: Ph.D. thesis. Moscow, 2011. 254 p. (in Russ.)
6. Pynkova T.I. Resource-saving and environmentally friendly technology of the process of encapsulation of solid-phase and liquid-phase products: Ph.D. thesis. Moscow, 2014. 172 p. (in Russ.)
7. Alekseev B.V. Analytical solution of nonlinear Leybenzon equation in the theory of filtration. *Tonkie khim. tekhnol. = Fine Chemical Technologies*. 2016; 11(1):34-39. (in Russ.)

9. Колмогоров А.Н. К статической теории кристаллизации металлов // Изв. АН СССР. Сер. математическая. 1937. Т. 1. Вып. 3. С. 355–359.
10. Любов Б.Я. Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука, 1975. 256 с.
11. Зельдович Я.Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. М.: Наука, 1984. 374 с.

8. Chernyshov A.K., Levin B.V., Tutolukov A.V., Ogarkov A.A., Il'in V.A. Ammonium nitrate: properties, production, application. Moscow: Infokhim Publ., 2009. 544 p.
9. Kolmogorov A.N. On the static theory of metal crystallization. *Izvestiya AN SSSR. Ser. Mathem.* 1937; 1(3):355–359. (in Russ.)
10. Lyubov B.Ya. Theory of crystallization in large volumes. Moscow: Nauka Publ., 1975. 256 p. (in Russ.)
11. Zeldovich Ya.B. Selected works. Chemical physics and hydrodynamics. Moscow: Nauka Publ., 1984. 374 p. (in Russ.)

Об авторах:

Таран Юлия Александровна, кандидат технических наук, доцент кафедры процессов и аппаратов химических технологий им. Н.И. Гельперина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Козлов Алексей Валентинович, аспирант кафедры процессов и аппаратов химических технологий им. Н.И. Гельперина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Таран Александр Леонидович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой процессов и аппаратов химических технологий им. Н.И. Гельперина Института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Yuliya A. Taran, Ph.D. (Engineering), Associate Professor of the N.I. Gelperin Chair of Processes and Apparatus of Chemical Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Alexey V. Kozlov, Postgraduate Student, of the N.I. Gelperin Chair of Processes and Apparatus of Chemical Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Alexander L. Taran, D.Sc. (Engineering), Professor, Head of the N.I. Gelperin Chair of Processes and Apparatus of Chemical Technology, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Для цитирования: Таран Ю.А., Козлов А.В., Таран А.Л. Влияние образования отложений в порах фильтровальной перегородки на процесс фильтрации // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 2. С. 15–22. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-15-22

For citation: Taran Yu.A., Kozlov A.V., Taran A.L. The formation of deposits on the walls of the pores in the filtering process. *Tonkie Khim. Tekhnol. = Fine Chemical Technologies*. 2019; 14(2): 15-22. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-15-22

Разработка реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила. II. Анализ статики и моделирование процесса

М.А. Яхьяев^{1,@}, В.С. Гутенков², К.А. Кардона³, Ю.А. Писаренко¹

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

²Государственный научно-исследовательский институт органической химии и технологии, Москва 111024, Россия

³Национальный университет Колумбии (Институт биотехнологии и агропромышленности), Манизалес-Кальдас, Колумбия

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

С использованием результатов выполненного ранее исследования физико-химических свойств реакционной системы процесса получения окиси мезитила проведен анализ статики совмещенного варианта организации указанного процесса. Показано, что практический интерес представляют режимы проведения процесса, соответствующие первому заданному разделению. При этом выделены предельные стационарные состояния, характеризующиеся максимальной конверсией ацетона, селективностью и выходом целевого продукта – окиси мезитила. Доказана возможность практической реализации предельного стационарного состояния реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила, обеспечивающего практически полную конверсию ацетона с выходом окиси мезитила, приближающимся к 100%. Предельному стационарному состоянию отвечает реакционно-ректификационный процесс с отбором единственного продуктового потока. Для режима проведения совмещенного процесса, отвечающего выделенному предельному стационарному состоянию, предложена принципиальная технологическая схема получения целевого продукта. Путем расчетного исследования установлено, что наиболее рациональным вариантом организации реакционного узла является использование в нем единственного аппарата – реакционно-ректификационной колонны. В программном пакете Aspen Plus® построена модель процесса и посредством вычислительного эксперимента проведена ее структурная и параметрическая оптимизация, в результате которой установлены статические параметры технологической системы, а также характеристики аппаратов, позволяющие получать в реакционно-ректификационной колонне продукт необходимого качества с выходом, приближающимся к 100%. При этом показано, что при моделировании химико-технологической системы необходимо использовать различные наборы параметров базового уравнения, используемого для описания фазового равновесия. Так, для расчета реакционно-ректификационной и ректификационных колонн следует применять параметры фазового равновесия жидкость–пар для системы окись мезитила–вода, а при расчете флорентийского сосуда для указанной смеси необходимо использовать параметры, соответствующие равновесию жидкость–жидкость. Применение же единого набора параметров базового уравнения приводит к существенным погрешностям и неадекватному описанию процесса получения окиси мезитила посредством конденсации ацетона.

Ключевые слова: реакционно-ректификационные процессы, окись мезитила, анализ статики, принципиальная технологическая схема, моделирование процесса, оптимизация параметров.

Development of Reaction-Rectification Process of Obtaining Mesityl Oxide.

II. Analysis of Statics and Modeling of the Process

Magomed A. Yakhyaev^{1,*}, Valery S. Gutenkov², Carlos A. Cardona³,
Yury A. Pisarenko¹

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

²State Scientific Research Institute of Organic Chemistry and Technology, Moscow 111024, Russia

³National University of Colombia (Institute of Biotechnology and Agroindustry), headquarters Manizales, Manizales-Caldas, Colombia

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

Using the results of an earlier study of the physicochemical properties of the reaction system of the process of producing mesityl oxide, an analysis of the statics of the combined variant of the organization of this process was carried out. It is shown that of practical interest are the modes of the process corresponding to the first specified separation. In this case, the limiting stationary states, characterized by the maximum acetone conversion, selectivity, and the yield of the target product — mesityl oxide, are distinguished. The possibility of practical implementation of the limiting stationary state of the reactive distillation process for producing mesityl oxide, which provides almost complete conversion of acetone with a yield of mesityl oxide approaching 100%, has been proved. The limit stationary state corresponds to the reaction-distillation process with the selection of a single product stream. For the mode of carrying out the combined process that corresponds to the selected limiting stationary state, a schematic flow chart for the production of the target product has been proposed. By means of computational research, it has been established that the most rational option for organizing a reaction hub is to use a single apparatus in it — the reaction-distillation column. In the Aspen Plus® software package, a process model was constructed that corresponded to the proposed technological scheme and through a computational experiment, its structural and parametric optimization was carried out. As a result, the static parameters of the technological system were established, as well as the characteristics of the apparatuses, allowing to obtain the required quality product in the reaction-distillation column. output, approaching 100%. It has been shown that when modeling a chemical-technological system, it is necessary to use different sets of parameters of the basic equation used to describe phase equilibrium. Thus, for calculating reactive distillation and distillation columns, the liquid – vapor phase equilibrium parameters for the mesityl oxide–water system should be used, and when calculating the Florentine vessel for this mixture, it is necessary to use the parameters corresponding to the liquid – liquid equilibrium. The use of a single set of parameters of the basic equation leads to significant errors and inadequate description of the process of producing mesityl oxide by condensation of acetone.

Keywords: reaction-rectification processes, mesityl oxide, analysis of statics, the principle technological scheme, process modeling, optimization of parameters.

Введение

Ключевым этапом разработки реакционно-ректификационного процесса, предваряющим математическое моделирование, является анализ статики. На данном этапе выделяют предельные стационарные состояния, которым соответствуют максимальные значения конверсии, селективности и выхода целевого продукта, и на основе этого осуществляют построение принципиальной технологической схемы его получения в совмещенном реакционно-ректификационном процессе. Для выполнения анализа статики и последующего математического

моделирования процесса с помощью современных программных продуктов необходимо провести сбор и обработку физико-химической информации о свойствах реакционной системы, соответствующей разрабатываемому процессу, а также представить ее в виде, удобном для решения задач, связанных с его математическим описанием. Речь в данном случае идет о моделировании фазового равновесия, анализе структуры диаграммы ректификации реакционной смеси, расчете химического равновесия и подборе кинетической модели, описывающей химические превращения, происходящие в реакционной системе. Информация, используемая нами далее для проведе-

ния анализа статистики и последующего моделирования технологической системы, представлена в работе [1].

Анализ статистики

Конечная цель анализа статистики состоит в выборе способа организации совмещенного процесса, отвечающего предельному стационарному состоянию, а также в построении принципиальной технологической схемы получения целевого продукта (окси мезитила), соответствующей его максимальному выходу в реакционно-ректификационном аппарате. Для достижения указанной цели требуется решить ряд задач:

1. Выбрать условия совмещения

Поскольку реакции протекают в условиях кипения и при наличии твердого катализатора Amberlist® 15 [2], то процесс можно осуществить в ректификационной колонне, расположив в ней катализатор.

2. Оценить возможность локализации реакционной зоны

Amberlist® 15 – твердое вещество, следовательно, можно локализовать реакционную зону местом расположения катализатора в колонне.

3. Выполнить анализ структуры диаграммы дистилляции

В соответствии с данными, представленными в работе [1], в четырехкомпонентной системе Ацетон (Ац)–Вода–Оксид мезитила (ОМ)–Диацетоновый спирт (ДАС) присутствуют два бинарных азеотропа: гетерогенный азеотроп Вода–ОМ и гомогенный – Вода–ДАС. Указанные азеотропы порождают разделяющую поверхность, которая разбивает диаграмму на две области дистилляции. При этом количество подобластей ректификации, соответствующих первому заданному разделению, равно двум, а второму заданному разделению – трем.

4. Оценить необходимость привлечения дополнительной информации о равновесии жидкость–пар

При наличии разделяющей поверхности такая информация была бы необходима при рассмотрении режимов второго заданного разделения, поскольку для некоторых составов разделяемых смесей в этом случае линия материального баланса составом верхнего продуктового потока упирается в разделяющее многообразие, тем самым определяя состав этого потока. Однако поскольку целевым продуктом является оксид мезитила, то рассмотрение второго заданного разделения теряет смысл, так как при этом в качестве

нижнего продуктового потока выступает диацетоновый спирт, являющийся промежуточным продуктом на стадии образования окси мезитила [1]. Таким образом, в дальнейшем ограничиваемся рассмотрением режима первого заданного разделения.

5. Установить зависимость параметра управления процессом от состава псевдоисходной смеси ($D/W = f(x^*)$)

Указанную зависимость используют для выделения предельных стационарных состояний (ПСС). Множества составов псевдоисходных смесей, отвечающие возможным стационарным состояниям процесса, образуют многообразия химического взаимодействия (реакционные многогранники), представляющие собой в данном случае плоские треугольники. Положение указанных треугольников в концентрационном симплексе (тетраэдре) задает стехиометрия химического превращения и состав исходной смеси, подаваемой в реакционно-ректификационную колонну.

Если в качестве исходного сырья применяют чистый ацетон, многообразие химического взаимодействия отвечает треугольник, вершинами которого являются чистые компоненты ацетон и диацетоновый спирт, а также середина отрезка, соединяющего вершину воды и окси мезитила, то есть точка Q.

На рис. 1 изображено многообразие химического взаимодействия (реакционный многогранник – треугольник) Ац–ДАС–Q, представляющее возможные стационарные состояния реакционно-ректификационного процесса.

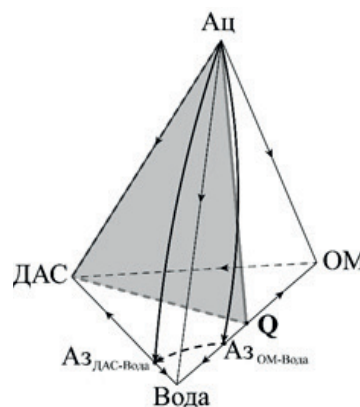


Рис. 1. Диаграмма четырехкомпонентной смеси Ацетон–Вода–ОМ–ДАС, содержащая реакционный треугольник Ацетон–ДАС–Q.

Предельные стационарные состояния, которым отвечают максимальные значения конверсии ацетона, селективности и выхода целевого продукта – окси мезитила, расположены на границах реакционного треугольника. Так, на рис. 1 линия ДАС–Q соответствует предельным стационарным состояниям, харак-

теризующимся максимальной конверсией ацетона. В случае первого заданного разделения, при наличии необходимой производительности по реакционной составляющей, они достигаются при значении параметра управления процессом $D/W = 0$.

В то же самое время на линии $Ац-Q$ (см. рис. 1) расположены предельные стационарные состояния, характеризующиеся максимальной селективностью по $ОМ$, в режиме первого заданного разделения им соответствуют значения параметра управления процессом D/W , изменяющиеся в интервале $[0, \infty]$.

Максимальному выходу целевого продукта – окиси мезитила – отвечает предельное стационарное состояние, обозначенное точкой Q , являющееся пересечением множеств предельных стационарных состояний, соответствующих максимальной конверсии ацетона и максимальной селективности по $ОМ$. В режиме первого заданного разделения указанному стационарному состоянию соответствует нулевое значение параметра управления процессом D/W . Оценим принципиальную возможность практической реализации предельного стационарного состояния Q .

6. Определить принципиальную возможность реализации предельного стационарного состояния

Известно [3], что для принципиальной возможности реализации стационарного состояния необходимо выполнение следующих условий, определяющих направленность разделительной и химической составляющих на его достижение:

а) Наличие пробной траектории процесса, стягивающей линию материального баланса, соответствующую прогнозируемому предельному стационарному состоянию. Пробная траектория представляет собой построенную без предварительной оценки возможности обеспечения необходимой производительности траекторию совмещенного процесса;

б) Для каждого вещества, входящего в состав реакционной смеси, наличие участка пробной траектории конечной длины, на котором концентрация данного вещества отлична от нуля;

в) Пробная траектория процесса должна содержать участок конечной длины, расположенный в области преимущественного протекания прямой реакции.

При этом первые два условия определяют направленность разделительной составляющей, а последнее – химической. При направленности обеих составляющих на достижение стационарного состояния считают, что последнее может быть принципиально реализовано, то есть реализовано в рамках модели совмещенного процесса, принятой в анализе статики [3].

На рис. 2 представлена линия материального баланса и стягивающая ее пробная траектория для стационарного состояния Q' , расположенного вблизи предельного Q .

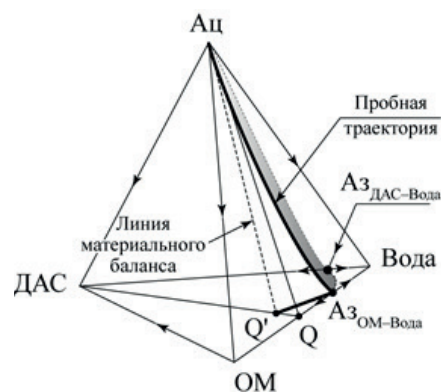


Рис. 2. Диаграмма четырехкомпонентной смеси $Ац-Вода-ОМ-ДАС$, содержащая линию материального баланса и пробную траекторию, соответствующую предельному стационарному состоянию Q' , близлежащему по отношению к Q .

Из рис. 2 следует, что перечисленные выше условия выполнены в отношении любого стационарного состояния Q' , близлежащего по отношению к предельному стационарному состоянию (Q).

Выполнение первых двух из перечисленных выше условий очевидно – оно следует из взаимного расположения линии материального баланса и пробной траектории процесса, а также из расположения последней внутри дистилляционной диаграммы. Покажем, что третье условие при этом также выполнено. Речь в данном случае идет о расположении пробной траектории относительно областей преимущественного протекания в прямом направлении реакций конденсации ацетона и разложения диацетонового спирта на окись мезитила и воду. На рис. 3 показано качественное расположение поверхности химического равновесия для каждой из рассматриваемых реакций.

Однако из анализа термодинамических данных, выполненного нами ранее [1], следует, что константа равновесия реакции разложения диацетонового спирта при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ превышает $8 \cdot 10^3$, в то время как для реакции конденсации ацетона константа равновесия составляет 0.17. Поэтому область преимущественного протекания реакции разложения диацетонового спирта в прямом направлении представляет собой практически весь концентрационный симплекс: поверхность химического равновесия для нее непосредственно примыкает к грани $Ац-Вода-ОМ$. Таким образом, пробная траектория для стационарного состояния Q' , близкого к предельному, обязательно будет содержать участок конечной длины, расположенный в указанной области. Также участок пробной траектории конечной длины, расположенный вблизи вершины $Ац$, находится в области протекания реакции конденсации преимущественно в прямом направлении. Отсюда следует, что выполнены все из перечисленных выше условий, определяющих принципиальную возможность прак-

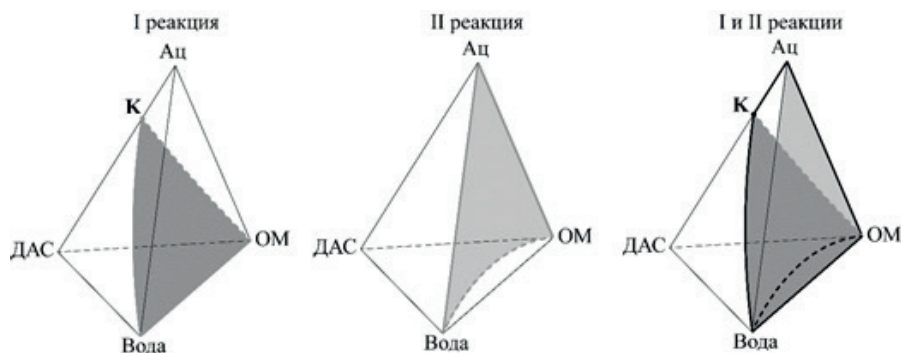


Рис. 3. Качественное расположение многообразия химического равновесия для рассматриваемых реакций: I реакция – реакция альдольной конденсации ацетона в диацетоновый спирт; II реакция – реакция дегидратации диацетонового спирта с образованием окиси мезитила.

тической реализации прогнозируемого стационарного состояния, представленного на диаграмме (см. рис. 2) точкой Q¹. Последнее, как мы видели, практически совпадает с предельным стационарным состоянием Q и реализуется при нулевом значении параметра управления процессом D/W, при этом схема организации реакционно-ректификационного процесса выглядит следующим образом (рис. 4).

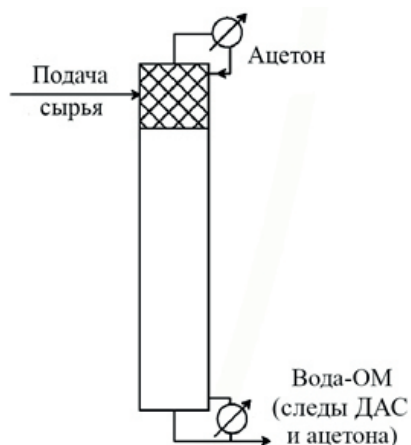


Рис. 4. Схема организации реакционно-ректификационного процесса, отвечающая предельному стационарному состоянию Q¹.

Катализатор, в соответствии с ходом пробной траектории (см. рис. 2), следует располагать в верхней части реакционно-ректификационной колонны, а исходное сырье – ацетон – целесообразно подавать в нижнее сечение реакционной зоны для повышения в ней концентрации реагента. В то же время, верхний продуктовый поток не отбирают, а отводимый сверху пар после конденсации целиком направляют в колонну в виде флегмы. Из нижней части колонны отводят смесь Вода–ОМ эквимольного состава с незначительной примесью ДАС и ацетона.

Учитывая, что при реализации предельного стационарного состояния, прогнозируемого анализом

статистики, единственный продуктовый поток, отбираемый из нижней части реакционно-ректификационной колонны, представляет собой бинарную расслаивающуюся смесь, технологическая схема процесса, помимо реакционного узла, должна включать стандартный комплекс разделения гетероазеотропной смеси. Сам же реакционный узел может состоять из реакционно-ректификационной колонны и предварительного реактора, или же только из реакционно-ректификационной колонны.

Расчет и подбор рабочих параметров технологической схемы получения окиси мезитила из ацетона

Следует отметить, что модель совмещенного процесса, принятая в анализе статистики, характеризуется бесконечной разделительной способностью и произвольным количеством катализатора, расположенным в реакционно-ректификационном аппарате. В условиях реального процесса оба фактора ограничены, поэтому при проведении вычислительного эксперимента необходимо решить ряд задач:

1. Определить рабочие параметры реакционно-ректификационной колонны, которые позволяют воспроизвести режим, близкий по своим показателям к предельному стационарному состоянию, а именно:

- оценить количество катализатора, необходимое для достижения предполагаемой конверсии, и установить место его расположения в колонне;
- определить эффективность и условие работы реакционно-ректификационной колонны.

2. Сопоставить возможные варианты организации технологической схемы процесса получения окиси мезитила.

3. Рассчитать статические параметры процесса, обеспечивающие получение целевого продукта заданного качества.

При проведении вычислительного эксперимента принято, что в качестве сырья используют ацетон, удовлетворяющий требованиям ГОСТ 2768–84, согласно которым содержание в нем воды не превышает 0.2% мас. Производительность процесса по окиси мезитила полагаем равной 10 000 т/год.

Так как выход целевого продукта, достигаемый в реакционном узле, в соответствии с прогнозом анализа статистики составляет практически 100%, то между ним и узлом разделения отсутствует рецикловый поток по реагенту и данные узлы можно рассматривать как последовательно соединенные элементы технологической системы. В этом случае оптимизацию указанных узлов можно проводить последовательно.

Вначале определим структуру реакционного узла. С этой целью подробно рассмотрим два вариан-

та его организации, представленные ниже. Для выбора оптимальной структуры реакционного узла оценим влияние способа распределения катализатора между предварительным реактором и реакционно-ректификационной колонной на степень конверсии ацетона.

При выполнении расчетов в качестве предварительного реактора выбран реактор идеального смешения объемом 1 м³, в котором поддерживают температуру 55 °С и давление 1 атм. Далее реакционную смесь направляют в реакционно-ректификационную колонну с реакционной зоной в верхней ее части, которая работает при давлении 1 атм. Масса перераспределяемого катализатора Amberlyst® 15 составляла 70 кг.

Результаты расчетного исследования, выполненного с помощью программного пакета Aspen Plus® V10¹, приведены на рис. 5.

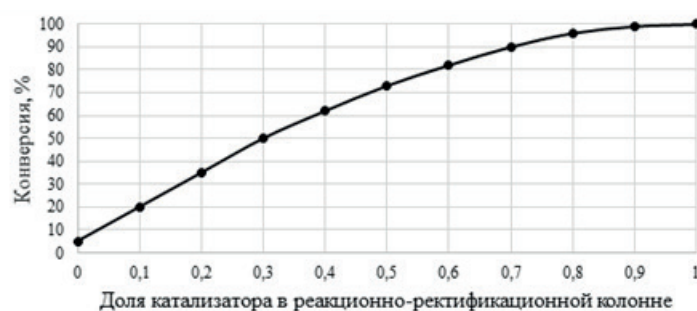


Рис. 5. Изменение конверсии ацетона на выходе из реакционного узла в зависимости от доли катализатора, расположенного в реакционно-ректификационной колонне.

Согласно результатам расчета, максимальная степень конверсии ацетона на выходе из реактора не превышает равновесную величину (около 5%). Однако дополнительное применение реакционно-ректификационной колонны позволяет обеспечить практически полную конверсию ацетона.

Поэтому оптимальным является вариант проведения процесса без предварительного реактора с размещением всей массы катализатора в реакционно-ректификационной колонне, что упрощает схему организации процесса и сокращает капитальные затраты.

Так, в колонне эффективностью 11 теоретических тарелок при расположении реакционной зоны со первой по седьмую тарелку и равномерном распределении между ними 70 кг катализатора удастся обеспечить конверсию ацетона, равную 99.99%, что существенно превышает результат, приведенный в работе [1], где конверсия ацетона ограничена 40%. При этом для указанной выше производительности по окиси мезитила диаметр реакционно-ректификационной колонны² составляет 1 м. В качестве внутренних контактных устройств выбраны ситчатые тарелки, поскольку перепад давления на них минимален [4]. В реакционной зоне катализатор находится в виде

твердых макрочастиц, помещенных между парами гофрированных пластин. Обычно такие пластины состоят из проволоочной сетки или металлического пористого материала, однако возможно также использование других материалов – пластмассовых сеток и керамики. Пластины с расположенным между ними катализатором сворачивают в рулоны и помещают на массообменные устройства [5, 6].

Нижний продуктовый поток, отводимый из реакционно-ректификационной колонны, поступает в смеситель, где соединяется с рецикловым потоком, и образующуюся смесь направляют в комплекс разделения гетероазетропной смеси [7, 8], состоящий из флорентийского сосуда и двух либо одной ректификационной колонны.

Органическую фазу, содержащую окись мезитила, отводят из системы в качестве конечного продукта, если содержание воды в ней не превышает предельно допустимую величину – 0.005 мас. д., в противном случае ее доочищают в отгонной колонне. Водную фазу из флорентийского сосуда направляют в отгонную колонну, из куба которой отбирают чистую воду (99.99% мас.). Верхний продуктовый поток из обеих колонн рециклом направляют в смеситель.

¹База данных программного комплекса (Database software Aspen Plus® V10).

²Каталог оборудования ООО «СпецМашСервис» http://ooo-смс.пф/katalog_kolon.html

При моделировании химико-технологической системы получения окиси мезитила расчет флорентийского сосуда проводили, применяя два различных набора параметров базового уравнения NRTL для бинарной смеси ОМ–Вода. В начале для этой цели использован набор параметров, содержащихся в базе данных программного пакета Aspen Plus® V10 и предназначенных для описания равновесия жидкость–пар. Выполненный расчет показал, что в этом случае

органический слой, отводимый из флорентийского сосуда, представляет собой практически чистую окись мезитила (содержание воды в нем не превышает 0.0001 мас. д.) и в силу этого он может быть использован как конечный товарный продукт. Поэтому стандартная схема комплекса разделения гетероазеотропной смеси упрощается – из нее исключают колонну выделения окиси мезитила из органического слоя (см. рис. 6).

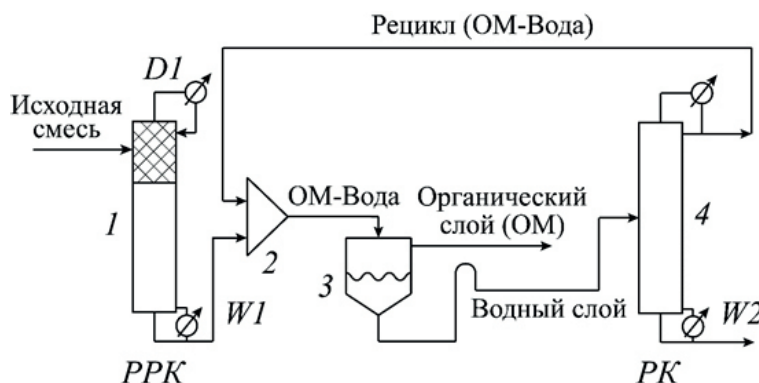


Рис. 6. Технологическая схема реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила из ацетона:

1 – реакционно-ректификационная колонна (РПК); 2 – смеситель;
3 – флорентийский сосуд; 4 – ректификационная колонна (РК).

Полученные в результате расчета рабочие параметры колонн приведены в табл. 1.

Бесконечное флегмовое число, соответствующее режиму работы реакционно-ректификационной колонны (см. табл. 1), указывает на отсутствие отбора из нее верхнего продуктового потока.

Таблица 1. Рабочие параметры реакционно-ректификационной и ректификационной колонн схемы, представленной на рис. 6

Параметры	Единицы измерения	РПК	РК
Давление	атм	1	1
Эффективность	число т.т.	11	11
Тарелка питания	–	2	6
Скорость отбора куба	кг/ч	1399.99	220.08
Флегмовое число	–	∞	3.5

В табл. 2 приведены характеристики основных материальных потоков, технологической схемы, представленной на рис. 6.

Из табл. 2 видно, что состав потоков W2 и ОМ соответствует практически чистым продуктам.

В то же время в работе [1] отмечено, что применение параметров бинарного взаимодействия базового уравнения NRTL, оцененных на основе экспериментальных данных о равновесии жидкость–жидкость для бинарной системы ОМ–Вода, позволяет более точно воспроизвести реальную область расслаивания. Учитывая это обстоятельство, выполнен второй вариант моделирования технологической системы разделения смеси, отводимой из реакционно-ректификационной колонны, при котором для расчета флорентийского сосуда использовали параметры бинарного взаимодействия системы ОМ–Вода, соответствующие равновесию жидкость–жидкость.

Таблица 2. Характеристики основных материальных потоков схемы, представленной на рис. 6

	Единица измерения	Исходная смесь	W1	W2	ОМ	Рецикл
Массовый поток	кг/ч	1400	1399.99	220.08	1179.91	190.49
Ацетон	мас. д.	0.9975	следы	следы	следы	следы
ДАС	—"–	0	следы	0.0001	следы	0.0002
ОМ	—"–	0	0.8427	следы	0.9998	0.6300
Вода	—"–	0.0025	0.1572	0.9999	следы	0.3698

Для расчета реакционно-ректификационной и ректификационной колонн по-прежнему применяли параметры бинарного взаимодействия ОМ–Вода, описывающие равновесие жидкость–пар, поскольку универсальный набор параметров в данном случае использовать невозможно. С учетом этого при моделировании технологической системы выделена отдельная секция, включающая флорентийский сосуд, для расчета которого применен набор параметров базового уравнения, соответствующих равновесию жидкость–жидкость в системе ОМ–Вода. После создания дополнительной секции произошло изменение качества продуктовых потоков, что, в свою очередь,

привело к изменению принципиальной технологической схемы получения окиси мезитила из ацетона: появилась необходимость включения в нее колонны выделения целевого продукта из органического слоя (рис. 7). Учитывая, что реакционный и разделительный узлы не связаны между собой потоками рециклов, характеристики реакционно-ректификационной колонны, а именно: ее эффективность, расположение реакционной зоны и масса катализатора в ней, а также конструктивные особенности и материальные потоки в реакционном узле остались без изменения.

В табл. 3 приведены характеристики материальных потоков, представленных на рис. 7.

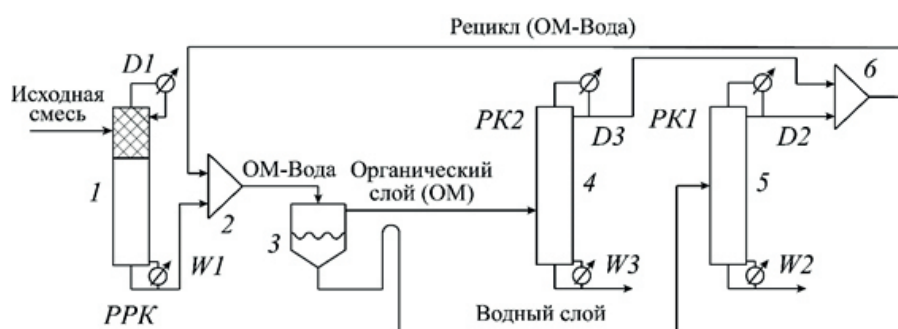


Рис. 7. Технологическая схема реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила из ацетона:

1 – реакционно-ректификационная колонна (РРК); 2, 6 – смесители; 3 – флорентийский сосуд; 4, 5 – ректификационные колонны РК1 и РК2, соответственно.

Таблица 3. Характеристики основных материальных потоков технологической схемы, представленной на рис. 7

	Единица измерения	Исходная смесь	W1	W2	ОМ	Рецикл
Массовый поток	кг/ч	1400	1399.99	220.1	1179.89	221.26
Ацетон	мас. д.	0.9975	следы	следы	следы	0.0040
ДАС	—	0	следы	следы	следы	следы
ОМ	—	0	0.8427	0.0001	0.9999	0.7251
Вода	—	0.0025	0.1572	0.9998	следы	0.2709

Таблица 4. Рабочие параметры колонн технологической схемы, представленной на рис. 7

Параметры	Единицы измерения	РРК	РК1	РК2
Давление	атм	1	1	1
Эффективность	число т. т.	11	11	4
Тарелка питания	—	2	2	1
Скорость отбора куба	кг/ч	1399.99	220.1	1179.89
Флегмовое число	—	∞	2.76	0.23

Из табл. 3 следует, что состав потоков W2 и W3 соответствует практически чистым продуктам.

Рабочие параметры реакционно-ректификационной РРК и ректификационных колонн РК1 и РК2 приведены в табл. 4.

Оптимальное количество тарелок реакционно-ректификационной колонны и способ расположения в ней катализатора подобраны посредством анализа концентрационного и температурного про-

филей, а также профилей, характеризующих степень протекания каждой из химических реакций на тарелках. Увеличение давления в реакционно-ректификационной колонне снижает относительную летучесть пары Ац–Вода, что приводит к необходимости работать при более высоких флегмовых числах, вследствие чего возрастают энергозатраты в данной колонне. Помимо этого, уменьшение относительной летучести указанной пары повышает

концентрацию воды в реакционной зоне. Последняя, блокируя активные центры катализатора, замедляет реакцию разложения ДАС [1], поэтому для достижения необходимой производительности реакционной зоны приходится использовать большее количество катализатора. Следовательно, увеличение давления неблагоприятно влияет на реакционно-ректификационный процесс [9]. Вместе с тем снижение давления в РРК, как показали расчеты, не позволяет получить ощутимого преимущества. Поэтому было принято решение – осуществлять совмещенный процесс при атмосферном давлении. Методом вычислительного эксперимента установлено, что оптимальным решением, с точки зрения энергозатрат, является подача питания на третью тарелку РРК.

Для ректификационных колонн РК1 и РК2 оптимальное количество тарелок подобрано с помощью NQ-анализа в программном пакете Aspen Plus® V10: для получения продукта необходимого качества эффективность указанных колонн составила 11 и 4 теоретических тарелок соответственно, давление в них также равно атмосферному. Положение тарелки питания для ректификационных колонн РК1 и РК2 установлено в процессе NQ-анализа, посредством минимизации энергозатрат в кипятильнике указанных колонн (см. табл. 5 и 6).

Из данных табл. 5 видно, что оптимальной тарелкой питания в ректификационной колонне РК1 является вторая.

Из данных табл. 6 видно, что оптимальной тарелкой питания в ректификационной колонне РК2 является первая.

Таблица 5. Влияние положения тарелки питания NT на нагрузку кипятильника Q_{reb} в ректификационной колонне РК1 (рис. 7)

NT	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Q_{reb} , kW	37.96	29.44	30.02	32.26	35.72	41.10	50.34	68.90	118.68	355.80

Таблица 6. Влияние положения тарелки питания NT на нагрузку кипятильника Q_{reb} в ректификационной колонне РК2 (рис. 7)

NT	1	2	3
Q_{reb} , kW	157.38	198.89	319.85

Заключение

В результате анализа статики предложена принципиальная технологическая схема организации процесса получения окиси мезитила из ацетона, обеспечивающая практически 100%-ный выход целевого продукта. В программном пакете Aspen Plus V10 создана расчетная модель реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила, предусматривающая различные варианты компоновки реакционного узла. Показана нецелесообразность распределения катализатора между предварительным реактором и реакционно-ректификационной колонной, поскольку максимальный выход целевого продукта имеет место при размещении всей массы

катализатора в реакционно-ректификационной колонне. Анализ условий работы разделительного узла (комплекса разделения гетероазеотропной смеси) показывает, что для адекватного его описания при расчете флорентийского сосуда необходимо использовать набор параметров бинарного взаимодействия смеси Окись мезитила–Вода, соответствующий равновесию жидкость–жидкость. Посредством вычислительного эксперимента определены оптимальные параметры технологической системы, обеспечивающие практически 100%-ный выход окиси мезитила при минимальных энергетических затратах.

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

Список литературы:

1. Яхьяев М.А., Гутенков В.С., Писаренко Ю.А. Разработка реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила. I. Моделирование кинетики и фазовых равновесий в реакционной системе // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 5. С. 5–13.
2. 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.
3. Писаренко Ю.А., Серафимов Л.А., Кулов Н.Н. Основы анализа статики реакционно-ректификационных про-

References:

1. Yakhyayev M.A., Gutenkov V.S., Pisarenko Yu.A. Development of reaction-rectification process of obtaining mesityl oxide. I. Preparation of initial data for modeling. *Tonkie Khim. Tekh. = Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(5):5-13. (in Russ.)
2. Thotla S., Agarwal V., Mahajani S.M. Simultaneous production of diacetone alcohol and mesityl oxide from acetone using reactive distillation. *Chem. Eng. Sci.* 2007; 8(62):5567-5574.
3. Pisarenko Yu.A., Serafimov L.A., Kulov N.N. The fundamentals of the analysis of the statics of reaction-rectification

цессов с несколькими химическими реакциями // Теор. основы хим. технол. 2009. Т. 43. № 5. 1–18.

4. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А. Процессы и аппараты химической технологии. Общий курс. М.: Лаборатория знаний, 2014. 1758 с.

5. Stringaro J.P. Catalyzing fixed bed reactor: pat. US 5470542 USA. – № 08/265,586; filed 23.06.1994; publ. 28.11.1995.

6. Gelbein A.P., Buchholz M.W. Process and structure for effecting catalytic reactions in distillation structure: A.c. EP 0428265 B1 EPC. – № 19970226; filed 13.11.1989; publ. 26.02.1997.

7. Фролкова А.К. Теоретические основы разделения многокомпонентных многофазных систем с использованием функциональных комплексов: дис. ... д-ра техн. наук. Москва, 2000. 364 с.

8. Фролкова А.В., Меркульева А.Д., Гаганов И.С. Синтез схем разделения расслаивающихся смесей: Современное состояние проблемы // Тонкие химические технологии. 2018. Т. 13. № 3. С. 5–55.

9. Верховская З.Н., Клименко М.Я., Залесская Е.М., Бычкова И.Н. Синтез диацетонного спирта и окиси мезитила на ионообменных смолах // Хим. пром. 1967. № 7. С. 20–23.

processes with several chemical reactions. *Teoreticheskie osnovy khimicheskoi tekhnologii* = *Theoretical Foundations of Chemical Technology*. 2009; 43(5):1-18. (in Russ.)

4. Ainshtein V.G., Zakharov M.K., Nosov G.A. Processes and apparatus of chemical technology. General course. Moscow: Laboratoriya znaniy Publ., 2014. 1758 p. (in Russ.)

5. Stringaro J.P. Catalyzing fixed bed reactor: pat. US 5470542 USA. – No. 08/265,586; filed 06/23/1994; publ. 11/28/1995.

6. Gelbein A.P., Buchholz M.W. Process and structure for effecting catalytic reactions in distillation structure: A.c. EP 0428265 B1 EPC. – No.19970226; filed 11/13/1989; publ. 02/26/1997.

7. Frolkova A.K. Theoretical bases of separation of multicomponent multiphase systems with the use of functional complexes: D.Sc. (Engineering) thesis. Moscow, 2000. 364 p. (in Russ.)

8. Frolkova A.V., Merkul'eva A.D., Gaganov I.S. Synthesis of separation schemes for exfoliating mixtures: The current state of the problem. *Tonkie Khim. Tekh. = Fine Chemical Technologies*. 2018; 13(3):5-55. (in Russ.).

9. Verkhovskaya Z.N., Klimenko M.Ya., Zaleskaya E.M., Bychkova I.N. Synthesis of diacetone alcohol and mesityl oxide on ion-exchange resins. *Khimicheskaya promyshlennost'* (Chemical Industry). 1967; (7):20-23. (in Russ.)

Об авторах:

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

Гутенков Валерий Сергеевич, аспирант кафедры технологии органических веществ Государственного научно-исследовательского института органической химии и технологии ФГУП «ГосНИИОХТ» (111024, Россия, Москва, шоссе Энтузиастов, д. 23).

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

Писаренко Юрий Андрианович, доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии основного органического синтеза Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Magomed A. Yakhyaev, Postgraduate Student of the Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Valery S. Gutenkov, Postgraduate Student of the Chair of Basic Organic Synthesis, State Scientific Research Institute of Organic Chemistry and Technology (23, Shosse Entuziastov, Moscow 111024, Russia).

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

Yury A. Pisarenko, D.Sc. (Engineering), Professor of the Chair of Chemistry and Technology of Basic Organic Synthesis, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Для цитирования: Яхьяев М.А., Гутенков В.С., Кардона К.А., Писаренко Ю.А. Разработка реакционно-ректификационного процесса получения окиси мезитила. II. Анализ статистики и моделирование процесса // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 2. С. 23–32. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-23-32

For citation: Yakhyaev M.A., Gutenkov V.S., Cardona C.A., Pisarenko Yu.A. Development of Reaction-Rectification Process of Obtaining Mesityl Oxide. II. Analysis of Statics and Modeling of the Process. *Tonkie Khim. Tekhnol. = Fine Chemical Technologies*. 2019; 14(2):23-32. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-23-32

Новая технология выделения эфирного масла из плодов укропа пахучего

**Н.Н. Бойко^{1,@}, Д.И. Писарев¹, Е.Т. Жилыкова¹, А.Ю. Малютина¹,
О.О. Новиков²**

¹Белгородский государственный национальный исследовательский университет, г. Белгород, 308015 Россия

²Центр коллективного пользования (научно-образовательный центр) «Центр контроля качества лекарств», Российский университет дружбы народов, Москва 117198, Россия

@Автор для переписки, e-mail: boykoniknik@gmail.com

Цель данной работы – изучение возможности применения перфторорганических растворителей для экстракции основных компонентов эфирного масла из плодов укропа пахучего. Для экстракции использовали измельченное сырье с фракцией частиц 0.1–0.5 мм. В исследовании использовали метод простой мацерации в течение 24 ч настаивания при соотношении сырье:экстрагент 1:10 (м/о) и температуре 24 ± 1 °C и метод циркуляционной экстракции в аппарате Сокслета при соотношении сырье:экстрагент 1:5 (м/о) в течение периода времени от 1 до 4 ч. Качественный анализ экстрактов проводили с помощью метода газовой хроматомасс-спектрометрии. Количественный анализ карвона проводили с помощью метода обращенно-фазовой ВЭЖХ. Выход карвона во все виды растворителей с помощью метода простой мацерации составил для гексана – $95 \pm 4\%$, для Noves 7100 – $92 \pm 3\%$, для Noves 1230 – $69 \pm 3\%$. Выход карвона в условиях циркуляционного метода экстракции за 60 мин циркуляции растворителя Noves 1230 составил $93 \pm 4\%$, а для Noves 7100 – $92 \pm 4\%$. Отмечено, что экстракт, полученный с помощью растворителя Noves 7100, загрязнен жирным маслом и требует дополнительной стадии очистки. Полученные результаты подтверждают высокую перспективность и целесообразность применения перфторорганических растворителей в фитотехнологии для выделения некоторых видов БАВ и эфирных масел из лекарственного растительного сырья.

Ключевые слова: плоды укропа пахучего, эфирное масло, карвон, перфторорганические растворители, Noves 1230, Noves 7100.

A New Technology for Extraction of Essential Oil from *Anethum graveolens* L. Fruits

**Nikolay N. Boyko^{1,@}, Dmitriy I. Pisarev¹, Elena T. Zhilyakova¹,
Anastasya Malyutina¹, Oleg O. Novikov²**

¹Belgorod National Research University, Belgorod 308015, Russia

²Test Department "Drugs Quality Control Center" of the Shared Research and Education Center, Peoples' Friendship University of Russia, Moscow 117198, Russia

@Corresponding author e-mail: boykoniknik@gmail.com

The aim of this work was to study the possibility of perfluoroorganic solvents use for extraction of main compounds of essential oil from *Anethum graveolens* L. fruits. We used *Anethum graveolens* L. fruits with particle size of 0.1–0.5 mm for extraction. We used the method of simple maceration for 24 hours, with raw material to solvent ratio of 1:10 w/v at 24±1°C. Besides, we used the method of circulation extraction in the Soxhlet extractor with raw material to solvent ratio of 1:5 w/v for 1 to 4 hours. The qualitative analysis of extracts was carried out by the method of GC-MS. The quantitative analysis of carvone was carried out by the method of RP HPLC at 240 nm analytical wavelength. The use of simple maceration method provided the following yields of carvone into all types of solvents: 95±4 % for n-hexane, 95±4 % for Novec 7100, and 69±3 % for Novec 1230. The use of the circulation method of extraction for 60 min of solvent circulation provided the following yields of carvone: 93±4 % for Novec 1230 and 92±4 % for Novec 7100. It was noted that the extract obtained with solvent Novec 7100 was contaminated by fatty oil and required an addition stage of purification. The results obtained suggest that perfluoro organic solvents have good prospects and applicability in the phytotechnology for the extraction of some types of biologically active compounds and essential oils from the plant raw material.

Keywords: *Anethum graveolens* L. fruits, essential oil, carvone, perfluoro organic solvents, Novec 1230, Novec 7100.

Введение

Одним из интересных растительных объектов в исследованиях является укроп пахучий *Anethum graveolens* L. Ценным сырьем этого растения являются его плоды. В данном виде сырья в значительных количествах содержатся: эфирное масло – до 4% (карвон до 60% и лимонен до 50%, фелландрен и др.), жирное масло – до 20%, белки – до 16%, углеводы – до 36%, обнаружены кумарины (эскулетин, скополетин, умбеллиферон), фурукумарины (бергаптен), фенолкарбоновые кислоты (кофейная, хлорогеновая, феруловая), флавоноиды и некоторые другие группы веществ [1]. Биологически активные вещества из плодов укропа пахучего имеют широкий спектр фармакологического действия: инсектицидное, антимикробное, противовоспалительное, ранозаживляющее, спазмолитическое, лактогонное, гиполитическое, сосудорасширяющее и др. [1–3].

Таким образом, исследования в области технологии выделения биологически активных веществ и в особенности эфирного масла из данного вида сырья являются актуальными.

В целом эфирные масла из растительного сырья получают с помощью следующих методов: прессования, гидродистилляции, экстракции, анфлеража, сорбции [4]. Каждый из этих методов применяется для определенного вида сырья и/или эфирного масла, классическим является метод гидродистилляции, он также входит во все фармакопеи мира как аналитический метод определения содержания эфирного масла.

Следует отметить, что наиболее перспективный метод – это экстракция с помощью сжиженных газов и сверхкритических флюидов [5–7]. Данный метод имеет ряд преимуществ в сравнении с гидродистилляцией: минимальное воздействие температуры на выделяемое эфирное масло, возможность организации последовательной комплексной переработки сы-

рья, умеренные энергозатраты. Однако ему присущ один существенный недостаток – необходимость применения дорогого специального оборудования, работающего под давлением.

В результате информационно-патентного поиска было обнаружено, что в качестве экстрагента для селективного выделения некоторых липофильных веществ можно использовать перфторорганические растворители. Данные растворители обладают рядом уникальных физико-химических свойств: низкой теплотой испарения, низкой температурой кипения, низким поверхностным натяжением, низкой токсичностью, высокой инертностью, они пожаро- и взрывобезопасны [6, 8–10].

Данные свойства обусловлены присутствием в углеродном скелете молекулы растворителя большого количества атомов фтора, которые способствуют образованию слабых межмолекулярных связей [11]. Поэтому применение перфторорганических растворителей в качестве экстрагентов в фитотехнологии для выделения некоторых видов липофильных БАВ и в частности эфирных масел представляется весьма целесообразным. Однако на данный момент системных исследований в области практического применения данных растворителей в фитотехнологии не проводилось.

Цель данной работы – изучить возможность применения перфторорганических растворителей для экстракции эфирного масла из плодов укропа пахучего.

Экспериментальная часть

Для исследований использовали: «Плоды укропа пахучего», произведенные ООО Аптека «Лекарственные растения» (г. Харьков, Украина), № 981117, срок годности до IX/2020 года, сырье соответствовало требованиям ФС.2.5.0043.15 Укропа пахучего плоды. Для экстракции использовали измельченное сырье с фракцией частиц 0.1–0.5 мм. Измельчение плодов

укропа пахучего осуществляли с помощью высокоскоростного измельчителя НС-500У (Китай), отбор нужной фракции частиц проводили с помощью лабораторных сит с размером ячеек 0.1–0.5 мм.

В качестве растворителей использовали Noves 1230, Noves 7100 компании 3М и *n*-гексан квалификации «х.ч.».

Методы экстракции: 1) простая мацерация в течение 24 ч настаивания, при соотношении сырье:экстрагент 1:10 (м/о) и температуре 24 ± 1 °С (точную навеску 1.0 г измельченного ЛРС помещают в герметичный флакон, заливают 10.0 мл растворителя, укупывают и оставляют для настаивания); 2) циркуляционная экстракция в аппарате Сокслета при соотношении сырье:экстрагент 1:5 (м/о) в течение времени от 1 до 4 ч (точную навеску 5.0 г измельченного ЛРС помещают в аппарат Сокслета, заливают 25.0 мл растворителя и проводят процесс экстракции в течение заданного промежутка времени). Растворитель отгоняли, экстракт растворяли в 10.0 мл этилацетата (точная навеска, около 9.0 г) и анализировали на содержание эфирного масла и нелетучих липофильных веществ (жирного масла) с помощью гравиметрии, а также на содержание карвона. Содержание карвона анализировали с помощью обращенно-фазовой ВЭЖХ (ОФ ВЭЖХ), приготовление образца осуществляли по следующей методике: 2.0 мл экстракта (точная навеска) этилацетатного раствора помещали в колбу на 10.0 мл, испаряли растворитель в токе воздуха в течение 10–15 мин и растворяли содержимое в 96%-ном этаноле. Полученный этанольный раствор центрифугировали при 13 000 об./мин в течение 5 мин для отделения масляной фазы.

Содержание эфирного масла в лекарственном растительном сырье (ЛРС) определяли по методу 1 ОФС.1.5.3.0010.15 ГФ РФ XIV «Определение содержания эфирного масла в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах» [12]. При этом полученное эфирное масло дополнительно взвешивали.

Содержание нелетучих липофильных веществ (жирного масла) в ЛРС определяли с использованием *n*-гексана по методу 1 ОФС.1.5.3.0006.15 ГФ РФ XIV «Определение содержания экстрактивных веществ в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах» [12].

Содержание эфирного масла в этилацетатном растворе определяли гравиметрическим методом по разности в потере массы при испарении растворителя при комнатной температуре и после нагревания в сушильном шкафу до 100 °С. Методика определения эфирного масла: этилацетатный раствор объемом 5.0 мл (точная навеска, около 4.5 г), помещали в бюкс, растворитель испаряли в токе воздуха в течение 10–15 мин и взвешивали бюкс. Содержание нелетучих липофильных веществ (жирного масла) в экстракте определяли гравиметрическим методом по

методике ОФС.1.2.1.0010.15 ГФ РФ XIV «Потеря в массе при высушивании» [12]. По полученной разности масс содержимого бюкса рассчитывали содержание эфирного масла.

Общее содержание нелетучих липофильных веществ (жирного масла) в ЛРС составляло $8.4 \pm 0.4\%$ мас., карвона – $1.48 \pm 0.05\%$ мас. (данное содержание карвона было принято за 100%), эфирного масла – $3.8 \pm 0.2\%$ мас. Качественный анализ экстрактов осуществляли с помощью метода газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС). Анализ проводили на хроматомасс-спектрометре модели GCMS-QP2010 Ultra (Shimadzu, Япония). Условия хроматографического анализа: колонка ZEBRON ZB-5MS 30 мл $\times$ 0.25 мм ID $\times$ 0.25 мкм df; жидкая фаза – 5% polysilarylene-95% polydimethylsiloxane, температурный режим – 70 °С (изотерма 2 мин) – 200 °С (изотерма 5 мин), скорость подъема температуры 5°/мин; температура испарителя 210 °С; температура ионного источника 250 °С; температура интерфейса 250 °С; газ-носитель – гелий, скорость потока – 3.0 мл/мин; объем вводимой пробы – 1 мкл; режим детектирования – полный ионный ток (SCAN) в диапазоне m/z 30–500 Да, со скоростью сканирования 1000 и результирующим временем 0.5 с.

Количественный анализ карвона осуществляли с помощью метода ОФ ВЭЖХ с применением стандартного образца карвона от фирмы Sigma-Aldrich с содержанием $\geq 98.0\%$ (CAS 6485-4D-1). Анализ проводили на хроматографе фирмы Agilent Technologies, серии Agilent 1200 Infinity (США), условия анализа [13]: колонка Supelco Ascentis express C18 2.7 мкм $\times$ 100 мм $\times$ 4.6 мм; подвижная фаза: А – 1% водный раствор муравьиной кислоты; Б – этанол; градиентное элюирование: 0 мин – 90% А; 10 мин – 80% А; 20 мин – 70% А; 30 мин – 50% А; 40 мин – 10% А; скорость потока 0.5 мл/мин; температура колонки 35 °С, объем пробы 5 мкл; аналитическая длина волны 240 нм.

Основные параметры валидации метода анализа и пригодности ОФ ВЭЖХ-системы для определения карвона представлены в табл. 1.

Результаты и их обсуждение

Результаты исследования выхода карвона в различные растворители, которые были получены с помощью метода простой мацерации, представлены на рис. 1.

Как видно из данных, представленных на рис. 1, выход карвона во все виды растворителей очень высокий: для гексана он составил $95 \pm 4\%$, для Noves 7100 – $92 \pm 4\%$ и для Noves 1230 – $69 \pm 3\%$. Эти предварительные результаты говорят о хорошей растворяющей способности перфторорганических растворителей по отношению к низкомолекулярной и малополярной молекуле карвона.

Таблица 1. Основные параметры валидации метода анализа и пригодности ОФ ВЭЖХ-системы для определения карвона

Параметр	Фармакопейное ограничение [12]	Карвон*
Время удерживания, мин	-	31.6±0.2
Фактор асимметрии	0.8–1.5	0.81
Разрешение между пиками	≥1.5	2.63
Относительное стандартное отклонение, RSD, %	≤2.0	1.2
LOD, г/мл	-	$2.2 \cdot 10^{-5}$
LOQ, г/мл	-	$6.6 \cdot 10^{-5}$
Коэффициент детерминации, r^2	≥0.98	0.9999
Линейное регрессионное уравнение, $C(\text{г/мл}) = f(S(\text{мПЕ} \cdot \text{с}))$	-	$C = (1.86 \pm 0.03) \cdot 10^{-7} \cdot S$

*Среднее значение и его ошибку ($X \pm \Delta X$) вычисляли при числе повторов $n = 3$ и уровне значимости $P = 0.95$.

Типичная хроматограмма ГХ-МС экстракта, полученного при использовании перфторорганического растворителя Noves 1230, представлена на рис. 2.

Как видно из хроматограммы ГХ-МС (рис. 2), в экстракте на основе перфторорганического растворите-

ля Noves 1230 присутствует два доминирующих вещества и несколько минорных компонентов. Идентичная хроматограмма наблюдалась и у экстракта на основе растворителя Noves 7100. Результаты ГХ-МС-анализа полученных экстрактов представлены в табл. 2.

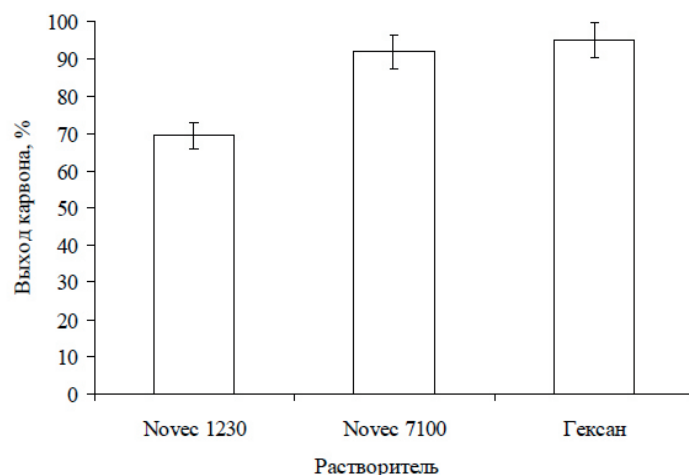


Рис. 1. Выход карвона в различные растворители при мацерации. Соотношение ЛРС: экстрагент 1:10 (м/о), температура 24 ± 1 °С, время настаивания 24 ч. Число повторов $n = 3$, уровень значимости $P = 0.95$.

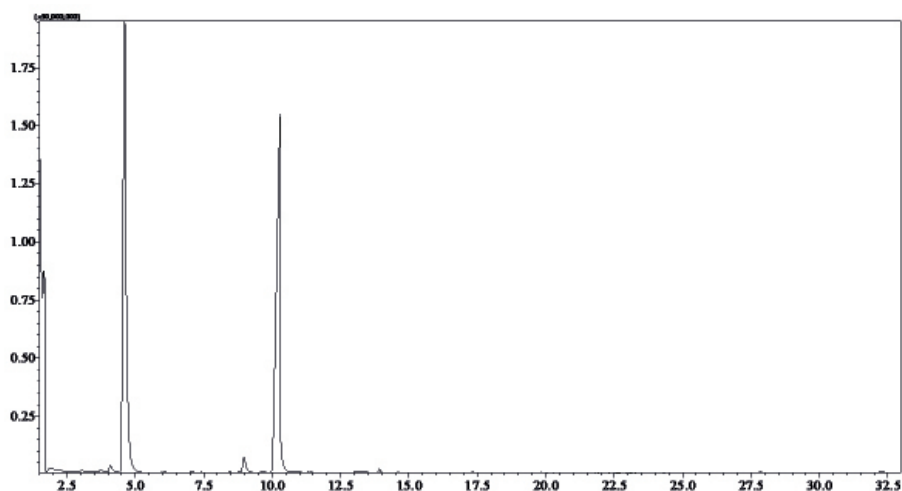
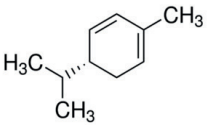
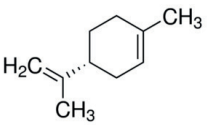
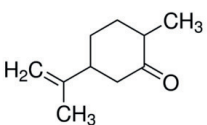
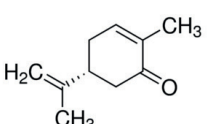
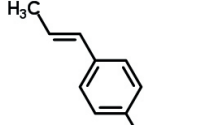


Рис. 2. Хроматограмма ГХ-МС экстракта, полученного с помощью Noves 1230 (условия см. Эксперимент. часть). Ось Y – общий ионный ток (ТИС), $\times 10^7$; ось X – время выхода вещества, мин.

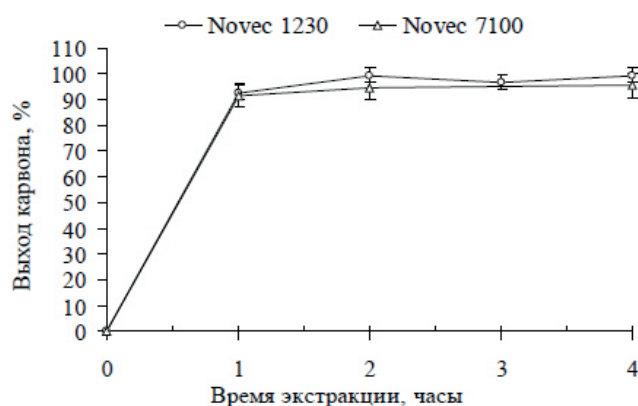
Таблица 2. Состав экстрактов, полученных с использованием растворителей Noves 1230/7100, определенный с помощью ГХ-МС-анализа

Название вещества	Время удерживания, мин	Относительная площадь пика*, %		Структурная формула вещества
		Noves 1230	Noves 7100	
альфа-Фелландрен	4.1±0.2	0.71±0.04	0.96±0.05	
Лимонен	4.6±0.2	48.8±2.5	45.6±2.3	
Дигидрокарвон	9.0±0.4	1.79±0.09	1.70±0.09	
Карвон	10.3±0.4	45.6±2.4	44.8±2.3	
Анетол	11.3±0.5	0.45±0.02	3.94±0.2	

Как видно из данных табл. 2, состав экстрактов, которые были получены с помощью перфторорганических растворителей Noves 1230/7100, идентичен и представлен в основном лимоненом и карвоном. При этом соотношение относительных площадей пиков, соответствующих этим веществам, находится на уровне 1:1.

Заключительным этапом наших исследований являлось изучение зависимости выхода карвона от времени экстракции с помощью метода циркуляции экстрагента в аппарате Сокслета (давление 1 бар, температура 25 °С) для обоих перфторорганических растворителей. Полученные результаты представлены на рис. 3.

Как видно из рис. 3, динамика выхода карвона в исследуемые растворители идентична, что хорошо согласуется с нашими результатами, приведенными выше. Для растворителя Noves 1230 выход карвона из ЛРС составил 93±4% (1.38±0.05% мас.), выход эфирного масла – 3.6±0.2% мас., с содержанием карвона до 47.3% (время экстракции 60 мин). При этом в полученном экстракте жирное масло не было обнаружено. Для растворителя Noves 7100 выход карвона из ЛРС составил 92±4% (1.37±0.05% мас.), выход эфирного масла – 3.6±0.2% мас., с содержанием карвона до

**Рис. 3.** Зависимость выхода карвона от времени циркуляции растворителя Noves 1230/7100.

Число повторов $n = 3$, уровень значимости $P = 0.95$.

45.1±2.3% (время экстракции – 60 мин). При этом в полученном экстракте было обнаружено жирное масло, выход которого достигал 2.4±0.2% мас.

В целом результаты проведенных экспериментов показывают сопоставимые значения по выходу карвона и эфирного масла для двух видов исследуемых перфторорганических растворителей. При этом

за 60–75 мин циркуляции растворителя можно ожидать выход карвона на уровне 90–95%. Однако следует отметить, что при использовании растворителя Noves 7100 получаемый продукт будет загрязнен жирным маслом приблизительно на 40%, что требует применения стадии дополнительной очистки, например, с использованием 96%-го эта-

нола. На данную технологию выделения эфирного масла из плодов укропа пахучего были поданы заявки на патенты РФ.

Полученные результаты сопоставимы с результатами выделения эфирного масла из данного вида ЛРС с помощью технологии сжиженных газов и сверхкритических флюидов (табл. 3).

Таблица 3. Результаты выделения эфирного масла из плодов укропа пахучего с использованием различных экстрагентов

	Zorca M. с соавт. [14]	Касьянов Г.И. с соавт. [5]	Nenov N. с соавт. [15]	Данное исследование	Данное исследование
Экстрагент	Сверхкритический диоксид углерода	Сжиженный диоксид углерода	Хладон 134а	Noves 1230	Noves 7100
Выход эфирного масла, %	4.77	3.0–4.5	0.65	3.6	1.37
Содержание карвона (в пересчете на относительную площадь пика хроматограммы ГХ-МС)	до 53.7%	до 19%	до 53.12%	до 47.3%	до 45.1%
Давление, бар	120	57	5	1	1
Температура, °C	40	20	18	25	25
Время экстракции, мин	120	90	75	60	60

Из приведенного информационного материала (табл. 3) можно видеть, что с применением сжиженного диоксида углерода и фреона 134а экстракция эфирного масла проходит за 75–120 мин, в то время как в наших условиях циркуляционного метода экстракции за 60 мин выход карвона в растворитель, как было показано выше, составляет более 90%. Полученные результаты позволяют заключить, что некоторые перфторорганические растворители могут использоваться в фитотехнологии для экстракции некоторых липофильных БАВ и в частности эфирных масел.

Выводы

Изучена возможность применения перфторорганических растворителей Noves 1230/7100 для экстракции основных компонентов эфирного масла из плодов укропа пахучего. В условиях простой мацерации выход карвона в растворитель Noves 1230

составил $69 \pm 3\%$, а для Noves 7100 – $92 \pm 4\%$, что сопоставимо с выходом для *n*-гексана – $95 \pm 4\%$. В условиях циркуляционного метода экстракции за 60 мин выход карвона в растворитель Noves 1230 составил $93 \pm 4\%$, а для Noves 7100 – $92 \pm 4\%$. Экстракт, полученный с помощью растворителя Noves 7100, был загрязнен жирным маслом и требовал дополнительной стадии очистки. Полученные результаты подтверждают высокую перспективность и целесообразность применения перфторорганических растворителей в фитотехнологии выделения некоторых видов БАВ и эфирного масла.

Финансовая поддержка

Результаты получены в рамках выполнения государственного задания № 12.6429.2017/БЧ «Комплексные исследования объектов растительного происхождения в процессе создания ряда целевых лекарственных форм для проктологии».

Список литературы:

1. Попова Н.В., Литвиненко В.И., Куцаян А.С. Лекарственные растения мировой флоры: энциклопедический справочник. Харьков: Діса плюс, 2016. 540 с.
2. Al-Snafi E. A. The pharmacological importance of *Anethum graveolens*. A review // Int. J. Pharmacy and Pharm. Sci. 2014. V. 6. Iss. 4. P. 11–13.
3. Yousofvand N., Soltany A. Effects of hydroalcoholic extract of dill (*Anethum graveolens*) on the serum levels of blood lipids (cholesterol, triglycerides, LDL and HDL) in male NMRI mice // J. Pharm., Chem. and Biol. Sci. 2015. V. 3. Iss. 1. P. 114–121.
4. Чуешов В.И., Гладух Е.В., Сайко И.В. [и др.] Технология лекарств промышленного производства: Пер. с украин. Винница: Новая Книга, 2014. Ч. 1. 696 с.

References:

1. Popova N.V., Litvinenko V.I., Kutsanyan A.S. Medicinal Plants of the World: Encyclopedic Handbook. Kharkov: Disa Plus Publ., 2016. 540 p. (in Russ.)
2. Al-Snafi E.A. The pharmacological importance of *Anethum graveolens*. A review. Int. J. Pharmacy and Pharm. Sci. 2014; 6(4):11-13.
3. Yousofvand N., Soltany A. Effects of hydroalcoholic extract of dill (*Anethum graveolens*) on the serum levels of blood lipids (cholesterol, triglycerides, LDL and HDL) in male NMRI mice J. Pharm., Chem. and Biol. Sci. 2015; 3(1):114-121.
4. Chueshov V.I., Gladukh E.V., Sayko I.V. [et al.] Technology of manufactured drugs: transl. from Ukrainian. Vinnitsa: Nonavaya Kniga Publ., 2014. V. 1. 696 p. (in Russ.)

5. Касьянов Г.И., Пехов А.В., Таран А.А. Натуральные пищевые ароматизаторы – CO₂ экстракты. М.: Пищевая промышленность, 1978. 176 с.
6. Технологии и стандартизация лекарств: Сб. науч. тр. Под ред. В.П. Георгиевского и Ф.А. Конева. Харьков: ООО «РИРЕГ», 2000. 784 с.
7. Зилфикаров И.Н. Челомбитко В.А., Алиев А.М. Обработка лекарственного растительного сырья сжиженными газами и сверхкритическими флюидами. Пятигорск, 2007. 244 с.
8. Industrial Solvents Handbook. Ed. by Ernest W. Flick. 5th ed. Westwood, New Jersey: Noyes Data Corporation Publ., 1998. 994 p.
9. Lemaire B., Mompon B., Surbled I., Surbled M. Method for fractionating essential oils using at least fluorinated solvent: Pat. EP 1307533B1. Priority Date 22.06.2000.
10. Lemaire B., Surbled M., Zwegers J., Mompon B. Method for extracting and fractionating fats with solvent, using at least a hydrofluoroether: Pat. US 6673952 B2. Publ. Date: 06.1.2004.
11. Новое в технологии соединений фтора: Пер. с японск. / Под ред. Н.И. Исиавы. М.: Мир, 1984. 592 с.
12. Государственная фармакопея Российской Федерации. XIV издание. Том I. Москва: Министерство здравоохранения Российской Федерации, 2018. Режим доступа: <http://femb.ru/femb/pharmacopea.php>. Дата обращения: 06.03.19.
13. Zhilyakova E.T., Novikov O.O., Pisarev D.I., Malyutina A.Y., Boyko N.N. Studying the polyphenolic structure of *Laurus nobilis* L. leaves // Indo Am. J. Pharm. Sci. 2017. V. 4. Iss. 9. P. 3066–3074.
14. Zorca M., Gainar I., Bala D. The CO₂ density variation in the supercritical extraction of anet essential oils // Analele Universității din București – Chimie, Anul. – XVI (serie nouă). 2007. V. I. P. 43–47.
15. Nenov N., Atanasova T., Stoilova I., Gochev V., Girova T., Stoyanova A. Low temperature extraction of essential oil bearing plants by liquefied gases. 11. Dill (*Anethum graveolens* L.). Scientific works. Vol. LX. Food Science, Engineering and Technologies. 18-19 October 2013. Plovdiv, 2013.
5. Kas'yanov G.I., Pekhov A.V., Taran A.A. Natural food flavors – CO₂ extracts. Moscow: Pishchevaya promyshlennost' (Food Industry) Publ., 1978. 176 p. (in Russ.)
6. Technology and standardization of drugs: Collection of research papers. Ed. by V.P. Georgievskiy and F.A. Konev. Kharkov: LLC "RIREG" Publ., 2000. 784 p. (in Russ.)
7. Zilfikarov I.N., Chelombit'ko V.A., Aliev A.M. Treatment of the plant raw material by liquefied gases and supercritical fluids. Pyatigorsk, 2007. 244 p. (in Russ.)
8. Industrial Solvents Handbook. Ed. by Ernest W. Flick. 5th ed. Westwood, New Jersey: Noyes Data Corporation Publ., 1998. 994 p.
9. Lemaire B., Mompon B., Surbled I., Surbled M. Method for fractionating essential oils using at least fluorinated solvent: Pat. EP 1307533B1. Priority Date 06/22/2000.
10. Lemaire B., Surbled M., Zwegers J., Mompon B. Method for extracting and fractionating fats with solvent, using at least a hydrofluoroether: Pat. US 6673952 B2. Pub. Date: 01/06/2004.
11. New in the technology of fluorinated compounds: transl. from Japanese. Ed. by N.I. Isikava. Moscow: Mir Publ., 1984. 592 p. (in Russ.)
12. State pharmacopoeia of Russian Federation. XIV ed. Vol. I. Moscow: Ministry of Healthcare of Russian Federation Publ., 2018. Access: <http://femb.ru/femb/pharmacopea.php>. Access Date 03/06/19.
13. Zhilyakova E.T., Novikov O.O., Pisarev D.I., Malyutina A.Y., Boyko N.N. Studying the polyphenolic structure of *Laurus nobilis* L. leaves. Indo Am. J. Pharm. Sci. 2017; 4(9): 3066-3074.
14. Zorca M., Gainar I., Bala D. The CO₂ density variation in the supercritical extraction of anet essential oils. *Analele Universității din București – Chimie, Anul. – XVI (serie nouă)*. 2007; 1:43-47.
15. Nenov N., Atanasova T., Stoilova I., Gochev V., Girova T., Stoyanova A. Low temperature extraction of essential oil bearing plants by liquefied gases. 11. Dill (*Anethum graveolens* L.). Scientific works. Vol. LX. Food Science, Engineering and Technologies. 18-19 October 2013. Plovdiv, 2013.

Об авторах:

Бойко Николай Николаевич, кандидат фармацевтических наук, младший научный сотрудник лаборатории технологии лекарств, доцент кафедры фармацевтической технологии, Белгородский государственный национальный исследовательский университет (Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85). E-mail: boykoniknik@gmail.com. ORCID: 0000-0001-9222-2935.

Писарев Дмитрий Иванович, доктор фармацевтических наук, профессор кафедры общей химии, Белгородский государственный национальный исследовательский университет (Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85). E-mail: pisarev@bsu.edu.ru. ORCID: 0000-0002-2996-7712.

Жиякова Елена Теодоровна, доктор фармацевтических наук, профессор, заведующий кафедрой фармацевтической технологии, Белгородский государственный национальный исследовательский университет (Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85). E-mail: ezhilyakova@bsu.edu.ru.

Малютина Анастасия Юрьевна, кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры общей химии, Белгородский государственный национальный исследовательский университет (Россия, 308015, г. Белгород, ул. Победы, д. 85). E-mail: malyutina_a@bsu.edu.ru. ORCID: 0000-0001-6170-2151.

Новиков Олег Олегович, доктор фармацевтических наук, профессор, заведующий Центром коллективного пользования (научно-образовательный центр) «Центр контроля качества лекарств», Российский университет дружбы народов (Россия, 117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 8/2). E-mail: novikov@bsu.edu.ru. ORCID: 0000-0003-3145-6783.

About the authors:

Nikolay N. Boyko, Ph.D. (Pharmacy), Junior Research Scientist of the Laboratory of Technology of Drugs, Associate Professor of the Chair of Pharmaceutical Technology, Belgorod National Research University (85, Pobedy st., Belgorod, 308015, Russia). E-mail: boykoniknik@gmail.com. ORCID: 0000-0001-9222-2935.

Dmitriy I. Pisarev, D.Sc. (Pharmacy), Professor of the Chair of General Chemistry, Belgorod National Research University (85, Pobedy st., Belgorod, 308015, Russia). E-mail: pisarev@bsu.edu.ru. ORCID: 0000-0002-2996-7712.

Elena T. Zhilyakova, D.Sc. (Pharmacy), Professor, Head of the Chair of Pharmaceutical Technology, Belgorod National Research University (85, Pobedy st., Belgorod, 308015, Russia). E-mail: ezhilyakova@bsu.edu.ru.

Anastasya Yu. Malyutina, Ph.D. (Pharmacy), Associate Professor of the Chair of General Chemistry, Belgorod National Research University (85, Pobedy st., Belgorod, 308015, Russia). E-mail: malyutina_a@bsu.edu.ru. ORCID: 0000-0001-6170-2151.

Oleg O. Novikov, D.Sc. (Pharmacy), Professor, Head of the Test Department "Drugs Quality Control Center" of the Shared Research and Education Center, Peoples' Friendship University of Russia (8/2, Miklukho-Maklay st., Moscow, 117198, Russia). E-mail: ole9222@yandex.ru. ORCID: 0000-0003-3145-6783.

Для цитирования: Бойко Н.Н., Писарев Д.И., Жилиякова Е.Т., Малютина А.Ю., Новиков О.О. Новая технология выделения эфирного масла из плодов укропа пахучего // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 2. С. 33–40. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-33-40

For citation: Boyko N.N., Pisarev D.I., Zhilyakova E.T., Malyutina A.Yu., Novikov O.O. A new technology for extraction of essential oil from *Anethum graveolens* L. fruits. *Tonkie Khim. Tekhnol. = Fine Chemical Technologies*. 2019; 14(2):33-40. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-33-40

Криогели поливинилового спирта, сформированные из растворов полимера в диметилсульфоксиде с добавками тетраметоксисилана

И.В. Бакеева^{1,@}, М.А. Орлова¹, В.И. Лозинский²

¹МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119454, Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова Российской академии наук, Москва 119991, Россия

@Автор для переписки, e-mail: bakееva@mirea.ru

Получены и исследованы органо-неорганические гибридные криогели поливинилового спирта (ПВС), содержащие кремнеземную составляющую (SiO_2), образующуюся в результате реакций гидролитической поликонденсации (золь-гель-процесса) тетраметоксисилана (ТМОС), вводимого в исходный концентрированный раствор полимера в диметилсульфоксиде (ДМСО). Содержание ПВС в таких растворах составляло 60, 80 или 100 г/л; концентрацию ТМОС варьировали от 0.15 до 0.61 моль/л; криогенную обработку растворов полимера проводили при температуре, на 40° ниже точки кристаллизации чистого ДМСО ($+18.4^\circ\text{C}$); замороженные образцы оттаивали, нагревая со скоростью $0.03^\circ/\text{мин}$. Показано, что неглубокое замораживание (-21.6°C), выдерживание в замороженном состоянии и последующее оттаивание исходной реакционной смеси ПВС/ДМСО/ТМОС/кислотный катализатор приводит к формированию прочных макропористых криогелей ПВС/ SiO_2 . Полученные криогелевые материалы являются гибридными в связи с возникновением устойчивых контактов макромолекулы ПВС–олигосилоксаны, движущей силой такого межмолекулярного взаимодействия является водородное связывание между ОН-группами соседних цепей, приводящее к образованию модифицированных зон микрокристалличности, выполняющих функцию узлов пространственной сетки криогелей. Установлены эффекты существенного возрастания жесткости и теплостойкости криогелей ПВС/ SiO_2 по мере повышения концентрации ПВС и ТМОС в исходной системе. Показано, что успех синтеза прозрачных упругих и термостойких криогелей ПВС/ SiO_2 зависит как от нахождения оптимального соотношения между исходными веществами, так и от совместного воздействия жидких (метанол и вода) и кремнийсодержащих компонентов на процессы образования множественных водородных связей и микрокристаллитов.

Ключевые слова: поливиниловый спирт, тетраметоксисилан, золь-гель-процесс, криотропное гелеобразование, криогель, гибридный криогель, полимерные макропористые гели.

Poly(Vinyl Alcohol) Cryogels Formed from Polymer Solutions in Dimethyl Sulfoxide with Tetramethoxysilane Additives

I.V. Bakeeva^{1,*}, M.A. Orlova¹, V.I. Lozinsky²

¹MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119454, Russia

²A.N. Nesmeynov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia

*Corresponding author e-mail: bakeeva@mirea.ru

Organic-inorganic hybrid cryogels of poly(vinyl alcohol) (PVA) containing silica inclusions (SiO₂) were obtained and studied. Such inclusions were formed in the course of hydrolytic polycondensation (sol-gel process) of tetramethoxysilane (TMOS) introduced into concentrated polymer solutions in dimethyl sulfoxide (DMSO). PVA concentration in these solutions was 60, 80 or 100 g/L; while the concentration of TMOS was varied in a range of 0.15–0.61 mol/L. The polymer solutions were subjected to the cryogenic treatment at temperatures by 40 °C lower than DMSO crystallization temperature (+18.4 °C). The frozen samples were thawed out at a heating rate of 0.03°/min. It is shown that moderate freezing at –21.6 °C, then frozen storage and subsequent thawing of the initial reaction mixture PVA/DMSO/TMOS/acid catalyst resulted in the formation of strong macroporous PVA/SiO₂ cryogels. Such cryogel materials are hybrid systems, because the gel-forming polymer and the silica containing moieties belong to the content of the gel phase. The basis of this intermolecular interaction is hydrogen bonding between OH groups of the adjacent chains. This leads to the formation of modified microcrystallinity zones that perform as the nodes of the three-dimensional network of cryogels. The effects of significant increase in their rigidity and heat-resistance with increasing PVA and TMOS concentration in the initial feed were also observed. It was shown that the success of the synthesis of transparent elastic and heat-resistant PVA/SiO₂ cryogels depends on the choice of the optimal ratio between the precursors and the combined effect of the liquid (methanol and water) and silicon-containing components on the formation of multiple hydrogen bonds and microcrystallites.

Keywords: poly(vinyl alcohol), tetramethoxysilane, sol-gel process, cryotropic gel-formation, cryogel, hybrid cryogel, polymeric macroporous gels.

Введение

Криоструктурирование полимерных систем, сопровождаемое гелеобразованием, представляет собой особый способ получения полимерных макропористых гелей, получивших название криогели. Такие полимерные матрицы формируются в результате последовательного замораживания – выдерживания в замороженном состоянии – оттаивания растворов мономерных или полимерных предшественников, потенциально способных к гелеобразованию [1]. Температура такого гелеобразования всегда ниже температуры кристаллизации чистого растворителя, и эта разница, как правило, не превышает нескольких десятков градусов. Согласно современной концепции криотропного гелеобразования, фаза геля может формироваться на одной из стадий криогенной обработки. Например, физические (нековалентные) криогели поливинилового спирта (ПВС) образуются из водных или диметилсульфоксидных (ДМСО) растворов этого полимера на стадии оттаивания [2, 3]. В ходе процесса криотропного гелеобразования множественные кристаллы выморожен-

ного растворителя выполняют функцию порогенов. В результате в структуре криогелей поливинилового спирта (КГПВС) возникают сообщающиеся между собой поры, так как каждый из кристаллов растворителя при замерзании раствора растёт от периферии к центру реакционного сосуда до соприкосновения с другими кристаллами (если не применяется направленное замораживание) [3, 4]. Наряду с твердой фазой – поликристаллами растворителя – в неглубоко замороженной системе присутствует незамерзшая жидкая микрофаза (НЖМФ), в которой сохраняется молекулярная подвижность растворённых компонентов [1]. Вымораживание большей части растворителя приводит к существенному повышению концентрации раствора полимера в НЖМФ по сравнению с его концентрацией в исходном растворе, а также вызывает значительное возрастание вязкости НЖМФ [1, 3]. Благодаря такому криоконцентрированию происходит сближение макромолекул полимера, повышаются степень перекрывания макромолекулярных клубков и количество межмолекулярных контактов. Это способствует замыканию водородных связей между ОН-группами соседних цепей ПВС и форми-

рованию зон микрокристалличности, выполняющих функцию узлов надмолекулярной сетки этих физических криогелей. Использование криогелей, в основном, обусловлено их пористой структурой и сосредоточено в биотехнологической и биомедицинской областях, их успешно применяют для сорбции, разделения и катализа, на их основе создают защитные покрытия и структурированные формы в пищевой промышленности, конструкционные материалы специального назначения [1].

Известно [1, 3], что размеры и количество микрокристаллитов, толщина стенок геля, форма и диаметр пор, как и другие свойства КГПВС, зависят от многих факторов. В частности, к ним относятся характеристики ПВС (количество неомыленных О-ацильных группировок, молекулярная масса и тактичность цепей), концентрация полимера в исходном растворе, природа и состав исходного растворителя, а также условия и число циклов криогенной обработки. Более сложные материалы, такие, как композитные и гибридные криогели, содержат частицы дисперсной фазы в матрице геля. Включение различных частиц в КГПВС, как в любые иные полимерные гели [5–9] и материалы [10], придает им не только дополнительную прочность, жесткость, но и новые функциональные свойства.

Ранее было показано, что в результате криогенной обработки водных растворов ПВС, содержащих добавки тетраметоксисилана (ТМОС), образуются гетерофазные гибридные органо-неорганические криогели [11]. Отличительными структурными особенностями этих материалов является наличие частиц кремнеземного дисперсного наполнителя, включенного в матрицу непрерывной фазы геля, которая представляет собой надмолекулярную физическую сетку, построенную, как обычно, из цепей ПВС, но дополнительно фиксированную олигомерными кремнийсодержащими кросс-агентами. Образование различных кремнеземных структур является результатом золь-гель-процессов: гидролиза алкоксигрупп ТМОС и поликонденсации между гидроксильными или ими и алкоксидными группами по ходу гелеобразования [12–14]. Представлялось интересным получить подобные криогели, исходя из растворов ПВС в ДМСО, в которые перед замораживанием также будет вводиться ТМОС, и изучить их свойства. Актуальность настоящего исследования вызвана имеющимся устойчивым интересом к новым композитным и гибридным криогелевым материалам [15–23], расширяющим области применения криогелей за счет уникальных свойств, вызванных контактами молекул ПВС и частиц, в том числе наноразмерных.

Экспериментальная часть

В работе без дополнительной очистки использовали ПВС со средневесовой молекулярной мас-

сой 86000 и степенью дезацетилирования 99–100% «Acros Organics» (Бельгия) и 0.1 N фиксанал хлороводородной (соляной) кислоты фирмы «Реахим» (РФ).

Диметилсульфоксид «хч» фирмы «Реахимкомплект» (РФ) очищали двукратным вымораживанием.

Тетраметоксисилан фирмы «Merck» (Германия) перегоняли при атмосферном давлении; использовали фракцию с температурой кипения $T_{\text{кип}} = 121\text{--}122\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $n_D^{20} 1.3680$.

Метиловый спирт «ч» фирмы «Химмед» (РФ) очищали перегонкой; использовали фракцию с $T_{\text{кип}} = 65.5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для приготовления водных растворов кислотного катализатора применяли деионизованную воду.

Растворы ПВС требуемой концентрации получали суспендированием навески сухого полимера в необходимом количестве ДМСО, смесь оставляли набухать при комнатной температуре на ночь. После чего набухшую массу при периодическом перемешивании нагревали на кипящей водяной бане в течение часа до получения гомогенного раствора. Потери растворителя оказывались незначительными, ими пренебрегали.

Для образования криогелей исходный раствор ПВС/ДМСО термостатировали при $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин, затем к нему при постоянном перемешивании последовательно добавляли расчетные количества ТМОС и водного раствора соляной кислоты ($\text{HCl}_{\text{вод.}}$). В общей смеси поддерживали концентрацию ПВС, равную 60, 80 или 100 г/л. ТМОС вводили в количестве от 0.15 до 0.61 моль/л, $\text{HCl}_{\text{вод.}}$ – от 2.3 до 6.8 ммоль/л.

В результате предварительных экспериментов был определен интервал концентраций ТМОС и кислотного катализатора ($\text{HCl}_{\text{вод.}}$), позволяющий получить прозрачную гомогенную жидкую реакционную смесь всех компонентов без признаков спонтанного гелеобразования, а также и криогели, заведомо не содержащие крупные частицы наполнителя.

Дозирование реакционной смеси проводили по 5 мл в полиэтиленовые пробирки с внутренним диаметром 1 см и в разъемные дюралюминиевые контейнеры с внутренним диаметром 15 мм и высотой 10 мм. Пробирки и контейнеры помещали в камеру прецизионного программируемого криостата Julabo Fp 45 HP (Германия), где образцы замораживали при $T_z = -21.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, что соответствует значению, на 40° ниже температуры замерзания чистого ДМСО ($T_0 = +18.4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Время термостатирования составляло 12 ч, после чего образцы оттаивали, нагревая до $+20\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $0.03^{\circ}/\text{мин}$, задаваемой микропроцессором криостата.

При дальнейшем обсуждении полученных в работе результатов будем называть отрицательными значения температуры ниже точки T_0 и оперировать

относительными значениями, получаемыми, как разность между T_g и T_0 ($\Delta T = -21.6 - 18.4 = -40^\circ$).

Все манипуляции по приготовлению исходных смесей и их замораживанию были стандартизированы в отношении температуры и продолжительности соответствующих стадий. Время от введения ТМОС и $\text{HCl}_{\text{вод.}}$ в раствор ПВС до помещения пробирок и контейнеров с реакционной смесью в криостат было постоянным и составляло 7 мин.

Для определения температуры плавления криогелей (T_f – *fusion temperature*) плотно закрытые полиэтиленовые пробирки с криогелем, в нижней части столбика которого находился металлический шарик (диаметром 3.5 мм и весом 0.275 ± 0.05 г), помещали вверх дном в водяную баню с мешалкой. Повышение температуры осуществляли со скоростью $0.4 \pm 0.1^\circ/\text{мин}$. За точку плавления принимали температуру, при которой шарик, проходя через слой плавящегося криогеля, падал на пробку пробирки.

Компрессионный модуль Юнга (Е) для образцов криогелей измеряли с помощью анализатора текстуры TAPlus (Lloyd Instruments LTD, Великобритания). Расчет модуля упругости выполнялся автоматически с помощью присоединенного к анализатору компьютера.

Результаты и их обсуждение

Особенности криотропного гелеобразования смеси ПВС/ДМСО/ТМОС определяются рядом факторов, которые необходимо учитывать для достижения поставленной цели.

Во-первых, поскольку ДМСО является термодинамически хорошим растворителем для ПВС, то в таком растворе макромолекулы полимера присутствуют в виде рыхлых набухших клубков, окруженных значительной сольватной оболочкой из молекул растворителя, что ограничивает конформационные перестройки цепей ПВС [24, 25]. Сродство макромолекул ПВС и молекул ДМСО друг к другу высоко, взаимодействия полимер–растворитель конкурируют с полимер–полимерными контактами, существенно уменьшая их возможную долю в системе. Следовательно, выбор ДМСО в качестве растворителя для ПВС заведомо понижает эффективность процесса гелеобразования, приводя к формированию криогелей с низкими механическими и теплофизическими характеристиками [26].

Во-вторых, тетраметоксисилан (ТМОС) чувствителен к присутствию молекул воды, вызывающих начало гидролиза молекул алкоксисилана [27], но в обезвоженной органической среде ТМОС сохраняется как индивидуальное соединение, что требует применение катализатора для активации его химических превращений. Установ-

лено, что в присутствии ионов H^+ увеличивается скорость реакции гидролиза, в то время как ионы OH^- ускоряют реакцию конденсации [12, 13]. На строение продуктов значительное влияние оказывают не только среда, но и скорости реакций гидролиза и конденсации: быстрый гидролиз и медленная конденсация способствуют образованию линейных полисилоксановых цепей с низкой степенью поперечного сшивания, а медленный гидролиз и быстрая конденсация приводят к формированию объемных и разветвленных полимеров [12, 13]. Реализуя криотропное гелеобразование, важно «запустить» процесс гидролитической поликонденсации ТМОС еще на стадии получения реакционной смеси, тогда в НЖМФ попадут отдельные продукты этих реакций, и будет достаточно промежуточных кремнийорганических соединений, способных к дальнейшим превращениям за счет имеющихся реакционноспособных, в том числе силанольных, групп [14]. В связи с этим целесообразно отдать предпочтение кислотному катализатору.

В-третьих, введение дополнительных компонентов (водного раствора кислотного катализатора) в раствор ПВС/ДМСО/ТМОС, как и образование новых химических соединений в связи с золь–гель-реакциями ТМОС, вызовет изменения сродства дисперсионной среды (ДМСО) к цепям ПВС. Для рассматриваемого гелеобразования накапливающиеся побочные продукты будут способствовать десольватации цепей ПВС и повышать его результативность, а появление кремнийсодержащих компонентов, как это было показано в работе [11], положительным образом изменит свойства образующихся криогелей.

Для оценки влияния добавки ТМОС в гелеобразующую систему вначале было необходимо получить количественные данные о свойствах «чистых» образцов КГПВС (тип I, табл. 1), образованных из растворов ПВС/ДМСО без каких-либо добавок.

Получение физических гелей ПВС криогенной обработкой 10–16%-ных растворов ПВС в ДМСО при -20°C (что на 38.4°C ниже температуры кристаллизации чистого ДМСО, т. е. при $\Delta T = -38.4^\circ$) впервые описано в работе [28]. В настоящей работе сформировать упругий КГПВС из раствора ПВС/ДМСО с концентрацией полимера 60 г/л не удалось, после оттаивания замороженных образцов получались низкоплавающие мягкие препараты (I.1, табл. 1). В то же время КГПВС, приготовленные из ДМСО-растворов полимера с концентрацией ПВС 80 г/л (I.2, табл. 1) и 100 г/л (I.3, табл. 1), обладали хорошо измеряемыми характеристиками. Естественно, в большей степени жесткими и теплостойкими были более концентрированные криогели (табл. 1).

Таблица 1. Характеристики КГПВС, полученных из растворов ПВС/ДМСО при $\Delta T = -40^\circ$

Тип криогеля	[ПВС], г/л	Характеристики криогеля	
		$T_f \pm \Delta$, °C	$E \pm \Delta$, кПа
I.1	60	Низкоплавленный мягкий образец	
I.2	80	27.0 ± 0.5	8.2 ± 0.8
I.3	100	35.0 ± 0.5	20.1 ± 1.1

Температура плавления физических КГПВС (T_f), образующихся за счет водородных связей, является показателем их удельного количества, приходящегося на единицу объема криогеля [29]. Следовательно, чем выше температура плавления, тем больше связей между цепями ПВС, а сетка геля более частая. Невысокие значения T_f для КГПВС типов I.2 и I.3 (табл. 1) хорошо согласуются с выводом, сделанным в работе [26], о небольшом числе водородных связей в структуре КГПВС, формирующихся в среде замороженного ДМСО без каких-либо добавок. Результаты исследования механических свойств КГПВС типов I.2 и I.3 (табл. 1) свидетельствуют об их невысокой жесткости. Разница в 2.5 раза между значениями компрессионного модуля Юнга (E) КГПВС типов I.2 и I.3 (соответственно 8.2 ± 0.8 и 20.1 ± 1.1 кПа) связана с повышенной плотностью КГПВС типа I.3 за счет большей концентрации полимера. Экспериментальные данные подтверждают упомянутую выше низкую эффективность гелеобразования растворов ПВС/ДМСО без добавок и подчеркивают необходимость использования для получения криогелей из таких смесей растворов ПВС с концентрацией полимера выше 100 г/л. Это требуется для достижения необходимых межмакромолекулярных контактов в условиях перекрывания полимерных клубков и сближения цепей благодаря топологическим зацеплениям.

Добавление алкоксисилана к раствору ПВС/ДМСО усложняет систему не только протекающими химическими превращениями ТМОС, но и появлением разных кремнийсодержащих структур, а также побочных продуктов – метилового спирта и воды. Действие метилового спирта на криотропное гелеобразование растворов ПВС/ДМСО подробно обсуждено в работе [26], где показано, что десольватация цепей ПВС происходит из-за ухудшения термодинамического качества ДМСО по мере повышения доли алифатического спирта в системе, а показатели криогелей изменяются пропорционально концентрации спирта при условии, что концентрация метанола не превышает предельно допустимую, выше которой возможны нежелательные процессы коагуляции ПВС. Систему, рассматриваемую в настоящем исследова-

нии, отличает то, что метиловый спирт накапливается в процессе золь–гель-реакций ТМОС, что, по всей видимости, способствует установлению дополнительных межмакромолекулярных связей при конформационных перестройках цепей ПВС в изменяющейся среде. Из 1 моля ТМОС при его полном гидролизе образуется 4 моля метанола. Исходя из этого соотношения, если максимальная использованная нами для формирования криогеля концентрация ТМОС равна 0.61 моль/л, то предельно возможная концентрация метанола в системе может составить 2.44 моль/л. Добавление этого количества метилового спирта в исходный раствор ПВС/ДМСО ($[ПВС] = 100$ г/л) приводит к формированию КГПВС (при $\Delta T = -40^\circ$) с T_f и E , равными 56.0 ± 1.0 °C и 39.8 ± 0.7 кПа, соответственно. Из сравнения свойств КГПВС типа I.3 и криогеля, специально полученного при добавлении метанола в раствор ПВС/ДМСО, видно, что у второго почти в 2 раза выше модуль упругости, а теплостойкость повысилась на 21 °C. Столь значительные изменения в свойствах криогеля позволяют считать, что даже минимальные количества метилового спирта дадут возможность получать КГПВС из растворов ПВС/ДМСО/ТМОС с концентрацией полимера менее 100 г/л.

Положительный эффект, достигнутый присутствием метилового спирта при криогенной обработке раствора ПВС/ДМСО/ТМОС и выраженный в понижении сродства макромолекул полимера к молекулам растворителя, будет усилен водой, попадающей в изучаемую систему вместе с кислотным катализатором (HCl), а также образующейся при гидролитической поликонденсации ТМОС. Следует отметить, что количество молекул выделяющейся воды трудно определяемо, тогда как влияние кислотного катализатора можно достаточно точно оценить, изучив свойства криогелей, сформированных из растворов ПВС/ДМСО/HCl_{вод.} (табл. 2). Никаких химических реакций с образованием новых ковалентных связей между компонентами этой системы не происходит. Рабочий интервал концентраций катализатора был определен в предварительных экспериментах, а нахождение оптимального значения провели, применяя 0.1, 0.2 и 0.4 N водные растворы соляной кислоты.

Таблица 2. Характеристики КГПВС, полученных из растворов ПВС/ДМСО/НСl_{вод.} при [ПВС] = 100 г/л, ΔT = -40°

Тип криогеля	Добавка		Характеристики криогеля	
	Исходный раствор	[НСl], ммоль/л	$T_f \pm \Delta$, °C	$E \pm \Delta$, кПа
II	0.1 N HCl	2.3	24.0±1.0	19.5±0.7
		4.5	27.3±0.7	21.1±0.4
		6.8	30.3±0.7	23.9±0.6
III	0.2 N HCl	2.3	50.0±1.0	22.7±0.3
		4.5	54.5±0.5	29.6±0.4
		6.8	56.5±0.5	33.6±0.4
IV	0.4 N HCl	2.3	53.0±1.0	24.3±0.8
		4.5	57.5±0.5	32.1±0.2
		6.8	59.5±0.5	36.2±0.5

Использование добавок 0.1 N водного раствора HCl в указанном интервале концентраций кислоты (табл. 2) при криотропном гелеобразовании растворов ПВС/ДМСО/НСl_{вод.} приводило к образованию КГПВС II, значения температуры плавления и компрессионного модуля Юнга которых по сравнению с образцом КГПВС типа I.3 (табл. 1) фактически менялись незначительно. Напротив, использование 0.2 и 0.4 N водных растворов HCl для аналогичного гелеобразования способствовало образованию более жестких и теплостойких образцов КГПВС III и IV (табл. 2) по сравнению с КГПВС типа I.3. Можно предположить, что наблюдаемые различия связаны с разным количеством воды, приносимой HCl_{вод.} в ДМСО-раствор полимера. Чем ниже исходная концентрация добавляемого водного раствора кислоты, тем больший его объем необходимо внести в систему для достижения требуемого значения pH среды. Вода ухудшает термодинамическое качество ДМСО в отношении ПВС и способствует некоторой десольватации цепей полимера, следовательно, она должна содействовать гелеобразованию. А десольватация, как уже упоминалось, заставляет макромолекулы ПВС сжиматься в более плотные клубки с меньшим доступным объемом для молекул растворителя, усиливая внутримолекулярные и, что более важно, межмолекулярные взаимодействия, возникает больше водородных связей и зон упорядоченности участков цепей ПВС друг относительно друга, благодаря чему будет формироваться более плотная гелевая матрица. Поскольку принципиальных изменений свойств КГПВС типа III по сравнению с типом IV не было выявлено, последующие эксперименты выполняли, используя 0.2 N исходный водный раствор соляной кислоты и ее концентрацию в реакционной системе, равную 6.8 ммоль/л.

Существенно, что как метиловый спирт, так и водный раствор кислотного катализатора практически в одинаковой степени влияли на свойства образующихся КГПВС. Так, криогель (обо-

значим его, как тип V), полученный из раствора ПВС/ДМСО/CH₃OH/НСl_{вод.} при [ПВС] = 100 г/л, [CH₃OH] = 2.44 моль/л, [НСl] = 6.8 ммоль/л и ΔT = -40°, имел следующие характеристики: T_f = 55.0±1.0 °C, а E = 37.2±0.8 кПа. Эти данные однозначно указывают не на кумулятивный эффект соразтворенных компонентов (метилового спирта и водного раствора кислотного катализатора) на ДМСО, а на необратимое понижение степени сольватации макромолекул ПВС и создание более благоприятных условий для водородного связывания между цепями полимера, необходимого для формирования узлов надмолекулярной сетки (областей микрокристалличности) физических КГПВС.

Введение ТМОС в растворы ПВС/ДМСО обеспечило формирование упругих термостойких криогелей, упоминаемых далее по тексту, как ПВС/SiO₂. Чем выше была концентрация ТМОС в исходной смеси, тем значительно возрастали компрессионный модуль Юнга и температура плавления получающихся органо-неорганических гибридных криогелей, что наблюдали для образцов всех серий, различающихся концентрацией ПВС и соотношением ТМОС/ПВС (табл. 3).

Обращает на себя внимание следующий факт: чем ниже была концентрация ПВС в исходном растворе, тем разительнее отличались свойства КГПВС и криогелей ПВС/SiO₂ с одинаковым содержанием полимера. Если КГПВС типа I.1 ([ПВС] = 60 г/л) не мог быть количественно охарактеризован, так как представлял собой низкоплавкий, не сохраняющий форму криогель, то эквивалентные ему по полимеру гибридные криогели типа VI (табл. 3) обладали высокой жесткостью. Полученные данные для всех криогелей ПВС/SiO₂ (табл. 3) показывают возрастание значений температуры плавления и, особенно, компрессионных модулей Юнга относительно соответствующих показателей для КГПВС типа I (см. табл. 1).

Таблица 3. Характеристики криогелей ПВС/SiO₂, полученных из растворов ПВС/ДМСО/ТМОС/HCl_{вод.} при [HCl] = 6.8 ммоль/л и ΔT = -40°

Тип криогеля	[ПВС], г/л	[ТМОС]		Характеристики криогеля	
		моль/л	моль/осново-моль ПВС	$T_g \pm \Delta$, °C	$E \pm \Delta$, кПа
VI	60	0.31	0.22	31.0±1.0	19.4±0.6
		0.46	0.34	41.0±1.0	64.2±0.3
		0.61	0.45	57.5±0.2	78.3±0.2
VII	80	0.31	0.17	43.5±0.5	35.3±0.7
		0.46	0.25	54.5±0.3	70.3±0.7
		0.61	0.34	66.5±0.5	81.2±0.5
VIII	100	0.15	0.07	63.8±0.7	44.7±0.3
		0.31	0.13	64.5±0.5	67.2±0.8
		0.46	0.20	68.5±0.5	84.2±0.3
		0.55	0.24	70.5±1.0	89.6±0.9
		0.61	0.27	77.0±0.5	94.3±0.2
		0.76	0.34	не плавился	248.0±1.0

Очевидно, что такие изменения в основном обусловлены включением кремнеземных структур в матрицу образовавшегося гибридного криогеля, а не влиянием жидких компонентов (метанол и HCl_{вод.}) на сольватирующую способность ДМСО в отношении ПВС. Подтверждением данного положения служит сравнение свойств криогелей ПВС/SiO₂ типа VIII как между собой, так и с КГПВС типов I.3 и V. Все эти криогели содержат одинаковое количество полимера (100 г/л), что устраняет необходимость учитывать вклад концентрации макромолекул при формировании сетки геля. При повышении концентрации ТМОС в исходной смеси от 0.15 до 0.61 моль/л значения температур плавления образующихся гибридных криогелей ПВС/SiO₂ типа VIII внутри серии этих образцов возрастают на 13 °C (с 63.8 до 77.0 °C), указывая тем самым на увеличение количества термолабильных водородных связей. В результате теплостойкость криогелей ПВС/SiO₂ типа VIII превышает аналогичные показатели КГПВС типов I.3 и V почти в 2 и 1.5 раза соответственно, что может быть связано, как и указывалось в работе [11], с модификацией микрокристаллитов (узлов сетки криогеля) за счет встраивания в них кремнийсодержащих олигомерных компонентов. Упругие свойства тех же образцов криогелей ПВС/SiO₂ типа VIII возрастают примерно в 2 раза (от 44.7 до 94.3 кПа) и заметно превышают модули упругости КГПВС типов I.3 (в 5 раз) и V (в среднем в 2 раза). Столь значительный рост жесткости, свойственный гибридным криогелям ПВС/SiO₂, возможен лишь при дополнительном армировании фазы геля кремнеземными компонентами.

Можно отметить, что для органо-неорганических гибридных криогелей типов VI и VII (для каждого типа внутри серии своих образцов) жесткость и теплостойкость возрастают в большей степени при

повышении концентрации ТМОС в исходной смеси, чем для криогелей ПВС/SiO₂ типа VIII. Это показательно, так как сетка в криогелях ПВС/SiO₂ типов VI и VII должна быть реже, а стенки менее плотными, чем у криогеля ПВС/SiO₂ типа VIII, из-за меньшего количества макромолекул полимера в единице объема.

Сравнение свойств криогелей ПВС/SiO₂, полученных при разных концентрациях ПВС в системе, но при одном и том же отношении ТМОС/ПВС, равном 0.34 моль/осново-моль, позволяет оценить вклад собственно макромолекул в процесс гелеобразования. Такая концентрация ТМОС, при введении в раствор ПВС с концентрацией, равной 100 г/л, выше предельно допустимой по выделяющемуся метанолу (при 100%-ном гидролизе молекул ТМОС), что, как отмечали в работе [26], приведет к желированию системы еще до замораживания. Повышение жесткости и теплостойкости указанных образцов (табл. 3) происходит подобно тому, как описано для криогелей с разной концентрацией ПВС [3]: чем она выше, тем более прочные и термостабильные криогели образуются. Для обсуждаемых гибридных криогелей ПВС/SiO₂ эта разница столь заметна, что не может быть связана только с увеличивающимся числом формирующихся узлов сетки криогелей. Так, криогель ПВС/SiO₂ типа VIII даже не плавился при температурах выше 100 °C, а его аномальная жесткость, по-видимому, является, в том числе, следствием жидкофазного разделения в системе, из-за высокой концентрации выделяющегося метанола. Анализ показателей выбранных образцов еще раз доказывает, что в гелевой фазе гибридных криогелей ПВС/SiO₂ присутствуют кремнийсодержащие компоненты, повышающие термостойкость геля и стабильность узлов.

Для объяснения наблюдаемых свойств криогелей ПВС/SiO₂ всех типов (VIII, VII и VI) следует при-

нять во внимание следующее. Молекул воды, попадающих в исходную смесь вместе с катализатором, в основном хватает для полного гидролиза молекул ТМОС; до концентрации ТМОС 0.46 моль/л имеет место избыток, а свыше нее недостаток молекул воды (на 1 молекулу ТМОС приходится 3 молекулы воды), т. е. введение кислотного катализатора в основном обеспечивает завершенность стадии гидролиза. Следовательно, создаются необходимые условия для формирования преимущественно линейных цепей гидроксиганосилоксанов, и, вероятнее всего, в изучаемых образцах гибридных криогелей ПВС/SiO₂ не будет формироваться отдельная дискретная фаза из частиц кремнезема микронного размера. Исходя из отношения ТМОС к ПВС (моль/осново-моль) видно, что минимальная пропорция, которая может быть достигнута по выбранным загрузкам – 1 молекула ТМОС на 2-3 звена цепи ПВС (табл. 3), т.е. для взаимодействия с продуктами ТМОС достаточно свободных ОН-групп цепей ПВС. Кроме того, процессы образования и роста отдельных частиц кремнезема или формирования общей трехмерной сетки из Si–O–Si-цепей будут осложнены высокой вязкостью среды в НЖМФ. Более вероятным, по нашему мнению, является присутствие именно слаборазветвленных оли-

госилоксанов, встраивающихся в надмолекулярную физическую сетку геля и вызывающих существенное повышение жесткости и температуры плавления образцов таких органо-неорганических гибридных криогелей ПВС/SiO₂.

Заключение

Новый тип криогелей поливинилового спирта – органо-неорганических гибридных криогелей – получен в результате криотропного гелеобразования концентрированных растворов ПВС в ДМСО, содержащих добавки ТМОС и водного раствора соляной кислоты. Данные криогели обладали высокой термической стойкостью и жесткостью вследствие дополнительного армирования узлов физической сетки криогелей олигосилоксанами, встраивающимися в узлы сетки геля и наполняющими гелевую фазу. Исследования показали, что успех синтеза прозрачных упругих и термостойких гибридных ПВС/SiO₂-криогелей зависит как от оптимального соотношения между исходными веществами, так и от совместного воздействия жидких (метанол и вода) и кремнийсодержащих компонентов на процессы образования множественных водородных связей между цепями ПВС и микрокристаллитов.

Список литературы:

1. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и области применения // *Успехи химии*. 2002. Т. 71. № 6. С. 559–585.
2. Alves M.-H., Jensen B.E.B., Smith A.A.A., Zelikin A.N. Poly(Vinyl Alcohol) physical hydrogels: new vista on a long serving biomaterial // *Macromol. Biosci.* 2011. V. 11. № 10. P. 1293–1313. (DOI: 10.1002/mabi.201100145).
3. Лозинский В.И. Криотропное гелеобразование растворов поливинилового спирта // *Успехи химии*. 1998. Т. 67. № 7. С. 641–655.
4. Willcox P.J., Howie D.W., Schmidt-Rohr K., Hoagland D.A., Gido S.P., Pudjijanto S., Kleiner L.W., Venkatraman S. Microstructure of poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by freeze/thaw cycling // *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*. 1999. V. 37. № 24. P. 3438–3454.
5. Kokabi M., Sirousazar M., Hassan Z.M. PVA–clay nanocomposite hydrogels for wound dressing // *Eur. Polym. J.* 2007. V. 43. № 3. P. 773–781. (DOI:10.1016/j.eurpolymj.2006.11.030)
6. Pan Y., Xiong D., Chen X. Mechanical properties of nanohydroxyapatite reinforced poly(vinyl alcohol) gel composites as biomaterial // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. № 13. P. 5129–5134. (DOI: 10.1007/s10853-006-1264-4).
7. Бакеева И.В., Озерина Л.А., Озерин А.Н., Зубов В.П. Структура и свойства органо-неорганических гибридных гидрогелей поли-N-винилкапролактама – SiO₂ // *Высокомогл. соед. Серия А*. 2010. Т. 52. № 5. С. 776–786.
8. Cheng H.K.F., Sahoo N.G., Tan Y.P., Pan Y., Bao H., Li L., Chan S.H., Zhao J. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites filled with poly(vinyl alcohol)-grafted graphene oxide // *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. 2012. V. 4. № 5. P. 2387–2394. (DOI: 10.1021/am300550n)
9. Бакеева И.В., Егорова Е.А., Перов Н.С., Демен-

References:

1. Lozinsky V.I. Cryogels on the basis of natural and synthetic polymers: preparation, properties and applications. *Russ. Chem. Rev.* 2002; 71(6):489-511.
2. Alves M.-H., Jensen B.E.B., Smith A.A.A., Zelikin A.N. Poly(Vinyl Alcohol) physical hydrogels: new vista on a long serving biomaterial. *Macromol. Biosci.* 2011;11(10): 1293-1313. (DOI: 10.1002/mabi.201100145).
3. Lozinsky V.I. Cryotropic gelation of poly(vinyl alcohol) *Russ. Chem. Rev.* 1998; 67(7):573-586.
4. Willcox P.J., Howie D.W., Schmidt-Rohr K., Hoagland D.A., Gido S.P., Pudjijanto S., Kleiner L.W., Venkatraman S. Microstructure of Poly(vinyl alcohol) hydrogels produced by freeze/thaw cycling. *J. Polym. Sci. Part B: Polymer Physics*. 1999; 37(24): 3438-3454.
5. Kokabi M., Sirousazar M., Hassan Z.M. PVA–clay nanocomposite hydrogels for wound dressing // *Eur. Polym. J.* 2007; 43(3):773-781. (DOI:10.1016/j.eurpolymj.2006.11.030)
6. Pan Y., Xiong D., Chen X. Mechanical properties of nanohydroxyapatite reinforced poly(vinyl alcohol) gel composites as biomaterial. *J. Mater. Sci.* 2007; 42(13):5129-5134. (DOI: 10.1007/s10853-006-1264-4).
7. Bakeeva I.V., Ozerina L.A., Ozerin A.N., Zubov V.P. Structure and Characteristics of jrganic-inorganic hybrid hydrogels based on poly(N-vinylcaprolactam)-SiO₂. *Polymer Sci. Series A*. 2010; 52(5):496-505. (DOI: 10.1134/S0965545X10050044)
8. Cheng H.K.F., Sahoo N.G., Tan Y.P., Pan Y., Bao H., Li L., Chan S.H., Zhao J. Poly(vinyl alcohol) nanocomposites filled with poly(vinyl alcohol)-grafted graphene oxide. *ACS Appl. Mater. & Interfaces*. 2012; 4(5): 2387-2394. (DOI: 10.1021/am300550n)
9. Bakeeva I.V., Egorova E.A., Perov N.S., Dementsova

цова И.В., Черникова Е.В., Zubov V.P. Магниточувствительные органо-неорганические гибридные гидрогели // *Высокомолекулярное соединение. Серия Б*. 2014. Т. 56. № 3. С. 343–352.

10. Sanchez C., Rozes L., Ribot F., Laberty-Robert C., Grosso D., Sassoie C., Boissiere C., Nicole L. “Chimie douce”: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials // *Comptes Rendus Chimie*. 2010. V. 13. № 1-2. P. 3–39. (DOI: 10.1016/j.crci.2009.06.001)

11. Lozinsky V.I., Bakeeva I.V., Presnyak E.P., Damshkaln L.G., Zubov V.P. Cryostructuring of polymer systems. XXVI. Heterophase organic-inorganic cryogels prepared via freezing-thawing of aqueous solutions of poly(vinyl alcohol) with added tetramethoxysilane // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 105. № 5. P. 2689–2702. (DOI: 10.1002/app.26360)

12. Hench L.L., West J.K. The sol-gel process // *Chem. Rev.* 1990. V. 90. № 1. P. 33–72. (DOI: 10.1021/cr00099a003)

13. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing / Ed. by C.J. Brinker and G.W. Scherer. Boston: Academic Press Inc., 1990. xiv. 908 p. (<https://doi.org/10.1002/adma.19910031025>)

14. Rother D., Sen T., East D., Bruce I.J. Silicon, silica and its surface patterning/activation with alkoxy- and aminosilanes for nanomedical applications // *Nanomedicine*. 2011. V. 6. № 2. P. 281–300. (DOI: 10.2217/nnm.10.159)

15. Karimi A., Daud W.M.A.W. Nanocomposite cryogels based on poly(vinyl alcohol)/ unmodified Na⁺-montmorillonite suitable for wound dressing application: optimizing nanoclay content // *J. Mineral. Metals & Mater. Soc.* 2017. V. 69. № 7. P. 1213–1220. (DOI: 10.1007/s11837-016-2194-5)

16. Chaturvedi A., Bajpai A.K., Bajpai J., Singh S.K. Evaluation of poly(vinyl alcohol) based cryogel–zinc oxide nanocomposites for possible applications as wound dressing materials // *Mater. Sci. & Eng. Part C*. 2016. V. 65. P. 408–418. (DOI: 10.1016/j.msec.2016.04.054)

17. Badranova G.U., Gotovtsev P.M., Zubavichus Y.V., Staroselskiy I.A., Vasiliev A.L., Trunkin I.N., Fedorov M.V. Biopolymer-based hydrogels for encapsulation of photocatalytic TiO₂ nanoparticles prepared by the freezing/thawing method // *J. Mol. Liquids*. 2016. V. 223. P. 16–20. (DOI: 10.1016/j.molliq.2016.07.135)

18. Abudabbus M.M., Jevremovic I., Jankovic A., Peric-Grubic A., Matic I., Vukasinovic-Sekulic M., Hui D., Rhee K.Y., Miskovic-Stankovic V. Biological activity of electrochemically synthesized silver doped polyvinyl alcohol/graphene composite hydrogel discs for biomedical applications // *Composites. Part B*. 2016. V. 104. P. 26–34. (DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.08.024)

19. Chen K., Liu J., Yang X., Zhang D. Preparation, optimization and property of PVA-HA/PAA composite hydrogel // *Mater. Sci. & Eng. Part C*. 2017. V. 78. P. 520–529. (DOI: 10.1016/j.msec.2017.04.117)

20. Su C., Su Y., Li Z., Haq M.A., Zhou Y., Wang D. In situ synthesis of bilayered gradient poly (vinyl alcohol)/hydroxyapatite composite hydrogel by directional freezing-thawing and electrophoresis method // *Mater. Sci. & Eng. Part C*. 2017. V. 77. P. 76–83. (DOI: 10.1016/j.msec.2017.03.136)

21. Timofejeva A., D'Este M., Loca D. Calcium phosphate/polyvinyl alcohol composite hydrogels: A review on the freeze-thawing synthesis approach and applications in regenerative medicine // *Eur. Polym. J.* 2017. V. 95. P. 547–565. (DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.08.048)

I.V., Chernikova E.V., Zubov V.P. Magnetosensitive organic-inorganic hybrid hydrogels. *Polymer Sci. Series B*. 2014; 56(3):384–392. (DOI: 10.1134/S1560090414030038)

10. Sanchez C., Rozes L., Ribot F., Laberty-Robert C., Grosso D., Sassoie C., Boissiere C., Nicole L. “Chimie douce”: A land of opportunities for the designed construction of functional inorganic and hybrid organic-inorganic nanomaterials. *Comptes Rendus Chimie*. 2010; 13(1-2):3–39. (DOI: 10.1016/j.crci.2009.06.001)

11. Lozinsky V.I., Bakeeva I.V., Presnyak E.P., Damshkaln L.G., Zubov V.P. Cryostructuring of polymer systems. XXVI. Heterophase organic-inorganic cryogels prepared via freezing-thawing of aqueous solutions of poly(vinyl alcohol) with added tetramethoxysilane. *J. Appl. Polym. Sci.* 2007; 105(5):2689–2702. (DOI: 10.1002/app.26360)

12. Hench L.L., West J.K. The sol-gel process. *Chem. Rev.* 1990; 90(1):33–72. (DOI: 10.1021/cr00099a003)

13. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing, Ed. by Brinker C.J. and Scherer G.W., Academic Press Inc.: Boston 1990. xiv. 908 p. (<https://doi.org/10.1002/adma.19910031025>)

14. Rother D., Sen T., East D., Bruce I.J. Silicon, silica and its surface patterning/activation with alkoxy- and aminosilanes for nanomedical applications. *Nanomedicine*. 2011; 6(2):281–300. (DOI: 10.2217/nnm.10.159)

15. Karimi A., Daud W.M.A.W. Nanocomposite cryogels based on poly(vinyl alcohol)/ unmodified Na⁺-montmorillonite suitable for wound dressing application: optimizing nanoclay content. *J. Mineral. Metals & Mater. Soc.* 2017; 69(7):1213–1220. (DOI: 10.1007/s11837-016-2194-5)

16. Chaturvedi A., Bajpai A.K., Bajpai J., Singh S.K. Evaluation of poly(vinyl alcohol) based cryogel–zinc oxide nanocomposites for possible applications as wound dressing materials. *Mater. Sci. & Eng. Part C*. 2016; 65: 408–418. (DOI: 10.1016/j.msec.2016.04.054)

17. Badranova G.U., Gotovtsev P.M., Zubavichus Y.V., Staroselskiy I.A., Vasiliev A.L., Trunkin I.N., Fedorov M.V. Biopolymer-based hydrogels for encapsulation of photocatalytic TiO₂ nanoparticles prepared by the freezing/thawing method. *J. Mol. Liquids*. 2016; 223:16–20. (DOI: 10.1016/j.molliq.2016.07.135)

18. Abudabbus M.M., Jevremovic I., Jankovic A., Peric-Grubic A., Matic I., Vukasinovic-Sekulic M., Hui D., Rhee K.Y., Miskovic-Stankovic V. Biological activity of electrochemically synthesized silver doped polyvinyl alcohol/graphene composite hydrogel discs for biomedical applications. *Composites. Part B*. 2016; 104:26–34. (DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.08.024)

19. Chen K., Liu J., Yang X., Zhang D. Preparation, optimization and property of PVA-HA/PAA composite hydrogel. *Mater. Sci. & Eng. Part C*. 2017; 78: 520–529. (DOI: 10.1016/j.msec.2017.04.117)

20. Su C., Su Y., Li Z., Haq M.A., Zhou Y., Wang D. In situ synthesis of bilayered gradient poly (vinyl alcohol)/ hydroxyapatite composite hydrogel by directional freezing-thawing and electrophoresis method. *Mater. Sci. & Eng. Part C*. 2017; 77:76–83. (DOI: 10.1016/j.msec.2017.03.136)

21. Timofejeva A., D'Este M., Loca D. Calcium phosphate/polyvinyl alcohol composite hydrogels: A review on the freeze-thawing synthesis approach and applications in regenerative medicine. *Eur. Polym. J.* 2017; 95: 547–565. (DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2017.08.048)

22. Samadi N., Sabzi M., Babaahmadi M. Self-healing and tough hydrogels with physically cross-linked triple networks based on agar/PVA/graphene // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. V.107. Part B. P. 2291–2297. (DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.104)

23. Tang Y., Pang L., Wang D. Preparation and characterization of borate bioactive glass cross-linked PVA hydrogel // *J. Non-Cryst. Solids.* 2017. V. 476. P. 25–29. (DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2017.07.017)

24. Pritchard J.G. Poly(vinyl alcohol): Basic properties and uses. London: Gordon & Breach Science. Publ., 1970. P. 16. (<https://doi.org/10.1002/pol.1970.110080914>)

25. Jia E., Su L., Liu P., Jiang M., Ye G., Xu J. Hydrogen bond and crystalline structure of the junction network in polyvinyl alcohol/dimethylsulfoxide gels // *J. Polym. Res.* 2014. V. 21. № 9. Article: 548. (DOI: 10.1007/s10965-014-0548-7)

26. Лозинский В.И., Леонова И.М., Иванов Р.В., Бакеева И.В. Изучение криоструктурирования полимерных систем. 46. Физико-механические свойства и микроструктура криогелей поливинилового спирта, сформированных из растворов полимера в смесях диметилсульфоксида с низкомолекулярными спиртами // *Коллоидный журнал.* 2017. Т. 79. № 6. С. 756–765.

27. Химическая энциклопедия: в 5 т. / гл. ред. И.Л. Кнунянц. М.: Советская энциклопедия. 1988. Т. 1. С. 171–172.

28. Рогожин С.В., Лозинский В.И., Вайнерман Е.С., Домотенко Л.В., Мамцис А.М., Иванова С.А., Штильман М.И., Коршак В.В. Нековалентное криоструктурирование в полимерных системах // *Докл. АН СССР.* 1984. Т. 278. С. 129–133.

29. Eldridge J.E., Ferry J.D. Studies of the cross-linking process in gelatin gels. III. Dependence of melting point on concentration and molecular weight // *J. Phys. Chem.* 1954. V. 58. № 11. P. 992–995. (DOI: 10.1021/j150521a013)

22. Samadi N., Sabzi M., Babaahmadi M. Self-healing and tough hydrogels with physically cross-linked triple networks based on agar/PVA/graphene. *Int. J. Biol. Macromol.* 2018; 107(Part B):2291-2297. (DOI: 10.1016/j.ijbiomac.2017.10.104)

23. Tang Y., Pang L., Wang D. Preparation and characterization of borate bioactive glass cross-linked PVA hydrogel. *J. Non-Cryst. Solids.* 2017; 476:25-29. (DOI: 10.1016/j.jnoncrsol.2017.07.017)

24. Pritchard J.G. Poly(vinyl alcohol): Basic properties and uses. London: Gordon & Breach Science. Publ., 1970. P. 16. (<https://doi.org/10.1002/pol.1970.110080914>)

25. Jia E., Su L., Liu P., Jiang M., Ye G., Xu J. Hydrogen bond and crystalline structure of the junction network in polyvinyl alcohol/dimethylsulfoxide gels. *J. Polym. Res.* 2014; 21(9): Article: 548. (DOI: 10.1007/s10965-014-0548-7)

26. Lozinsky V.I., Leonova I.M., Ivanov R.V., Bakeeva I.V. A study of cryostructuring of polymer systems. 46. Physicochemical properties and microstructure of poly(vinyl alcohol) cryogels formed from polymer solutions in mixtures of dimethyl sulfoxide with low-molecular-mass alcohols. *Colloid Journal.* 2017; 79(6):788–796. (DOI: 10.1134/S1061933X17060114)

27. Chemical encyclopedia: in 5 v. Ed. I.L. Knunyants. M.: Sov. Encyclopedia Publ., 1988. V. 1. P. 171-172. (in Russ).

28. Rogozhin S.V., Lozinsky V.I., Vainerman, E.S., Domotenko, L.V., Mamcis, A.M., Ivanova S.A., Shtil'man M.I., Korshak V.V. Non-covalent cryostructuring in polymer systems. *Dokl. Acad. Nauk USSR.* 1984; 278:129-133. (in Russ)

29. Eldridge J.E., Ferry J.D. Studies of the cross-linking process in gelatin gels. III. Dependence of melting point on concentration and molecular weight. *J. Phys. Chem.* 1954; 58(11):992-995. (DOI: 10.1021/j150521a013)

Об авторах:

Бакеева Ирина Викторовна, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Москва, пр. Вернадского, 86), E-mail: bakeeva@mirea.ru

Орлова Мария Александровна, магистрант кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева института тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Москва, пр. Вернадского, 86)

Лозинский Владимир Иосифович, доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией Криохимии (био)полимеров Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН (119991 Москва, ул. Вавилова 28). E-mail: loz@ineos.ac.ru

About the authors:

Irina V. Bakeeva, Ph.D. (Chemistry), Docent, Associate Professor of the S.S. Medvedev Chair of Chemistry and Technology of High Molecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA - Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia). E-mail: bakeeva@mirea.ru

Mariya A. Orlova, Master Student of the S.S. Medvedev Chair of Chemistry and Technology of High Molecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA - Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Vladimir I. Lozinsky, D.Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Laboratory for Cryochemistry of (Bio)Polymers, A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds, Russian Academy of Sciences (Vavilov St. 28, Vavilova st., Moscow 119991, Russia). E-mail: loz@ineos.ac.ru

Для цитирования: Бакеева И.В., Орлова М.А., Лозинский В.И. Криогели поливинилового спирта, сформированные из растворов полимера в диметилсульфоксиде с добавками тетраметоксисилана // *Тонкие химические технологии.* 2019. Т. 14. № 2. С. 41–50. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-41-50

For citation: Bakeeva I.V., Orlova M.A., Lozinsky V.I. Poly(vinyl alcohol) cryogels formed from polymer solutions in dimethyl sulfoxide with tetramethoxysilane additives. *Tonkie Khim. Tekhnol. = Fine Chemical Technologies.* 2019; 14(2):41-50. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-41-50

Дисперсный состав полиметилметакрилатных суспензий и молекулярные массы полимеров, полученных суспензионной полимеризацией в присутствии акриловых сополимеров в качестве ПАВ

**И.А. Грицкова¹, О.А. Сацкевич^{1,@}, Е.С. Ключин², А.И. Львовский¹,
А.В. Андреева¹, Н.С. Муха¹, М. Хаддаж¹, С.М. Левачев³**

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

²АО «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом», Нижегородская область, г. Дзержинск 606000, Россия

³Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва 119899, Россия

@Автор для переписки, e-mail: o.a.satskevich@yandex.ru

Изучены дисперсный состав полимерных суспензий и молекулярные массы полимеров, полученных суспензионной полимеризацией метилметакрилата в присутствии полимерных ПАВ – сополимеров метилметакрилата и метакриловой кислоты. Показано, что в составе полимерной суспензии всегда присутствуют высокодисперсная фракция частиц с диаметрами 0.02–2.0 мкм и фракции частиц с большими диаметрами (до 1000 мкм). После фракционирования полимерных суспензий получены 3 фракции частиц с различными диаметрами и для каждой фракции частиц определены молекулярные массы полимеров методом вискозиметрии. Показано существенное различие в значениях молекулярных масс полимеров, полученных в частицах малого и большого диаметров – 10^6 и 10^5 Да соответственно. Наличие высокодисперсной фракции частиц, в которых образуется полимер высокой молекулярной массы, оказывает заметное влияние на среднюю молекулярную массу полимера. В частицах малого диаметра протекает полимеризация по механизму, близкому к эмульсионной полимеризации, что обусловлено тем, что в объеме таких частиц содержится небольшое количество радикалов. Высокая скорость полимеризации приводит к образованию полимера высокой молекулярной массы, появлению гель-эффекта и уменьшению константы обрыва цепи. В больших частицах полимеризация протекает по механизму, близкому к растворной полимеризации, и образуются полимеры невысокой молекулярной массы. Таким образом, появляется возможность синтеза полимеров заданной молекулярной массы в каплях определенной дисперсности.

Ключевые слова: суспензионная полимеризация, молекулярная масса полимера, зависимость молекулярной массы от дисперсности, полиметилметакрилат, полимерные ПАВ.

The Dispersion Composition of Polymethylmethacrylate Suspensions and Molecular Weights of Polymers Obtained by Suspension Polymerization in the Presence of Acrylic Copolymers as Surfactants

Inessa A. Gritskova¹, Olga A. Satskevich^{1,*}, Evgeny S. Klyuzhin², Alexey I. L'vovskiy¹, Anna V. Andreeva¹, Natalya S. Mukha¹, Mishal Haddaj¹, Sergey M. Levachev²

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

²JSC «Academician V.A. Kargin Research Institute of Chemistry and Technology of Polymers with a Pilot Plant», Nizhny Novgorod oblast, Dzerzhinsk 606000, Russia

³Lomonosov Moscow State University, Chemistry Faculty, Moscow 119899, Russia

*Corresponding author e-mail: a.satskevich@yandex.ru

The dispersion composition of polymer suspensions and molecular weights of polymers obtained by suspension polymerization of MMA in the presence of polymer surfactants – methylmethacrylate and methacrylic acid copolymers – were studied. It is shown that a highly dispersed fraction of particles with diameters of 0.02–2.0 μm and a fraction of particles with large diameters (up to 1000 μm) are always present in the polymer suspension. After fractionation of polymer suspensions 3 fractions of particles with different diameters were obtained. For each particle fraction the molecular masses of polymers were determined by viscometry. A significant difference in the values of the molecular masses of polymers obtained as particles of small and large diameters – 10^5 and 10^6 Da, respectively – is shown. The presence of a highly dispersed fraction of particles in which a polymer of high molecular weight is formed has a noticeable effect on the average molecular weight of the polymer. In particles of small diameter polymerization takes place according to a mechanism close to the emulsion, due to the fact that the volume of such particles contains a small amount of radicals. The high rate of polymerization leads to the formation of a polymer of high molecular weight, the appearance of a gel effect and a decrease in the termination constant. In most particles, polymerization proceeds by a mechanism close to the solution polymerization, and polymers of low molecular weight are formed. This makes it possible to synthesize polymers of a given molecular weight in drops of certain dispersity.

Keywords: suspension polymerization, molecular weight of polymer, dependence of molecular weight on dispersion, polymethylmethacrylate.

Введение

Суспензионная полимеризация – радикальная полимеризация мономеров в каплях, диспергированных в водной фазе. Мономерные капли рассматривают как микрореакторы, в которых протекает полимеризация в соответствии с законами радикальной полимеризации в растворе. В результате суспензионной полимеризации получается полимерная дисперсия, содержащая частицы с диаметрами 10^4 – 10^6 нм, размер которых зависит от типа мономера, природы ПАВ и условий перемешивания [1, 2].

Мономер с растворенным в нем инициатором диспергируют различными перемешивающими устройствами [3], причем степень диспергирования мономера существенно зависит от режима работы мешалки и коллоидно-химических свойств ПАВ.

Одновременно с суспензионной полимеризацией мономера, как правило, протекает эмульсионная полимеризация мономера в частицах малого размера, с образованием полимера высо-

кой молекулярной массы [4, 5]. Для уменьшения влияния молекулярной массы полимера, образующегося при эмульсионной полимеризации мономера, на величину средней молекулярной массы полимера предлагают ряд технологических приемов проведения суспензионной полимеризации [6]. Это добавление водорастворимых ингибиторов радикальной полимеризации [7, 8], проведение полимеризации в условиях предварительного инициирования процесса в мономерной фазе в отсутствие ПАВ с последующим эмульгированием полученного полимерного раствора в водной фазе [1], а также использование в качестве стабилизатора твердых ПАВ [2] и проведение процесса в микрореакторах [9].

В данной работе предлагается решить эту проблему путем использования полимерных ПАВ различного химического строения на основе акриловых мономеров. Критерием их выбора является исключение высокодисперсной фракции частиц в процессе диспергирования мономера в водном растворе ПАВ.

Экспериментальная часть

Исходные вещества

Мономер – метилметакрилат (ММА), бесцветная, маслянистая жидкость с ароматическим запахом, легко испаряется и воспламеняется – продукт марки "Acros Organics" квалификации «ч» дважды перегоняли и использовали мономер со следующими константами: $T_{кип} = 33\text{ }^{\circ}\text{C}$ (55 мм рт. ст.), d_4^{20} 0.936 г/см³, n_D^{20} 1.413.

Инициатор – пероксид бензоила марки марки "Acros Organics" применяли без дополнительной очистки, содержание активного вещества 75%.

Дисперсионная среда – вода-бидистиллят.

В работе использованы полимерные поверхностно-активные вещества, характеристики которых представлены в табл. 1.

Таблица 1. Химическая структура и характеристики ПАВ на основе акриловых мономеров

Обозначение (название)	Химическое строение	Молекулярная масса, кДа	Свойства
АМПСК-ММА (сополимер 2-акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты с метилметакрилатом)	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-(CH}_2\text{-CH)}_m \\ \qquad \qquad \\ \text{C=O} \qquad \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{NHC(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$	219 020	Удельная вязкость 1% раствора сополимера в диметилформамиде при 25 °С – 2.0 мПа×с
АМПСК (гомополимер акриламидо-2-метилпропансульфонокислоты)	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{NHC(CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{SO}_3\text{H} \end{array}$	210 700	Удельная вязкость 1% раствора сополимера в диметилформамиде при 25 °С – 1.0 мПа×с
Реагент ВПРГ (сополимер акрилонитрила с акриламидом и акрилатом натрия)	$\begin{array}{c} \text{-(CH}_2\text{-CH)}_n\text{-(CH}_2\text{-CH)}_m\text{-(CH}_2\text{-CH)}_k\text{-} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{CN} \qquad \text{CONH}_2 \qquad \text{COONa} \end{array}$	217 500	Вязкость динамическая водного раствора реагента с массовой долей 1% при (20±0.1) °С – 25.7 мПа×с

Суспензионную полимеризацию ММА проводили в стеклянном реакторе с четырехлопастной мешалкой при постоянной температуре 80 °С, со скоростью перемешивания 800 об./мин и массовым соотношением вода/ММА, равном 3:1. Концентрация инициатора перекиси бензоила составляла 2% мас. в расчете на мономер; концентрацию ПАВ изменяли от 0.3 до 0.5% мас. в расчете на мономер.

Методы исследования

Межфазное натяжение и поверхностное натяжение растворов ПАВ измеряли с помощью полуавтоматического цифрового тензиометра К9 (компания Krüss, Германия). Погрешность измерения составляла менее 1%.

Размеры и распределение частиц полимерных суспензий по размерам определяли на лазерном анализаторе размеров частиц LS 13320 MW корпорации Beckman-Coulter. Для каждого образца проводили от 3 до 10 последовательных измерений.

Молекулярные массы полимера определяли с помощью метода вискозиметрии. Молекулярные массы рассчитывали по уравнению Марка–Куна–Хаувинка: $[\eta] = KM^a$. Значения K и a для системы полиметилметакрилат–толуол, согласно [6], равны 0.00074 и 0.73 соответственно.

Результаты и их обсуждение

При суспензионной полимеризации частицы полимерной дисперсии образуются при иницировании процесса в каплях мономера исходной эмульсии, при этом возможное отличие в распределении по размерам полимерных частиц и капель исходной эмульсии связывают только с коагуляцией полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) на начальной стадии полимеризации. Для стабилизации капель эмульсии, а затем и частиц полимерной суспензии, как правило, используют полимерные ПАВ. Они характеризуются меньшей поверхностной активностью, чем ПАВ, применяемые при эмульсионной полимеризации, и их концентрация на порядок ниже.

Процессу суспензионной полимеризации обычно сопутствует протекание эмульсионной полимеризации [10, 11]. Этот процесс инициируется в каплях эмульсии мономера малого размера и в клубках молекул полимерных стабилизаторов, набухших мономером, содержащим инициаторы, и они тоже превращаются в ПМЧ [12, 13]. ПМЧ, образованные из клубков молекул полимерного стабилизатора и мелких капель диспергированного мономера, имеют размер в интервале 0.02–2.0 мкм, и в них протекает полимеризация с образованием полимера высокой молекулярной массы порядка 10⁶ Да [14, 15].

Таким образом, при суспензионной полимеризации мономеров образуется полимерная суспензия с широким распределением частиц по размерам. Наличие такого широкого спектра размеров частиц предполагает и образование полимера в широком интервале значений молекулярных масс. Их, как правило, регулируют с помощью регулятора молекулярной массы, обычно *n*- или *трет*-додецилмеркаптана [16].

Было высказано предположение о том, что регулировать молекулярную массу полимера можно другим путем – получением исходных эмульсий мономера определенной степени дисперсности. Это возможно осуществить при применении ПАВ, коллоидно-химические свойства которых обеспечат устойчивость реакционной системы в процессе синтеза и позволят получить исходную эмульсию мономера с размерами капель порядка 10–1000 мкм. В этом случае влияние полимера высокой молекулярной массы на среднюю молекулярную массу полимера можно исключить.

Чтобы проиллюстрировать влияние размера частиц на молекулярную массу полимера, сопоставим концентрации радикалов, сосуществующих в частицах разного диаметра, общую концентрацию радикалов в системе и объем мономера, приходящийся на 1 радикал, с аналогичными данными при полимеризации в массе.

Известно, что при полимеризации в массе концентрация мономера и свободных радикалов составляет обычно 10^{-7} – 10^{-8} моль/л или 10^{12} – 10^{13} радикалов/мл,

т. е. на один свободный радикал приходится в среднем объем 5×10^{-1} – 5×10^{-2} мкм³.

Объем микрокапель с диаметрами 0.05–0.1 мкм составляет 10^{-3} – 10^{-4} мкм³, что меньше объема, приходящегося на 1 радикал при полимеризации в массе. Поэтому число радикалов в таких частицах не должно превышать 1. Если число микрокапель составляет 10^{14} /мл, а скорость инициирования – 10^{-7} – 10^{-8} моль/л×с или 10^{12} – 10^{13} радикалов/мл×с при эффективности инициирования, равной 1, то время жизни радикалов в таких частицах составляет 10–100 с, а молекулярная масса полимера для стирола – порядка 10^6 Да.

В микрокаплях, диаметр которых 0.1–1.0 мкм, и их число равно 10^{12} – 10^{13} /мл, а объем составляет 10^{-1} – 10^{-3} мкм³, сосуществует 5–10 радикалов, время жизни – несколько секунд, а молекулярная масса полимера – порядка не более 10^5 Да.

Таким образом, в частицах малого диаметра протекает эмульсионная полимеризация с высокой скоростью и образованием полимера высокой молекулярной массы, а в больших частицах – суспензионная полимеризация.

Эти предположения были проверены при суспензионной полимеризации ММА в присутствии олигомерных ПАВ – гомополимеров акриламида-2-метилпропансульфокислоты (АМПСК), сополимеров 2-акриламида-2-метилпропансульфокислоты с метилметакрилатом (АМПСК-ММА), акрилонитрила с акриламидом и акрилатом натрия (ВПРГ) (рис. 1).

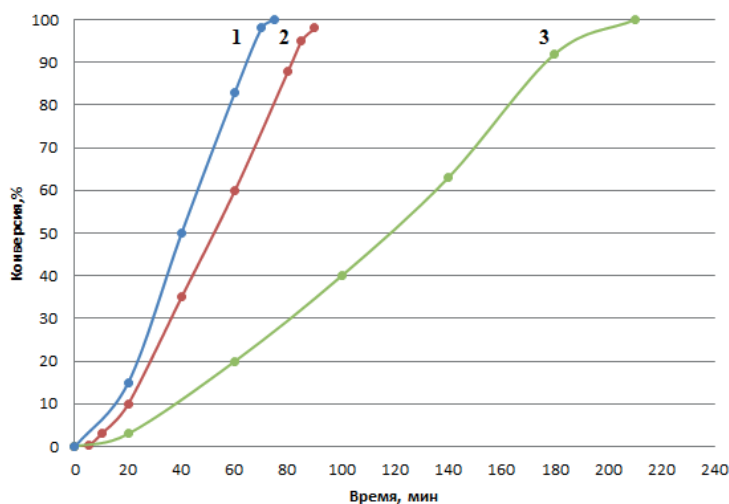


Рис. 1. Кривые конверсия – время для суспензионной полимеризации ММА в присутствии различных ПАВ: 1 – АМПСК; 2 – ВПРГ; 3 – АМПСК-ММА.

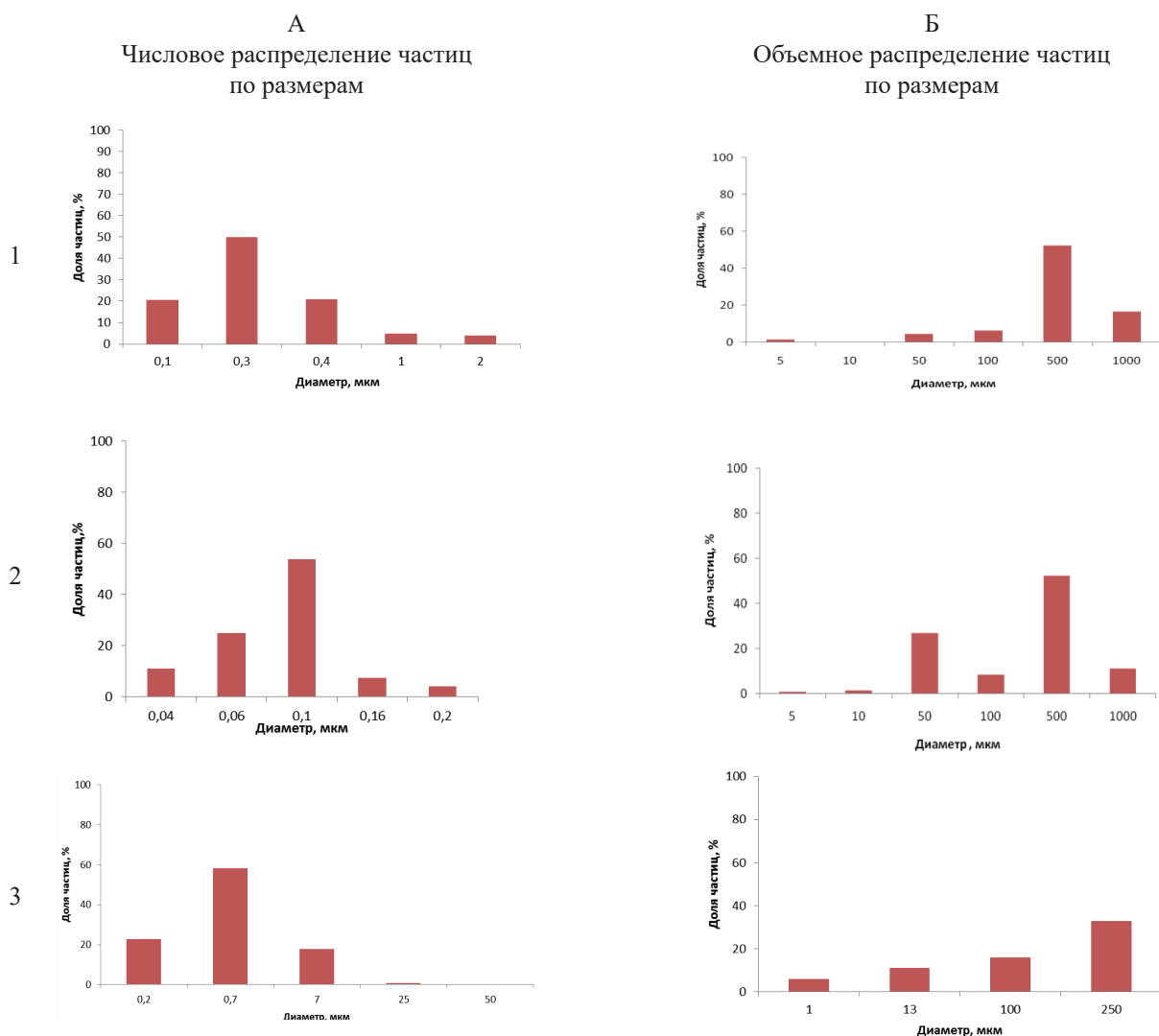
Как видно из рис. 1, общее время полимеризации ММА в присутствии исследованных ПАВ не превышает 3.5 ч. Средние диаметры частиц полимерной суспензии мало различаются по значениям, близки по значениям и молекулярные массы полимеров, и скорости полимеризации (табл. 2).

Среднечисловые и среднеобъемные распределения частиц по размерам приведены на рис. 2.

Из данных, приведенных на рис. 2А, видно, что полимерные суспензии, полученные в присутствии всех полимерных ПАВ, содержат высокодисперсную фракцию частиц включенную в диапазон размеров

Таблица 2. Влияние природы ПАВ на скорость полимеризации: молекулярные массы полимеров и средние диаметры частиц

ПАВ	Концентрация ПАВ, % мас. в расчете на мономер	Мол. масса полимера, кДа	D _{ср.} , мкм	Скорость полимеризации	
				V, %/мин	W×10 ⁻⁶ , моль/л×с
АМПСК	0.3	420 000	257	1.25	1.95
ВПРГ	0.5	440 000	283	0.93	1.45
АМПСК-ММА	0.3	490 000	373	0.35	0.54

**Рис. 2.** Гистограммы числового и объемного распределения частиц ПММА по размерам, полученных в присутствии: 1 – АМПСК; 2 – ВПРГ; 3 – АМПСК-ММА.

0.04–2 мкм. На рис. 2Б приведено распределение этих же полимерных суспензий по объему. Видно, что мономер в основном сосредоточен в частицах со средним диаметром 250–500 мкм.

Представлялось интересным оценить значения средних молекулярных масс полимеров, полученных в полимерных частицах разного диаметра. Для этого полимерные суспензии были разделены методом центрифугирования на три фракции частиц с разме-

рами, находящимися в трех разных интервалах (см. табл. 3). Для каждой фракции методом вискозиметрии были определены средние молекулярные массы полимеров. Полученные результаты показывают, что молекулярная масса полимера, образованного в высокодисперсной фракции частиц, имеет порядок 10⁶ Да, и эта величина, даже при невысоком содержании частиц, существенно влияет на среднюю молекулярную массу полимера.

Таблица 3. Значения молекулярных масс ПММА, полученного в частицах разного диаметра, в присутствии ПАВ различного строения

АМПСК	Интервал размеров частиц, мкм	0.1–2	5–180	300–700
	Средний размер частиц, мкм	1	100	500
	ММ, кДа	1 800 000	600 000	160 000
	Средняя ММ, кДа	420 000		
АМПСК-ММА	Интервал размеров частиц, мкм	0.2–10	50–150	450–550
	Размер частиц, мкм	0.06	100	500
	ММ, кДа	920 000	400 000	110 000
	Средняя ММ, кДа	490 000		
ВПРГ	Интервал размеров частиц, мкм	0.04–0.2	20–100	120–600
	Размер частиц, мкм	0.08	80	164
	ММ, кДа	1 900 000	430 000	240 000
	Средняя ММ, кДа	440 000		

Таким образом, при суспензионной полимеризации ММА в присутствии изученных сополимерных ПАВ в качестве стабилизаторов образуются полимерные дисперсии, содержащие высокодисперсную фракцию частиц. В частицах малого размера полимеризация протекает по механизму, близкому к эмульсионной полимеризации, и образуется полимер высокой молекулярной массы.

В работах [14, 15] высказывается мнение о том, что при проведении суспензионной полимеризации условия для бимолекулярного обрыва полимерных цепей в объеме частиц могут быть похожи на условия, наблюдаемые при эмульсионной полимеризации.

Можно думать, что такие условия и имеют место при протекании полимеризации в частицах с размерами 0.4–2 мкм. Кроме того, авторы считают, что в частицах большого размера гель-эффект при суспензионной полимеризации проявляется слабее, чем при протекании в массе.

Образование высокодисперсной фракции частиц обусловлено и поверхностно-активными свойствами ПАВ. На рис. 3, 4 приведены изотермы поверхностного и межфазного натяжений на границе водный раствор ПАВ/толуол, из которых видно, что все ПАВ снижают поверхностное и межфазное натяжение до низких значений – соответственно до 38 и 17 мДж/м².

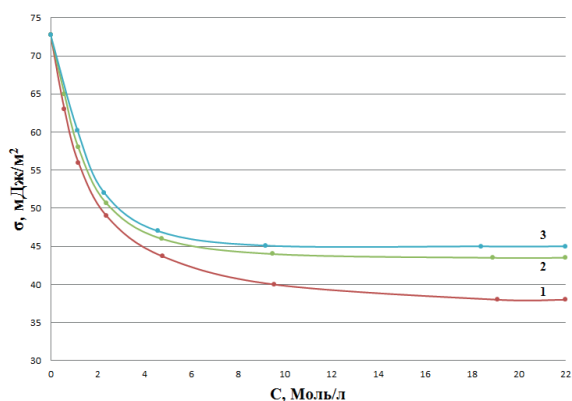


Рис. 3. Поверхностное натяжение на границе водный раствор ПАВ/толуол:
1 – АМПСК-ММА; 2 – АМПСК; 3 – ВПРГ.

По полученным данным были рассчитаны величины предельной адсорбции полимерных ПАВ как на границе с воздухом, так и на границе водный раствор ПАВ/толуол, площади, занимаемые молекулами в насыщенном адсорбционном слое, толщина межфазных слоев (табл. 4, 5).

Наиболее высокую поверхностную активность на границе с воздухом и на границе водный раствор ПАВ/толуол проявляет АМПСК-ММА. Площади, занимаемые молекулами всех исследуемых ПАВ на

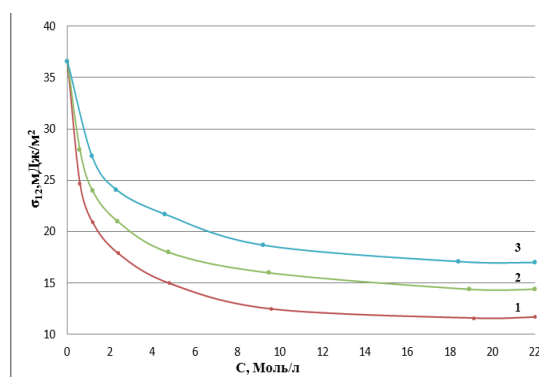


Рис. 4. Межфазное натяжение на границе водный раствор ПАВ/толуол:
1 – АМПСК-ММА; 2 – АМПСК; 3 – ВПРГ.

границе раздела фаз, невысоки и близки по своим значениям. Наибольшая толщина адсорбционных слоев на границе с воздухом и на границе водный раствор ПАВ/толуол характерна для АМПСК-ММА. Полученные результаты объясняют способность исследованных ПАВ формировать эмульсии с размерами капель в широком интервале диаметров и обеспечивать их устойчивость. Все эмульсии содержали высокодисперсную фракцию капель мономера с диаметрами менее 2.0 мкм.

Таблица 4. Коллоидно-химические свойства адсорбционных слоев ПАВ на границе вода/воздух при $T \approx 24^\circ\text{C}$

ПАВ	$\sigma_{\min}$, мН/м	ККА, моль/м ³	$G \times 10^{-2}$, поверх. активность, мН·м ² /моль	$\Gamma_{\max} \times 10^{-6}$, моль/м ²	σ_0 , площадь, заним. мол., Å ²	δ , толщина слоя, нм
АМПСК-ММА	38	2.8	1.1	14.0	11.8	30.5
АМПСК	43.5	2.9	1.0	11.8	14.6	24.6
ВПРГ	45	3.3	0.6	11.2	14.8	25.0

Таблица 5. Коллоидно-химические свойства адсорбционных слоев ПАВ на границе водный раствор ПАВ/толуол при $T \approx 24^\circ\text{C}$

ПАВ	$\sigma_{12\min}$, мН/м	ККА, моль/м ³	$G \times 10^{-2}$, поверх. активность, мН·м ² /моль	$\Gamma_{\max} \times 10^{-6}$, моль/м ²	σ_0 , площадь, заним. мол., Å ²	δ , толщина слоя, нм
АМПСК-ММА	12	1.2	19.6	10.1	16.4	22.0
АМПСК	14.4	1.7	14.7	9.0	18.5	19.7
ВПРГ	17.0	2.9	13.3	7.9	21.0	18.0

Выводы

Таким образом, анализ полученных данных показывает, что путем изменения дисперсного состава исходной эмульсии мономера можно в процессе суспензионной полимеризации ММА

получать полимер с заданной молекулярной массой. Для этого необходимо использовать ПАВ, которые обеспечивают устойчивость реакционной системы, и при диспергировании мономера в его присутствии исходная эмульсия не содержит высокодисперсной фракции капель мономера.

Список литературы:

1. Jahanzad F., Sajjadi S., Yianneskis M., Brooks B.W. In situ mass-suspension polymerization // *Chem. Eng. Sci.* 2008. V. 63. P. 4412–4417.
2. Tuchigami K., Taguchi Y., Tanaka M. Synthesis of calcium carbonate vaterite crystals and their effect on stabilization of suspension polymerization of MMA // *Advanced Powder Technology*. 2009. V. 20. P. 74–79.
3. Ze Xie, Qi Ziu, Zheng-Hong Luo. A multiscale CFD-PBM coupled model for kinetic and liquid-liquid dispersion behavior in suspension polymerization stirred tank // *Chem. Ing. Res. and Design*. 2018. V. 130. P. 1–17.
4. Fitch R.M., Tsai C.H. Particle formation in polymer colloids. III. Prediction of the number of particles by a homogeneous nucleation theory / In: *Polymer Colloids*. New York, 1971. P. 73–102.
5. Mahdavian A.R., Abdollahi M. Investigation into the effect of carboxylic acid monomer on particle nucleation and growth in emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene, butadiene and acrylic acid // *Polymer*. 2004. V. 45. P. 3233–3239.
6. Tauer K., Oz N. Interfacial energy promotes radical heterophase polymerization // *Macromolecules*. 2004. V. 37. P. 5880–5888.
7. Ballard N., Agneirre M., Simula A., Leiza J.R., Van Es S., Mause J. Nitroxide mediated suspension polymerization of metacrylic monomers // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 316. P. 665–662.
8. Милицкова Е.А. К вопросу стабилизации размеров гранул суспензионных полимеров // *Пластические массы*. 1961. № 8. С. 6–9.
9. Pointer C.A., Durand J., Pinto J.C., Prat Z. Real

References:

1. Jahanzad F., Sajjadi S., Yianneskis M., Brooks B.W. In situ mass-suspension polymerization. *Chem. Eng. Sci.* 2008; 63:4412–4417.
2. Tuchigami K., Taguchi Y., Tanaka M. Synthesis of calcium carbonate vaterite crystals and their effect on stabilization of suspension polymerization of MMA // *Advanced Powder Technology*. 2009; 20:74–79.
3. Ze Xie, Qi Ziu, Zheng-Hong Luo. A multiscale CFD-PBM coupled model for kinetic and liquid-liquid dispersion behavior in suspension polymerization stirred tank. *Chem. Ing. Res. and Design*. 2018; 130:1–17.
4. Fitch R.M., Tsai C.H. Particle formation in polymer colloids. III. Prediction of the number of particles by a homogeneous nucleation theory. In: *Polymer Colloids*. New York, 1971: 73–102.
5. Mahdavian A.R., Abdollahi M. Investigation into the effect of carboxylic acid monomer on particle nucleation and growth in emulsifier-free emulsion copolymerization of styrene, butadiene and acrylic acid. *Polymer*. 2004; 45:3233–3239.
6. Tauer K., Oz N. Interfacial energy promotes radical heterophase polymerization. *Macromolecules*. 2004; 37:5880–5888.
7. Ballard N., Agneirre M., Simula A., Leiza J.R., Van Es S., Mause J. Nitroxide mediated suspension polymerization of metacrylic monomers. *Chem. Eng. J.* 2017; 316:665–662.
8. Maletskova E.A. To the question of stabilization of the size of the granules in the suspension polymers. *Plasticheskie massy* (Plastics). 1961; (8):6–9. (in Russ.)
9. Pointer C.A., Durand J., Pinto J.C., Prat Z. Real

time monitoring of quiescent suspension polymerization of methylmethacrylate in microreactors. Part 1. A kinetic study by Raman spectroscopy in evolution of droplet-size // *Chem. Eng. Science*. 2015. V. 131. P. 340–352.

10. Холодова А.А., Белодед Л.Н., Ключин Е.С. Суспензионная сополимеризация бутил-метакрилата и метакриловой кислоты в присутствии полимерных диспергаторов различного химического состава // *Пластические массы*. 2009. № 11. С. 38–40.

11. Грицкова И.А., Амеличев А.А., Сацкевич О.А., Школьников А.В., Ежова А.А., Симанова Г.А., Васнев В.А., Лобанов Н.А., Измайлов Б.А. Коллоидно-химические свойства кремнийорганических ПАВ, применяемых в синтезе полистирольных латексов // *Тонкие химические технологии*. 2016. Т. 10. № 4. С. 56–62.

12. Chaikovskii P.M. Kinetics and topochemically characteristics of emulsion polymerization // *Successes of Chemistry*. 1958. V. 27. Iss. 2. P. 1025–1055.

13. Chaikovskii P.M. Elementary reactions of emulsion polymerization // *Successes of Chemistry*. 1959. V. 28. Iss. 5. P. 547–575.

14. Оудиан Д. Основы химии полимеров. М.: Мир, 1974. 249 с.

15. Dowding P.J., Vincent B. Suspension polymerization to form polymer beads // *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000. V. 161. P. 259–269.

16. Ключин Е.С. Полиакриловые дисперсии для адгезивных и пленкообразующих композиций, получение и свойства: дис. ... д-ра хим. наук. Москва, 2013. 317 с.

time monitoring of quiescent suspension polymerization of methylmethacrylate in microreactors. Part 1. A kinetic study by Raman spectroscopy in evolution of droplet-size. *Chem. Eng. Science*. 2015; 131:340-352.

10. Kholodova A.A., Beloded L.N., Klyuzhin E.S. Suspension copolymerization of butylmethacrylate and methacrylic acid in the presence of polymer dispersants of different chemical composition. *Plasticheskie massy* (Plastics). 2009. (11):38-40. (in Russ.)

11. Gritskova I.A., Amelichev A.A., Saskevich O.A., Shkol'nikov A.V., Ezhova A.A., Simakova G.A., Vasnev V.A., Lobanov N.A., Izmailov B.A. Colloidal-chemical properties of organosilicone surfactants used in the synthesis of polystyrene latex. *Tonkie Khim. Tech. = Fine chemical technologies*. 2016; 10(4): 56-62.

12. Chaikovskii P.M. Kinetics and topochemically characteristics of emulsion polymerization. *Successes of Chemistry*. 1958; 27(2):1025-1055.

13. Chaikovskii P.M. Elementary reactions of emulsion polymerization. *Successes of Chemistry*. 1959; 28(5):547-575.

14. Oudian D. Fundamentals of polymer chemistry. Moscow: Mir, 1974. 249 p. (in Russ.)

15. Dowding P.J., Vincent B. Suspension polymerization to form polymer beads. *Colloids and Surfaces. A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2000; 161:259-269.

16. Klyushin E.S. Polyacrylic dispersions for adhesive and film-forming compositions, preparation and properties: D.Sc. (Chem.) thesis. Moscow, 2013. 317 p. (in Russ.)

Об авторах:

Грицкова Инесса Александровна, доктор химических наук, профессор, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Сацкевич Ольга Александровна, аспирант кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Ключин Евгений Сидорович, доктор химических наук, ведущий научный сотрудник отдела радикальной полимеризации акционерного общества «Научно-исследовательский институт химии и технологии полимеров имени академика В.А. Каргина с опытным заводом» (606000, Россия, г. Дзержинск).

Львовский Алексей Игоревич, инженер 1-й категории кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов имени К.А. Большакова Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Андреева Анна Владимировна, кандидат химических наук, ведущий инженер кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Муха Наталья Сергеевна, магистрант кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Хаддаж Мишаль Хаддаж, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии высокомолекулярных соединений имени С.С. Медведева Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Левачев Сергей Михайлович, доктор химических наук, доцент Химического факультета Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова (119899, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1).

About the authors:

Inessa A. Gritskova, D.Sc. (Chemistry), Professor, Professor of the S.S. Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Olga A. Satskevich, Post-graduate Student of the S.S. Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Evgeny S. Klyuzhin, D.Sc. (Chemistry), Leading Researcher of the Department of Radical Polymerization, JSC «Academician V. A. Kargin Research Institute of Chemistry and Technology of Polymers with a Pilot Plant» (606000, Russia, Dzerzhinsk).

Alexey I. L'vovskiy, Engineer of the 1st category of the K.A. Bolshakov Chair of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Anna V. Andreeva, Ph.D. (Chemistry), Leading Engineer of the S.S. Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Natalia S. Mukha, Student of the S.S. Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Mishal H. Haddaj, D.Sc. (Chemistry), Professor of the S.S. Medvedev Chair of Chemistry and Technology of Macromolecular Compounds, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia).

Sergey M. Levachev, D.Sc. (Chemistry), Associate Professor, Chemistry Faculty, Lomonosov Moscow State University (1, Leninskie Gory, Moscow 119899, Russia).

Для цитирования: Грицкова И.А., Сацкевич О.А., Ключин Е.С., Львовский А.И., Андреева А.В., Муха Н.С., Хаддаж М., Левачев С.М. Дисперсный состав полиметилметакрилатных суспензий и молекулярные массы полимеров, полученных суспензионной полимеризацией в присутствии акриловых сополимеров в качестве ПАВ // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 2. С. 51–59. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-51-59

For citation: Gritskova I.A., Satskevich O.A., Klyuzhin E.S., L'vovskiy A.I., Andreeva A.V., Mukha N.S., Haddaj M., Levachev S.M. The dispersion composition of polymethylmethacrylate suspensions and molecular weights of polymers obtained by suspension polymerization in the presence of acrylic copolymers as surfactants. *Tonkie Khim. Tekhnol. = Fine Chemical Technologies*. 2019; 14(2):51-59. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-51-59

Электропроводящие саморегулирующиеся материалы на основе полиэтиленовых композиций с СВМПЭ и техническим углеродом

А.В. Марков[@], А.С. Чижов

МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119454, Россия

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

В данной работе исследовались электропроводящие композиты из смеси полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) с техническим углеродом. Работа является частью исследований электропроводящих материалов, предназначенных для изготовления саморегулирующихся полимерных нагревателей, их удешевления и увеличения номенклатуры. В данной работе исследовались композиции на основе смесей полиэтилена высокой плотности ПЭ 277-73 и сверхвысокомолекулярного полиэтилена GUR-2122 (с молекулярной массой ~7 млн) с техническим углеродом УМ-76 (средний размер частиц ~20 нм). Целью работы являлось получение саморегулирующегося электропроводящего полимерного материала с оптимальным комплексом термоэлектрических характеристик и повышенной теплостойкостью. Было показано, что добавление СВМПЭ влияет на свойства электропроводящего полиэтилена в композите подобно сшиванию. При этом снижается негативное влияние отрицательного термического коэффициента электрического сопротивления. Кроме того, повышается формоустойчивость материала при повышенных температурах. Это может позволить исключить стадию радиационного или химического сшивания при изготовлении саморегулирующихся полимерных нагревательных элементов. На основании изучения реологических, механических и термоэлектрических свойств полиэтиленовых композитов с электропроводящим техническим углеродом, модифицированных СВМПЭ, было установлено, что в расплаве смесей ПЭ с СВМПЭ формируется диффузионный межфазный слой с пониженной текучестью. Установлено, что комплексом лучших эксплуатационных свойств обладают саморегулирующиеся композиты, содержащие 30-40% мас. СВМПЭ. Для переработки полиэтиленовых композитов с техническим углеродом, модифицированных СВМПЭ, можно рекомендовать методы экструзии и литья под давлением при 30% мас. СВМПЭ и прессование – при 40% мас. СВМПЭ. При больших содержаниях СВМПЭ способность композиций формоваться резко ухудшается.

Ключевые слова: электропроводящий композит, сверхвысокомолекулярный полиэтилен, технический углерод, эффект саморегулирования, теплостойкость.

Self-Regulating Electrically Conductive Materials Based on Polyethylene Compositions with UHMWPE and Carbon Black

A.V. Markov[@], A.S. Chizhov

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

[@]Corresponding author e-mail: markov@mirea.ru

Electrically conductive composites based on high density polyethylene (HDPE) / ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) blends filled with carbon black were studied. The work is a part of the research of electrically conductive materials for the manufacture of self-regulating polymer heaters. In this work, the authors investigated composites based on HDPE/UHMWPE (molecular mass of ~ 7 million) blends filled with carbon black (average particle size ~ 20 nm). The goal of the work was to obtain a self-regulating electrically conductive polymer material with optimal thermoelectric characteristics and high heat resistance. It was shown that the effect of adding UHMWPE to the HDPE/carbon black composites on the thermoelectric behavior of the resulting material was similar to cross-linking. This reduced the undesirable effect of the negative thermal coefficient (NTC) of the electrical resistance. In addition, the heat resistance of the material at elevated temperatures was increased. This makes it possible to exclude the radiation or chemical cross-linking in the manufacture of self-regulating polymer heating elements. The rheological, mechanical and thermoelectric properties of HDPE/carbon black composites modified with UHMWPE were also studied. It was found that a diffusion interphase layer with a reduced fluidity in the melt of HDPE/UHMWPE blends was formed. It was established that self-regulating composites containing 30–40% of UHMWPE had the best operational properties. We can recommend the methods of extrusion and injection molding for the processing of HDPE/carbon black composites mixed with 30% UHMWPE, and the pressing method in case of UHMWPE content of 40%. The ability of the composites to be molded is sharply reduced at higher contents of UHMWPE.

Keywords: electrically conductive composite, ultrahigh-molecular polyethylene, carbon black, self-regulation effect, heat resistance.

Введение

Одними из наиболее перспективных направлений развития современной техники являются природоподобные технологии, которые в материаловедении среди прочего включают в себя энергоэффективные саморегулирующиеся системы, основанные на использовании природного поведения некоторых новых «умных» материалов. Примером таковых являются полимерные электропроводящие композиты и нагреватели на их основе с так называемым эффектом саморегулирования. У таких саморегулирующихся нагревателей при достижении заданной температуры окружающей среды электрическое сопротивление резко возрастает на несколько порядков, что приводит к снижению их мощности при постоянном подаваемом на них электрическом напряжении. Такие нагреватели сами без дополнительных систем контроля и регулирования изменяют свою рабочую мощность, увеличивая расход энергии при снижении температуры и уменьшая мощность при достижении заданной температуры. Их использование не только повышает энергоэффективность и надежность, но и снижает стоимость систем обогрева помещений и технических устройств.

В настоящее время основными электропроводящими полимерными материалами являются полимерные композиты, содержащие металлические порошки или технический углерод (ТУ). Однако только нагреватели из полимерных композиций с наночастицами ТУ специальных электропроводящих марок [1] используются для изготовления саморегулирующихся нагревателей – кабелей [2, 3]. Влияние

нагревания на электрические свойства подобных полимерных композиционных материалов имеет сложный характер и зависит от их структуры [4]. Такие полимерные композиты характеризуются аномально высокими положительными термическими коэффициентами (ПТК) электрического сопротивления [2, 5, 6] при высоких температурах, близких к температурам плавления полимерной матрицы [7], что обычно связывают с влиянием теплового расширения полимера и увеличением расстояний между частицами ТУ [8–10]. У аморфных полимеров явление ПТК выражено слабо [11]. Резкое повышение этих расстояний приводит к отключению токопроводящих каналов в системе [12]. Ранее было показано, что резкий рост сопротивления (эффект ПТК) на ранних стадиях плавления полимера связан с зарождением и ростом дискретных областей расплава в объеме жесткого полимера, приводящим к микродеформациям и разрушению токопроводящих каналов [13–15]. По мере завершения плавления при дальнейшем росте температуры электрическое сопротивление начинает падать, наблюдается эффект отрицательного температурного коэффициента (ОТК) изменения электрического сопротивления [7]. Это означает, что при случайном принудительном локальном перегреве подобного нагревателя помимо потери им формы возможно его разрушение вследствие резкого роста мощности. В настоящее время эта проблема решается путем сшивания полимерной матрицы радиационным или химическими методами [16, 17]. Это дополнительная и сложная технологическая операция. В данной работе сделана попытка повысить теплостойкость полиэтиленового композита введением в него

сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ). Известно, что его введение в полимерные электропроводящие композиты улучшает комплекс механических и электрических свойств [18].

Целью настоящей работы являлось исследование возможности повышения теплостойкости и улучшения других эксплуатационных свойств полиэтиленовых электропроводящих композитов с техническим углеродом введением в них сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали полиэтиленовые электропроводящие композиции на основе полиэтилена высокой плотности ПЭВП марки 277-73 (ГОСТ 16338-85) с высоким ПТР (22 г/10 мин при 190 °С и грузе 5 кг). Содержание электропроводящего технического углерода УМ-76 (*Omcarb* С-140) (ТУ 38-10001-94, средний размер частиц ~20 нм) в композициях составляло 14, 16, 18, 20, 22 и 25% мас. (8.0, 9.2, 10.5, 11.8, 13.1 и 15.1% об.). Содержание СВМПЭ GUR-2122, *Ticona* (молекулярная масса ~7 млн, размер частиц ~100 мкм) в композициях составляло 0, 10, 20, 30 и 40% мас. (0, 11, 22, 33 и 44% об.). Такие смеси композиции являются полимер-наполненными системами [19, 20] с частицами СВМПЭ в непрерывной матрице ПЭВП, наполненного ТУ.

Смешение исходных компонентов и получение композиционного материала происходило на микровальцах МВ-100Э с электрическим обогревом при скорости вращения 50 об./мин в течение 5 мин после совмещения компонентов и гомогенизации расплава при температуре 170±5 °С. При этом сначала проводилось смешение ПЭВП и ТУ, а затем в полученную композицию вводили СВМПЭ. Такая очередность смешения гарантирует, что основная часть ТУ сконцентрирована в матрице ПЭВП.

Образцы для испытаний представляли собой цилиндрические таблетки диаметром около 10 мм из исследуемого материала с приваренной на плоские поверхности латунной стеклой Л-80 (ГОСТ 6613-86). Таблетки предварительно формовали прессованием в цилиндрическом канале прибора ИИРТ-А (ГОСТ 11645-73) при нагрузке в 5 кг и температуре прессования 190 °С в течение 10 мин с последующим охлаждением под давлением со скоростью охлаждения в 2°/мин до температуры извлечения 70 °С. Вплавление электродов из латунной сетки проводилось после прессования таблетки, путем вторичного прессования при тех же условиях. Данный способ получения образцов обеспечивает равновесность структуры материала и стабильность его характеристик [21].

Физико-механические испытания материалов включали в себя измерение показателя текучести

расплавов композиций, удельного объемного сопротивления и ударной вязкости образцов.

Показатели текучести расплавов композиций (ПТР, г/10 мин) измеряли на приборе ИИРТ в соответствии с ГОСТ 11645-73 при температуре 190 °С с грузом 5 кг:

$$\text{ПТР} = \frac{m}{\tau} \quad (1)$$

где m – масса расплава (г), вытекшего через стандартный капилляр (8×2 мм) за $\tau = 10$ мин.

Удельное объемное электрическое сопротивление (ρ , Ом·см) рассчитывали по формуле:

$$\rho = R \frac{\pi D^2}{4H} \quad (2)$$

где D и H – диаметр и высота цилиндрического образца (см), R – электрическое сопротивление образца (Ом). Электрическое сопротивление образцов измеряли омметром DT9208A при напряжении 9 В.

Ударную вязкость (a , Дж/м²) прессованных (при начальной температуре 200 °С в течение 5 мин и охлажденных в форме до 70 °С) образцов в виде пластин с размерами 15×10×2 мм измеряли в соответствии с ГОСТ 14235-69 и рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{A}{s} \quad (3)$$

где A – измеренная работа разрушения (кДж), s – поперечное сечение образца (м²).

Дилатометрические исследования испытуемых композиций проводились в процессе охлаждения таблеток-заготовок: фиксировалось связанное с уменьшением объема таблетки смещение штока прибора ИИРТ (с точностью до 0.01 мм). С учетом неизменности диаметра таблеток во время охлаждения коэффициент теплового расширения α (1/°С) рассчитывали по формуле:

$$\alpha = \frac{\Delta h}{\Delta T H_{20}} \quad (4)$$

где Δh – вертикальное смещение штока (мм) при изменении температуры ΔT (°С), H_{20} – высота таблетки при 20 °С (мм).

Измерение удельного объемного электрического сопротивления образцов при повышенных температурах (T) проводилось в термокамере СНОЛ 3.5, обеспечивающей равномерный (±2°) нагрев образца со скоростью 1.5°/мин, что обеспечивало стабильный и равномерный прогрев образца в момент измерения.

Результаты и их обсуждение

До начала исследований термоэлектрических свойств электропроводящих композитов с техническим углеродом (ТУ) с целью оптимизации процессов производства и эксплуатации изделий были проведены предварительные исследования их физико-механических характеристик.

На рис. 1 приведены зависимости от содержания СВМПЭ важных с технологической точки зрения показателей текучести расплавов (ПТР) и важных для эксплуатации изделий значений ударной вязкости (a) электропроводящих полиэтиленовых композиций.

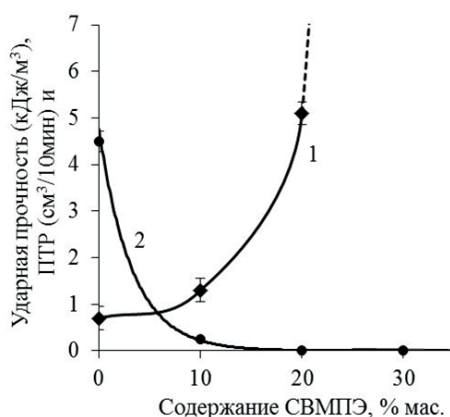


Рис. 1. Характеристики композитов ПЭВП с 20% мас. ТУ, модифицированных СВМПЭ:
1 – ударная вязкость, 2 – ПТР (190 °С, 5 кг);
(штриховая линия соответствует композитам с содержанием СВМПЭ более 20% мас.).

Ударная вязкость исследуемых композитов должна обеспечивать возможность монтажа и эксплуатации систем обогрева с использованием разрабатываемых полимерных нагревателей. Низкие показатели ударной вязкости являются серьезным недостатком обычных полиэтиленовых композитов с повышенным содержанием ТУ. В нашем случае электропроводящий композит, не модифицированный сверхвысокомолекулярным полиэтиленом, имеет недопустимо низкое значение a менее 1 кДж/м². Это значение, как и значение $a = 1.3$ кДж/м² композита с 10% мас. СВМПЭ, недостаточны. Однако увеличение содержания СВМПЭ до 20% мас. повышает ударную вязкость до допустимого уровня, а при содержании СВМПЭ более 20% мас. образцы перестают ломаться при ударе, то есть перестают быть хрупкими.

Значение ПТР, определяющее возможность переработки электропроводящих композиций в изделия основными методами переработки (литьем под давлением или экструзией), падает с ростом содержания СВМПЭ, но расплавы исследованных композиций сохраняют текучесть при содержании СВМПЭ до 30% мас. При содержании СВМПЭ 40% мас. и более текучесть композиций резко падает, и их распла-

вы при вальцевании ведут себя подобно слабо спитым расплавам.

Связь ПТР с составом наполненных композиций может быть описана логарифмической зависимостью [22]:

$$1/\ln \text{ПТР}_2 = (1 - \varphi_{\text{СВМПЭ}})/\ln \text{ПТР}_1 - 1 \quad (5)$$

где ПТР_2 – показатель текучести расплава полиэтиленовой композиции с ТУ и СВМПЭ (см³/мин), ПТР_1 – показатель текучести расплава полиэтиленовой смеси с ТУ без СВМПЭ (см³/мин), $\varphi_{\text{СВМПЭ}}$ – объемная доля СВМПЭ ($\text{ПТР}_{\text{СВМПЭ}} = 0$).

Однако у исследованных расплавов композиций, содержащих СВМПЭ, значения ПТР в несколько раз ниже, чем рассчитанные по формуле (5). Это может быть связано как с увеличением содержания ТУ в фазе ПЭ+ТУ, так и с уменьшением доли текучей фазы ПЭ+ТУ за счет образования на границе ее раздела ПЭВП и СВМПЭ диффузионного межфазного слоя (ДМФС) с пониженной текучестью (рис. 2).

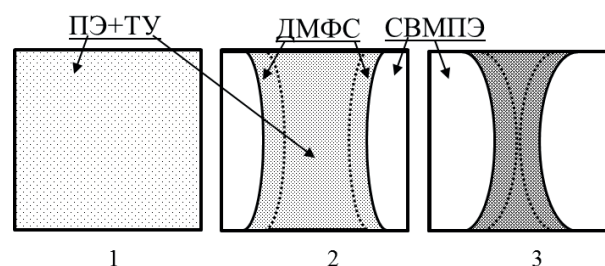


Рис. 2. Упрощенная схема, иллюстрирующая влияние появления диффузионного межфазного слоя (ДМФС) и изменения содержания ТУ в проводящем слое при изменении доли СВМПЭ в композиции.

В нашем случае уравнение (5) преобразуется в уравнение (6):

$$1/\ln \text{ПТР}_2 = (1 - \varphi_{\text{СВМПЭ}} - \varphi_{\text{мфс}})/\ln \text{ПТР}_1 - 1 \quad (6)$$

где $\varphi_{\text{мфс}}$ – условная объемная доля межфазного слоя, потерявшего текучесть.

В свою очередь, как указывалось выше, ПТР_1 дисперсионной фазы ПЭВП с ТУ снижается вследствие роста в ней содержания ТУ с $\varphi_{\text{ТУ}}$ без СВМПЭ до $\varphi'_{\text{ТУ}}$ в присутствии СВМПЭ (рис. 2):

$$\varphi'_{\text{ТУ}} = \varphi_{\text{ТУ}}/(1 - \varphi_{\text{СВМПЭ}}) \quad (7)$$

Так, при содержании ТУ в композиции 20% мас. (11.8% об.) $\varphi_{\text{ТУ}}$ в ПЭВП между частицами СВМПЭ при $\varphi_{\text{СВМПЭ}} = 30\%$ мас. должна возрастать до ~17.6% об. Это усложняет возможную количественную оценку вклада толщины ДМФС [22] в рост вязкости.

Описанное выше влияние СВМПЭ на увеличение текучести композиций ПЭ с ТУ ограничивает содержание СВМПЭ в композитах 30% мас. Более высокие содержания (более 30% мас.) затрудняют переработку исследованных композиций в изделия. Потеря текучести расплава композиции с содержанием СВМПЭ 40% мас. свидетельствует о том, что ее структура соответствует структуре 3 на рис. 2. Отдельные частицы СВМПЭ через диффузионные межфазные слои соединяются в единый кластер, по структуре аналогичный содержащему непрерывную гель-фракцию шитому ПЭ [16]. Это позволяет оценить протяженность ДМФС (Δ):

$$\left(\frac{D+2\Delta}{D}\right) = \frac{\varphi_M}{\varphi_{ПТ}} \quad \text{или} \quad \Delta = \frac{D}{2} \left(\sqrt[3]{\varphi_M / \varphi_{ПТ}} - 1 \right) \quad (8)$$

где D – средний диаметр частиц СВМПЭ ($D = 100$ мкм), φ_M – предельная объемная доля СВМПЭ при статистической упаковке частиц ($\varphi_M = 0.56$), $\varphi_{ПТ}$ – объемная доля СВМПЭ при потере текучести расплавом композиции.

При 40% мас. СВМПЭ в композите объемная доля составляет $\varphi_{ПТ} = 0.44$. В результате в нашем случае величина Δ составит ~2-3 мкм. Длина молекулы ПЭВП соизмерима с Δ , а у СВМПЭ она значительно превышает эту величину. То есть возникновение такого диффузионного межфазного слоя вполне веро-

ятно, а его структуру можно сравнить со структурой бимодального полиэтилена, содержащего две различающиеся по молекулярной массе фракции ПЭ.

Электрическое сопротивление является важнейшей характеристикой исследованных электропроводящих композитов, так как от его величины зависит мощность и работоспособность нагревателя. На рис. 3 представлена зависимость удельного объемного электрического сопротивления при 20 °С (ρ_{20}) полиэтиленовых композитов от содержания в них ТУ и СВМПЭ. С ростом их содержаний ρ_{20} экспоненциально снижается. Следует отметить, что при содержании СВМПЭ 40% мас. разброс экспериментальных значений ρ_{20} резко возрастает. Это можно связать с ухудшением условий формирования электрического контакта теряющего текучесть расплава электропроводящей композиции с электродами при формировании образцов для испытаний.

Описанный характер изменения ρ_{20} на рис. 3а можно объяснить, используя схему структуры композитов с ТУ, модифицированных СВМПЭ, приведенную выше на рис. 2. Увеличение содержания СВМПЭ при сохранении общего содержания ТУ в композите (20% мас.) увеличивает концентрацию ТУ в ПЭВП в соответствии с уравнением (7). Поэтому ход этой зависимости повторяет ход зависимости ρ_{20} композитов без СВМПЭ (рис. 3б) от содержания ТУ.

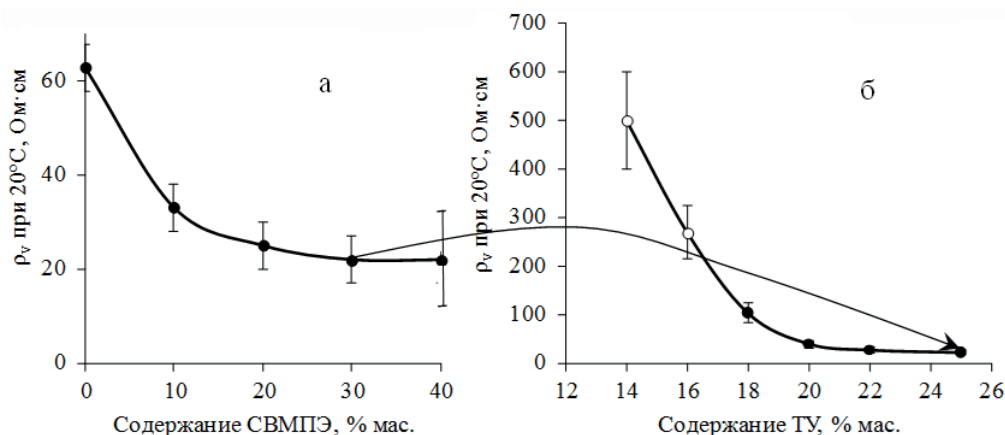


Рис. 3. Удельное объемное электрическое сопротивление при 20 °С композитов ПЭВП: с 20% мас. ТУ, модифицированных СВМПЭ (а); с различными содержаниями ТУ без СВМПЭ (б).

Оказалось, что величина ρ_{20} на рис. 3а при 30% мас. СВМПЭ совпадает с ρ_{20} на рис. 3б при 25% мас. ТУ (~15% об.) (указано стрелкой), что несколько меньше значения, рассчитанного с использованием уравнения (7). Но нужно учесть, что доля электропроводящей фазы занимает в этой композиции только 67% об., что влияет на величину ρ_{20} .

Особые термоэлектрические свойства исследуемых композитов с ТУ обусловлены формированием в них системы токопроводящих каналов. Ранее

В.Е. Гулем было экспериментально показано, что в ПЭ-композитах, приготовленных обычным смешением ТУ с ПЭ-расплавом, отдельные частицы ТУ и их агрегаты разделены пленкой ПЭ [23]. Однако также экспериментально было подтверждено, например, в [24], что в формировании токопроводящих каналов в подобных композитах определенную роль играет и контактная проводимость. Однако чем меньше размер частиц ТУ и чем меньше расстояния между ними, тем большую роль играет туннельная прово-

димостью, возникающая при размерах потенциального барьера в несколько нанометров [23]. Именно наличие туннельной проводимости обуславливает особые термоэлектрические свойства исследуемых полиэтиленовых композитов с ТУ. Показано (например, в [25]), что даже при невысоких содержаниях ТУ (более 5-7%) его частицы формируют пространственную сеть токопроводящих каналов, обеспечивающую электрическую проводимость. С точки зрения теории перколяции [26–28], для анализа возникновения этой сети можно использовать понятие квадратной решетки. На рис. 4 приведена такая упрощенная структурная схема, объясняющая изменение характера зависимости ρ_{20} от содержания ТУ, а также результаты наших экспериментов (график зависимости $\rho = f(\varphi_{\text{ТУ}})$ в полулогарифмических координатах, расположенный под схемами). Схемы являются упрощенными, так как реальное взаимное расположение частиц ТУ является случайным, хотя частицы УМ-76 и их небольшие агрегаты – «гроздь» по форме близки к сферическим.

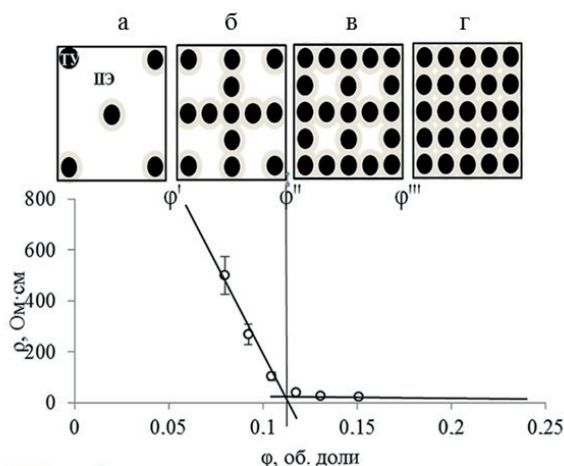


Рис. 4. Упрощенная схема формирования перколяционных переходов в композитах ПЭ-композитах с ТУ (φ' , φ'' и φ'''), соответствующая зависимости ρ_{20} от об. доли (φ) ТУ (объяснения в тексте).

При предельном наполнении с определенной степенью упрощения наполненную систему можно представить схемой «г» на рис. 4. Проводимость такой системы максимальна, вся система является устойчивым перколяционным кластером. С уменьшением содержания частиц ТУ до φ'' в этом кластере появляются «дыры» (схема «в» на рис. 4). Однако, несмотря на медленное повышение сопротивления до определенного момента, весь ТУ входит в сетку токопроводящих каналов и обеспечивает протекание тока, поэтому система остается устойчивой. При дальнейшем снижении содержания ТУ (на рис. 4 при $\varphi < \varphi''$ (второй перколяционный переход) структура кластера распадается на отдельные токопроводящие каналы (схема «б» на рис. 4), пространственная то-

копроводящая сеть становится менее устойчивой к внешнему воздействию. Падение проводимости в этом интервале с уменьшением содержания ТУ происходит быстрее. При φ' (первый перколяционный переход) ТУ становится недостаточно для образования в композите непрерывных токопроводящих каналов (схема «а» на рис. 4). Такая система по проводимости мало отличается от ненаполненного ПЭ.

Для разработки саморегулирующих нагревателей следует выбирать композиты, чувствительные к внешнему воздействию, но с достаточной проводимостью. Этим условиям соответствуют композиты с содержанием $\varphi_{\text{ТУ}}$ несколько ниже φ'' , которое для УМ-76 составляет 11-12% об. Такая система неустойчива и может скачкообразно изменяться, например, разрушаться под внешним механическим или термическим воздействием [18, 29]. Так, начало плавления кристаллитов ПЭ приводит к разрушению токопроводящих каналов в ПЭ-композитах с ТУ. Термическая неустойчивость системы токопроводящих каналов в композитах с ТУ выражается в аномальном изменении их удельного объемного электрического сопротивления. Это обуславливает особые термоэлектрические свойства таких композитов и обеспечивает возможность саморегулирования мощности нагревателей, изготовленных из них (рис. 5).

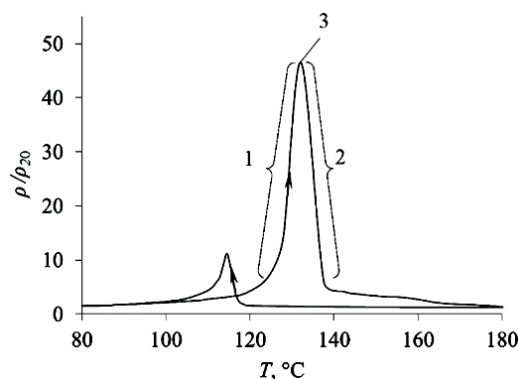


Рис. 5. Температурная зависимость относительных значений электрических сопротивлений ρ/ρ_{20} ПЭ-композитов с 20% мас. ТУ при нагревании ($\rightarrow$) и охлаждении ($\leftarrow$): 1 – области ПТК, 2 – область ОТК, 3 – барьерное сопротивление ρ_{max} .

При определенной температуре ρ резко возрастает (область 1 – ПТК), достигает максимума на пике 3, а затем резко падает (область 2 – ОТК). Начало роста ρ связано с плавлением дефектных кристаллитов ПЭ, что подтверждается dilatометрическими исследованиями (рис. 6). Кривые на рис. 6 различаются не только высотой, но и положением пиков плавления. При содержании СВМПЭ до 10% мас. высота пиков увеличивается, а затем снижается при увеличении содержания до 40% мас. Одновременно с этим пики композитов с 20-40% мас. СВМПЭ смещаются в область более высоких температур на 5–10 °С. Похожий характер имеют температурные зависимости ρ - T (рис. 7 и 8).

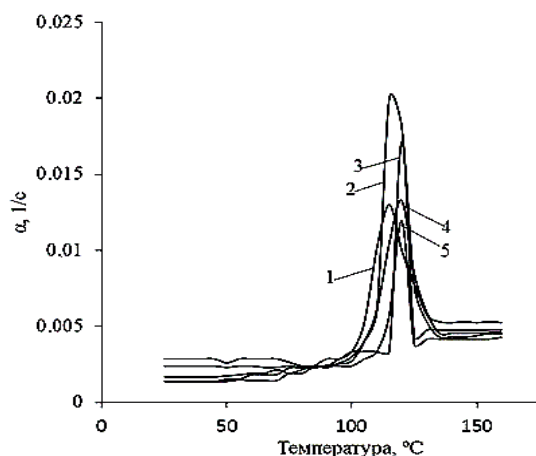


Рис. 6. Дилатометрические зависимости плавления ПЭ-композигов с 20% мас. ТУ при содержании СВМПЭ, % мас.: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40.

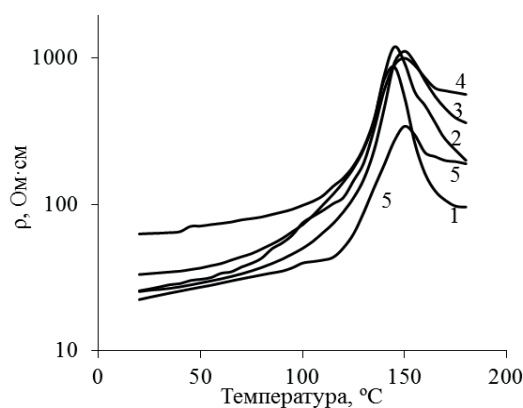


Рис. 7. Влияние температуры на величину удельного объемного сопротивления модифицированных ПЭ-композигов с 20% мас. ТУ при содержании СВМПЭ, % мас.: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40

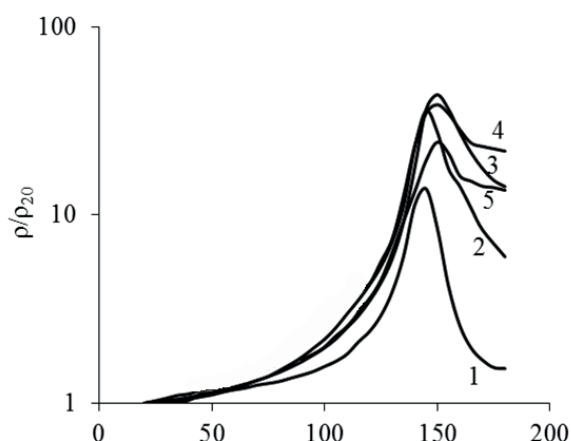


Рис. 8. Влияние температуры на величину отношения удельного объемного сопротивления при повышенных температурах и при 20 °С модифицированных ПЭ-композигов с 20% мас. ТУ при содержании СВМПЭ, % мас.: 1 – 0; 2 – 10; 3 – 20; 4 – 30; 5 – 40.

Более четко особенности термоэлектрического поведения исследуемых композитов видны на рис. 8 для относительных значений электрических сопротивлений ρ/ρ_{20} .

Можно отметить, что нежелательный эффект ОТК наиболее выражен для композита ПЭВП с ТУ без добавки СВМПЭ (рис. 8, кривая 1). Введение в полиэтиленовые композиты СВМПЭ снижает эффект ОТК до минимального уровня при 30% мас. СВМПЭ (кривая 4 на рис. 8). Как и на рис. 6, на рис. 7 и 8 высота пиков ρ при содержании СВМПЭ до 20% мас. растет, а затем снижется при содержании СВМПЭ 40% мас. Это свидетельствует о росте устойчивости структуры токопроводящих каналов ТУ.

Часть частиц ТУ и токопроводящих каналов фиксируется в «малоподвижном» диффузионном МФС около частиц СВМПЭ. Поэтому пики $\rho_{\text{макс}}$ композитов с 30–40% мас. СВМПЭ на 5–10 °С смещаются в область более высоких температур. Но особенно заметно влияние СВМПЭ на падение ρ при высоких температурах (ОТК при перегреве). Аналогично сшиванию полиэтилена, введение СВМПЭ в ПЭ при его содержании 30% мас. почти устраняет эффект ОТК. Обобщенные результаты представленных выше термоэлектрических исследований приведены на рис. 9.

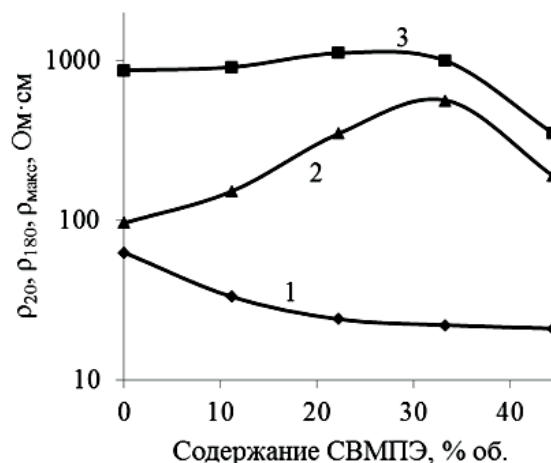


Рис. 9. Влияние содержания СВМПЭ на термоэлектрические характеристики ПЭ-композигов с 20% мас. ТУ: 1 – ρ_{20} ; 2 – $\rho_{\text{макс}}$; 3 – ρ_{180} .

Хорошо видно, что с увеличением содержания СВМПЭ максимумы ПТК и минимумы ОТК сближаются при 30% мас. СВМПЭ. Это свидетельствует о требуемом повышении стабильности электрических характеристик исследуемых электропроводящих композитов при высоких температурах без сшивания ПЭВП.

Заключение

Установлено, что добавление СВМПЭ влияет на свойства электропроводящего полиэтиленового композита с техническим углеродом подобно сшиванию полиэтилена и может заменить стадию сшивания при изготовлении саморегулирующихся полимерных нагревательных элементов.

На основании изучения реологических, механических и термоэлектрических свойств полиэтиленовых композитов с электропроводящим ТУ, модифицированных СВМПЭ, было установлено, что

Список литературы:

1. Ивановский В.И. Технический углерод. Процессы и аппараты. Омск: ОАО «Техуглерод», 2004. 228 с.
2. Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn R.S. Carbon based conductive polymer composites // *J. Mater. Sci.* 2007. V. 42. P. 3408–3418. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1688-5>
3. Xiao A.Y., Tong Q. K., Savoca A.C., Van Oosten H. Conductive ink for through hole application // *IEEE Trans. Compon. Pack. Technol.* 2001. V. 24. № 3. P. 445–449. DOI: 10.1109/6144.946492.
4. Липатов Ю.С., Мамуня Е.П., Гладырева Н.А., Лебедев Е.В. Влияние распределения сажи на электропроводность смесей полимеров // *Высокомолекуляр. соед. Сер. А.* 1983. Т. 25. № 7. С. 1483–1489.
5. Heaney M.B. Resistance-expansion-temperature behavior of a disordered conductor-insulator composite // *Appl. Phys. Lett.* 1996. V. 69. P. 2602–2604. doi: 10.1063/1.117713
6. Hindermann-Bischoff M., Ehrburger-Dolle F. Electrical conductivity of carbon black-polyethylene composites. Experimental evidence of the change of cluster connectivity in the PTC effect // *Carbon.* 2001. V. 39. P. 375–382. doi: 10.1016/S0008-6223(00)00130-5
7. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В., Гордницкий М.С. Влияние кристаллизации полимера на электрическое сопротивление композиций с техническим углеродом // *Конструкции из композиционных материалов.* 2013. № 3(131). С. 35–40.
8. Tang H., Chen X., Tang A., Luo Y. Studies on the Electrical conductivity of carbon black filled polymers // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. V. 59. P. 383–387.
9. Dafu W., Tiejun Z., Yi X.-S. Resistivity-volume expansion characteristics of carbon black-loaded polyethylene // *J. Appl. Polym. Sci.* 2000. V. 77. P. 53–58.
10. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В. Влияние технологических добавок на электрические характеристики ПЭ композитов с техническим углеродом // *Вестник МИТХТ.* 2013. Т. 8. № 6. С. 103–107.
11. Beaucage G., Rane S., Schaefer D.W., Long G., Fischer D. Morphology of polyethylene-carbon black composites // *J. Polym. Sci. Ser. B.* 1999. V. 37. P. 1105–1119.
12. Azulay D., Eylon M., Eshkenazi O., Toker D., Balberg M., Shimoni N., Millo O., Balberg I. Electrical-thermal switching in carbon-black-polymer composites as a local effect // *Phys. Rev. Lett.* 2003. V. 90. Iss. 23. (236601). P. 1–4. doi:10.1103/PhysRevLett.90.236601
13. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В. Влияние деформирования на электрическое сопротивление

комплексом лучших эксплуатационных и технологических свойств обладают саморегулирующиеся полиэтиленовые композиты, содержащие 30% мас. СВМПЭ.

Для переработки полиэтиленовых композитов с ТУ, модифицированных СВМПЭ, можно рекомендовать методы экструзии и литья под давлением при 30% мас. СВМПЭ и прессование - при 40% мас. СВМПЭ.

Исследование проводили в рамках выполнения Государственного задания Минобрнауки РФ. Шифр «Экстрим», код проекта № 496332017/54 от 01.02.2017/БЧ.

References:

1. Ivanovsky V.I. Carbon black. Processes and devices. Omsk: JSC «Tekhuglerod» Publ., 2004. 228 p. (in Russ.)
2. Zhang W., Dehghani-Sanij A.A., Blackburn R.S. Carbon based conductive polymer composites. *J. Mater. Sci.* 2007; 42:3408-3418. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1688-5>
3. Xiao A.Y., Tong Q.K., Savoca A.C., Van Oosten H. Conductive ink for through hole application. *IEEE Trans. Compon. Pack. Technol.* 2001; 24(3):445-449. DOI: 10.1109/6144.946492.
4. Lipatov Yu.S., Mamunya E.P., Gladysheva N.A., Lebedev E.V. Effect of soot distribution on the electrical conductivity of polymer blends. *Vysokomolekulyarnyye soyedineniya* (Polymer Science. Series A). 1983; 25(7):1483-1489. (in Russ.)
5. Heaney M. B. Resistance-expansion-temperature behavior of a disordered conductor-insulator composite. *Appl. Phys. Lett.* 1996; 69:2602-2604. doi: 10.1063/1.117713
6. Hindermann-Bischoff M., Ehrburger-Dolle F. Electrical conductivity of carbon black-polyethylene composites. Experimental evidence of the change of cluster connectivity in the PTC effect. *Carbon.* 2001; 39:375-382. doi: 10.1016/S0008-6223(00)00130-5
7. Markov V.A., Kandyrin L.B., Markov A.V., Gorodnitsky M.S. Effect of crystallization on electrical resistivity of composites filled with carbon black. *Konstrukcii iz kompozitsionnykh materialov* (Composite Materials Constructions). 2013; 3(131):35-40. (in Russ.)
8. Tang H., Chen X., Tang A., Luo Y. Studies on the electrical conductivity of carbon black filled polymers. *J. Appl. Polym. Sci.* 1996; 59:383-387.
9. Dafu W., Tiejun Z., Yi X.-S. Resistivity-volume expansion characteristics of carbon black-loaded polyethylene. *J. Appl. Polym. Sci.* 2000; 77:53-58.
10. Markov V.A., Kandyrin L.B., Markov A.V. The influence of technological additives on the electrical characteristics of PE composites with technical carbon. *Vestnik MITHT.* 2013; 8(6):103-107. (in Russ.)
11. Beaucage G., Rane S., Schaefer D. W., Long G., Fischer D. Morphology of polyethylene-carbon black composites. *J. Polym. Sci. Ser. B.* 1999; 37:1105-1119.
12. Azulay D., Eylon M., Eshkenazi O., Toker D., Balberg M., Shimoni N., Millo O., Balberg I. Electrical-thermal switching in carbon-black-polymer composites as a local

композиций на основе полиэтилена и технического углерода // Конструкции из композиционных материалов. 2013. № 4(132). С. 40–44.

14. Марков В.А., Марков А.В., Полдусов М.А., Абысов Е.Ю. Влияние способа приготовления электропроводящих композиций на основе ПЭ, ПП и технического углерода на их свойства при повышенных температурах // Пластические массы. 2015. № 1-2. С. 13–17.

15. Markov V.A., Markov A.V., Poldushov M.A., Abysov E.Y. The influence of the method used to prepare electrically conductive composites based on polyethylene, polypropylene, and carbon black on their properties at elevated temperatures // Int. Polym. Sci. & Techn. 2016. V. 43. № 3. P. T13–T18.

16. Марков А.В., Кулезнев В.Н., Иванов В.В., Персиц В.Г., Марков В.А., Криволапова О.В. Теплостойкие пленки из силанольно сшитого полиэтилена // Пластические массы. 2010. № 9. С. 18–22.

17. Марков В.А., Кандырин Л.Б., Марков А.В., Сорокина Е.А. Влияние силанольного сшивания на электрические характеристики и теплостойкость ПЭ композиций с техническим углеродом // Пластические массы. 2013. № 10. С. 21–24.

18. Саввинова М.Е., Коваленко Н.А. Электропроводящие композиции на основе полимеров с дисперсным наполнителем // Механика композиционных материалов и конструкций. 2011. Т. 17. № 4. Р. 577–583.

19. Зимин Ю.Б., Смышляев К.В., Власов С.В., Сурженко В.В., Марков Я.Г., Астрина В.И., Марков А.В. Свойства и способы получения шероховатых полимерных пленок // Пластические массы. 1977. № 4. С. 60–66.

20. Марков А.В., Кулезнев В.Н. Формирование фазовой структуры и ее влияние на свойства ориентированных пленок из смесей полипропилена и полиэтилена // Высокомолек. соед. Сер. А. 2008. Т. 50. № 4. С. 651–658.

21. Markov V.A., Markov A.V., Tahseen A.Saki. Effect of relaxation processes during deformation on electrical resistivity of polyethylene composites filled with carbon black // J. Polym. Res. 2016. V. 23. № 9. P. 1–5.

22. Марков А.В., Симонов-Емельянов И.Д., Прокопов Н.И., Ганиев Э.Ш., Марков В.А. Исследование технологических свойств жестких ПВХ-композиций с различными наполнителями // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 4. С. 100–105.

23. Гуль В.Е., Соколова В.П., Вайсер Л.В., Арипов Э.А., Бондаренко С.З., Берлянд А.М. Исследование механизма электропроводности токопроводящей пластмассы с бинарным наполнителем // Высокомолек. соед. Сер. В. 1970. Т. 12. № 6. С. 439–442.

24. Климович А.Ф., Гуринович Л.М. Электропроводящие полимерные композиты // Пластические массы. 1975. № 7. С. 53–55.

25. Чмутин И.А., Летыгин С.В., Шевченко В.Г., Пономаренко, А.Т. Электропроводящие композиты: структура, контактные явления // Высокомолек. соед. Сер. А. 1994. Т. 36. № 4. С. 699–713.

26. Ponomarenko A.T., Shevchenko V.G., Letyagin S.V., Klason C. Anisotropy of conductivity in carbon fiber-reinforced plastics with continuous fibers // Proc. SPIE 2443. Smart Structures and Materials. San Diego, California, 27 Feb. 3 March 1995. P. 831–840. DOI: 10.1117/12.208323.

27. Motavkin A.V., Pokrovskii E.M. Cluster formation in the structure of polymeric composites // Polym. Sci. Ser. A. 1997. V. 39. № 12. С. 1338–1349.

28. Коваленко Н.А., Черский И.Н. Исследование фи-

effect. *Phys. Rev. Lett.* 2003; 90(236601):1-4. Doi:10.1103/PhysRevLett.90.236601

13. Markov V.A., Kandyrin L.B., Markov A.V. Effect of strain on electrical resistivity of carbon black filled of polyethylene composites. *Konstrukcii iz kompozicionnyh materialov* (Composite Materials Constructions). 2013; 4(132):40-44. (in Russ.)

14. Markov V.A., Markov A.V., Poldushov M.A., Abysov E.Yu. The influence of the method of preparation of electrically conductive composites based on PE, PP and carbon black on their properties at elevated temperatures. *Plasticheskie massy* (Plastics). 2015; 1-2:13-17. (in Russ.)

15. Markov V.A., Markov A.V., Poldushov M.A., Abysov E.Y. The influence of the method used to prepare electrically conductive composites based on polyethylene, polypropylene, and carbon black on their properties at elevated temperatures. *Int. Polym. Sci. & Techn.* 2016; 43(3):T13-T18.

16. Markov A.V., Kuleznev V.N., Ivanov V.V., Persits V.G., Markov V.A., Krivolapova O.V. Heat-resistant films of silanol cross-linked polyethylene. *Plasticheskie massy* (Plastics). 2010; 9:18-22. (in Russ.)

17. Markov V.A., Kandyrin L.B., Markov A.V., Sorokina E.A. Effect of silane-crosslinking on electrical properties and heat-resistance of carbon black filled polyethylene composites. *Plasticheskie massy* (Plastics). 2013; 10:21-24. (in Russ.)

18. Savvinova M.E., Kovalenko N.A. Electrosponding compositions on the basis of polymers with the disperse filler. *Konstrukcii iz kompozicionnyh materialov* (Composite Materials Constructions). 2011; 17(4):577-583. (in Russ.)

19. Zimin Yu.B., Smyshlyaev K.V., Vlasov S.V., Surzhenko V.V., Marko Ya.G., Astrina V.I., Markov A.V. Properties and methods for obtaining rough polymer films. *Plasticheskie massy* (Plastics). 1977; 4:60-66. (in Russ.)

20. Markov A.V., Kuleznev V.N. Formation of the phase structure and its influence on the properties of oriented polypropylene- polyethylene blend films. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya* (Polymer Science. Series A). 2008; 50(4):422-428.

21. Markov V.A., Markov A.V., Tahseen A.Saki. Effect of relaxation processes during deformation on electrical resistivity of polyethylene composites filled with carbon black. *J. Polym. Res.* 2016; 23(9):1-5.

22. Markov A.V., Simonov-Emelyanov I.D., Prokopov N.I., Ganiev E.Sh., Markov V.A. Study of the technological properties of rigid PVC compositions with various fillers. *Vestnik MITHT.* 2012; 7(4):100-105. (in Russ.)

23. Gul V.E., Sokolova V.P., Weiser L.V., Aripov E.A., Bondarenko S.Z., Berlyand A.M. The study of the mechanism of electrical conductivity of conductive plastics with binary filler. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya* (Polymer Science. Series B). 1970; 12(6):439-442. (in Russ.)

24. Klimovich A.F., Gurinovich L.M. Electrically conductive polymer composites. *Plasticheskiye massy* (Plastics). 1975; 7:53-55. (in Russ.)

25. Chmutin I.A., Letyagin S.V., Shevchenko V.G., Ponomarenko, A.T. Electroconducting polymer composites: structure, contact phenomena and anisotropy. *Vysokomolekulyarnye soyedineniya* (Polymer Science. Series A). 1994; 36(4):699-713. (in Russ.)

26. Ponomarenko A.T., Shevchenko V.G., Letyagin S.V., Klason C. Anisotropy of conductivity in carbon fiber-

зико-механических свойств композиций на основе поли-тетрафторэтилена с углеродными наполнителями. // Механика композиционных материалов и конструкций. 1991. № 1. С. 19–24.

29. Поморцев Р.В. Электропроводность перколяционной системы в условиях нормального скин-эффекта // Физика металлов и металловедение. 1997. Т. 82. № 7. С. 159–161.

reinforced plastics with continuous fibers. Proceed. SPIE 2443. Smart Structures and Materials. San Diego, California, 27 Feb. 3 March 1995. P. 831-840. DOI: 10.1117/12.208323.

27. Motavkin A.V., Pokrovskii E.M. Cluster formation in the structure of polymeric composites. *Polym. Sci. Ser. A*. 1997; 39(12):1338-1349.

28. Kovalenko N.A., Chersky I.N. The study of physico-mechanical properties of compositions based on polytetrafluoroethylene with carbon fillers. *Mekhanika kompozitsionnykh materialov i konstruktii* (Mechanics of Composite Materials and Structures). 1991; 1:19-24. (in Russ.)

29. Pomortsev P.B. Electrical conductivity of a percolation system under conditions of a normal skin effect. *Fizika metallov i metallovedeniye* (Physics of Metals and Metallography). 1997; 82(7):159-161. (in Russ.)

Об авторах:

Марков Анатолий Викторович, доктор технических наук, профессор кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Чижов Андрей Сергеевич, студент кафедры химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов Института тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

About the authors:

Anatoly V. Markov, D.Sc. (Engineering), Professor of the Chair of Chemistry and Technology of Plastic Processing and Polymer Composites, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Andrey S. Chizhov, Student of the Chair of Chemistry and Technology of Plastic Processing and Polymer Composites, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Для цитирования: Марков А.В., Чижов А.С. Электропроводящие саморегулирующиеся материалы на основе полиэтиленовых композиций с СВМПЭ и техническим углеродом // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 2. С. 60–69. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-60-69

For citation: Markov A.V., Chizhov A.S. Self-regulating electrically conductive materials based on polyethylene compositions with UHMWPE and carbon black. *Tonkie Khim. Tekhnol. = Fine Chemical Technologies*. 2019; 14(2):60-69. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-60-69

Комплекс лантана с неридроновой кислотой: синтез и свойства

А.В. Галанцев^{1,2,@}, Д.В. Дробот¹, П.В. Дороватовский³, В.Н. Хрусталеv^{3,4}

¹МИРЭА – Российский технологический университет, Москва 119571, Россия

²ООО «Скайбиохим», Московская обл., г. Королёв 141090, Россия

³Национальный исследовательский центр «Курчатовский институт», Москва 123182, Россия

⁴Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва 117198, Россия

@Автор для переписки, e-mail: galantsev88@gmail.com

В настоящее время различные аминокислоты широко применяются при лечении многих костных заболеваний. Одним из наиболее известных комплексных соединений неридроновой кислоты (6-амино-1-гидроксигексильден-1,1-бисфосфоновая кислота) является неридронат натрия – бисфосфонат, который используется для лечения остеогенеза и болезни Педжета. Однако нет данных о соединениях неридроновой кислоты с редкоземельными элементами. В ходе работы получен ранее не описанный комплекс лантана с 6-амино-1-гидроксигексильден-1,1-бисфосфоновой кислотой (**I**). Он охарактеризован различными физико-химическими методами (химический анализ, ИК-спектроскопия, твердофазная ³¹P ЯМР-спектроскопия, оптическая микроскопия, РСА, ДТА). По данным проведенных исследований комплекс **I** имеет состав $\{La[(H_2N-(CH_2)_5-C(OH)(PO_2(OH))_2(H_2O)_2)[OH]\cdot H_2O\}$ и представляет координационный 1D-полимер за счет двух мостиковых фосфоновых групп с атомами лантана, находящимися в тетрагонально-антипризматическом окружении. В кристалле полимерные цепочки образуют 3D-каркасную пористую структуру посредством сильных водородных связей O–H...O и N–H...O с бесконечными каналами, доступными для включения разнообразных неорганических анионов или малых органических молекул. Изучение под микроскопом показало, что образец представляет собой игольчатые кристаллы (тонкие стержни) различной длины. Методом лазерной дифракции получено распределение частиц по размеру и определен средний размер частиц – 50 мкм в длину и 2.5 мкм в толщину.

Ключевые слова: бисфосфонат, неридроновая кислота, неридронат лантана, рентгеноструктурные данные, размер частиц.

Lanthanum Complex with Neridronic Acid: Synthesis and Properties

Alexander V. Galantsev^{1,2,@}, Dmitry V. Drobot¹, Pavel V. Dorovatovsky³, Viktor N. Khrustalev^{3,4}

¹MIREA – Russian Technological University, Moscow 119571, Russia

²LLC "Skybiochem", Moscow region, Korolev 141090, Russia

³National Research Center "Kurchatov Institute", Moscow 123182, Russia

⁴Peoples' Friendship University of Russia (RUDN), Moscow 117198, Russia

@Corresponding author e-mail: galantsev88@gmail.com

Currently, various amino bisphosphonates are widely used in the treatment of many bone diseases. One of the most well-known complex compounds of neridronic acid (6-amino-1-hydroxyhexylidene-1,1-bisphosphonic acid) is sodium neridronate – a bisphosphonate, which is used to treat osteogenesis and Paget's disease. However, there is no data on compounds of neridronic acid with rare earth elements. A new complex of lanthanum with 6-amino-1-hydroxyhexylidene-1,1-bisphosphonic acid (**I**) was obtained and characterized by various physicochemical methods (chemical analysis, IR spectroscopy, solid-phase ^{31}P NMR spectroscopy, optical microscopy, PCA, DTA). According to the research data the complex **I** has the composition $\{\text{La}[(\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_2(\text{OH}))_2(\text{H}_2\text{O})_2)[\text{OH}]\cdot\text{H}_2\text{O}\}$ and represents the coordination 1D-polymer due to two bridged phosphonic groups with lanthanum atoms in a tetragonal-antiprismatic environment. In a crystal, polymer chains form a 3D-frame porous structure by means of strong hydrogen bonds $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ and $\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$ with endless channels, available to include a variety of inorganic anions or small organic molecules. A study under the microscope showed that the sample is needle crystals (thin rods) of different lengths. The particle size distribution was obtained by laser diffraction, and the average particle size was determined: 50 μm in length and 2.5 μm in thickness.

Keywords: bisphosphonate, neridronic acid, lanthanum neridronate, X-ray data, particle size.

В настоящее время аминокислотобисфосфонатные комплексы активно используются в качестве противоопухолевых препаратов, которые заменили широко известный цисплатин [1–3]. Еще в начале 1990-х годов Б.К. Кепплер и его сотр. начали внедрять в платиновые комплексы группы фосфоновых кислот [4, 5]. В последнее время большое количество работ посвящено синтезу новых аминокислотобисфосфонатов и их применению для лечения остеопороза [6–8]. Сочетание функциональности бисфосфоновой группы с платиной или натрием может способствовать накоплению конкретного противоопухолевого препарата в кости с последующим значительным улучшением биологического действия и снижением системной токсичности. Известны также данные по синтезу бисфосфонатов РЗЭ различной структуры и их магнитным свойствам [9]. Однако в литературе практически отсутствуют сведения о соединениях лантанидов с аминокислотобисфосфоновыми кислотами, в частности, неридроновой кислотой.

Целью работы является синтез, установление состава, структуры и характеристика комплекса лантана с неридроновой кислотой.

Экспериментальная часть

Исходными веществами служили лантана тринитрат гексагидрат (Acros Organics, 99.99%) и 6-амино-1-гидроксигексилиден-1,1-бисфосфоновая (неридроновая) кислота $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(\text{OH})(\text{P}(\text{O})(\text{OH}))_2$.

Синтез исходной аминокислотобисфосфоновой кислоты [10]. Смесь 6-аминогексановой кислоты (102 г), фосфористой кислоты (64 г) и метансульфоновой кислоты (375 мл) нагревали до 65 °С с постепенным добавлением PCl_3 (140 мл) в течение 20 мин. Смесь выдерживали 48 ч при указанной температуре и затем охлаждали до 0 °С при интенсивном перемешивании. Твердый продукт отфильтровывали с выходом

210 г (83%) в виде белого кристаллического порошка. ^1H ЯМР-спектр (500 МГц, δ , м. д., D_2O): 2.52 (t, 2H, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Гц), 1.81 (m, 2H), 1.49 (m, 2H), 1.36 (m, 2H), 1.29–1.18 (m, 14H); ^{31}P ЯМР-спектр: 202 МГц, δ , м. д., D_2O): 24.9. Найдено, %: С, 25.2; Н, 7.42; N, 5.40; Р, 20.7. Вычислено, %: С, 26.00; Н, 6.18; N, 5.05; Р, 22.35. Полученная кислота не растворима в ацетоне, хлороформе, ограниченно растворима в воде, этаноле и гексане, хорошо растворима в сильно кислых и сильно щелочных растворах.

Синтез комплексного соединения лантана (комплекс I). Навеску неридроновой кислоты 0.277 г (1 ммоль), смешивали с 0.33 г (1 ммоль) нитрата лантана(III), разбавляли водой и кипятили с обратным холодильником в течение 24 ч. В результате получали белый порошок, который промывали водой, отфильтровывали и высушивали. Выход: 0.55 г (68%). Найдено, %: С, 19.6; Н, 4.90; N, 3.84; Р, 17.2. Вычислено для $\{\text{La}[(\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(\text{OH})(\text{PO}_2(\text{OH}))_2(\text{H}_2\text{O})_2)[\text{OH}]\cdot\text{H}_2\text{O}\}$, %: С, 19.04; Н, 5.15; N, 3.70; Р, 16.41. Комплекс **I** растворим в сильно кислых и сильно щелочных растворах, не растворим в воде, ацетоне и хлороформе.

Соединение **I** охарактеризовывали методами ЯМР (ЯМР-спектрометр Bruker AMX400), РФА (Bruker AXS-D8 Advance Powder Diffractometer с $\text{CuK}\alpha$ -излучением), ИК-спектроскопии (Perkin Elmer Lambda 1050), термогравиметрии (дериватограф Q-1500 D) и PCA.

Отнесения полос в ИК-спектре поглощения комплекса даны в табл. 1. Показано, что он стабилен до 150 °С, после чего начинается его последовательное разложение, сопровождающееся удалением воды (150 °С), сгоранием органической части комплекса (370–400 °С) и кристаллизацией оксида лантана (640–670 °С).

Размеры и форму частиц полученного соединения определяли в лаборатории исследования

дисперсных систем кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов ИТХТ им. М.В. Ломоносова РТУ МИРЭА. В работе были задействованы два метода – оптическая микроскопия и лазерная дифракция и два прибора – простейший биологический микроскоп Olympus CX-31 и лазерный анализатор размеров частиц LS 13320 фирмы

Beckman-Coulter (США). Образец помещали на предметное стекло, добавляли спирт и делали снимки при 400-кратном увеличении. Для рассмотрения отдельных кристаллов и исследования распределения размера частиц образец помещали в спирт, опускали в ультразвуковую ванну на 5 мин, затем переносили на предметное стекло и также делали снимки (рис. 1).

Таблица 1. Положение полос в ИК-спектре комплекса I (см^{-1}) и их отнесения

Частота, см^{-1}	Отнесение
3436	$\nu(\text{NH}_2)$
3215	$\nu(\text{OH})$
2940	$\nu_{\text{as}}(\text{C-H})$
2849	$\nu_{\text{s}}(\text{C-H})$
2094	$\nu(\text{POH})$
1644	$\delta(\text{NH}_2)$
1509	$\nu_{\text{деф.пл.}}(\text{O-H})$
1422	$\nu(\text{C-N})$
1187	$\nu(\text{C-O})$
1151	$\nu(\text{P=O})$
1096	$\nu(\text{P-O})$
1067	$\nu(\text{C-C})$
693	$\nu(\text{C-P})$

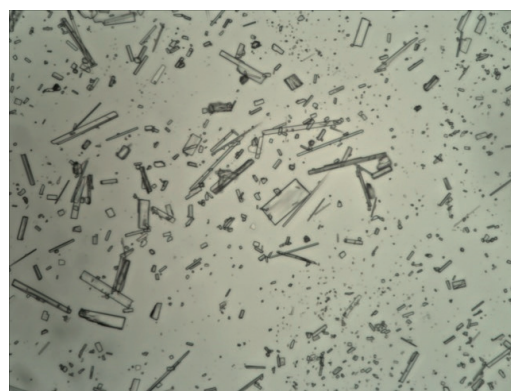
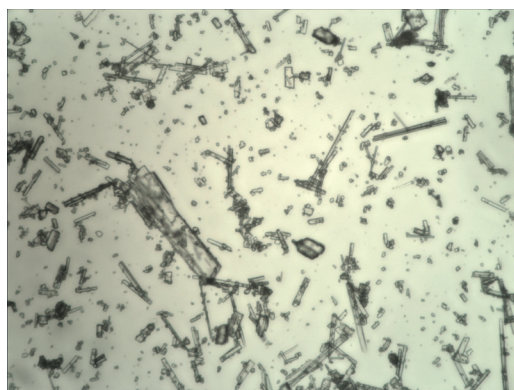


Рис. 1. Структура комплекса неридроната лантана, увеличение в 400 раз, без ультразвука (слева) и с ультразвуком (справа).

Поскольку образцы представляют собой игольчатые кристаллы, то для определения их размера не подходит стандартный метод определения размера сферических частиц. Для распределения по размерам частиц игольчатой или столбчатой формы с большим отношением длины к толщине можно выделить следующие характерные особенности:

- ширина распределения занимает диапазон от минимального значения толщины частицы до максимального значения длины частицы (с учетом чувствительности метода);
- мультимодальность, выраженная неявным образом (отсутствуют обособленные пики);

- резкий спад значений интенсивности по краям диапазона для монодисперсных систем (см. распределение частиц углеродных нитей, являющихся модельным образцом, по размерам);

- линия накопления монодисперсной системы имеет перегибы в области явно выраженных пиков.

Выборочные измерения размеров на изображении позволили определить отношение длины частицы к ее толщине (форм-фактор), которое находится в пределах 17–20.

Методом лазерной дифракции получено распределение частиц по размерам и установлена преобладающая форма частиц бисфосфоната лантана – тонкие стержни. Сравнение распределения разме-

ра частиц комплекса с модельным образцом (углеродные нити) показало, что в образце преобладают частицы длиной 20–40 мкм и толщиной 2–3 мкм, а

также присутствует «хвост» от более мелких частиц длиной 10–20 мкм и толщиной 1 мкм. Результаты представлены на рис. 2.

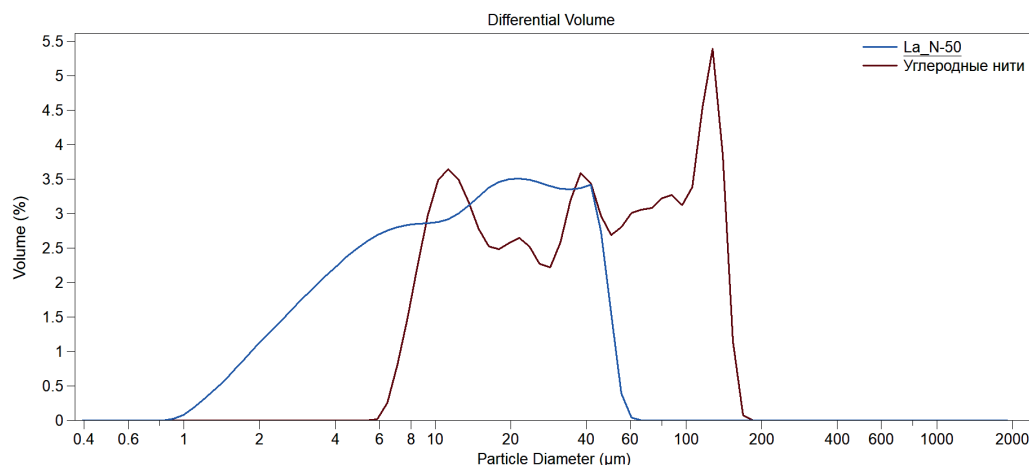


Рис. 2. Распределение частиц неридроната лантана и модельного образца по размерам.

Параметры элементарной ячейки и интенсивности отражений измеряли на синхротронной станции «БЕЛОК» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», используя двухкоординатный детектор Rayonix SX165 CCD (ф-сканирование с шагом 1.0°). Обработку экспериментальных данных проводили с помощью программы iMOSFLM, входящей в комплекс программ CCP4 [11]. Учет поглощения рентгеновского излучения для полученных данных проводили по программе Scala [12]. Основные кристаллоструктурные данные и параметры уточнения представлены в табл. 2.

Структуру определяли прямыми методами и уточняли полноматричным методом наименьших квадратов по F^2 в анизотропном приближении для неводородных атомов. Атомы водорода OH-анио-

на, $-\text{NH}_3^+$ -групп и молекул воды выявлены объективно в разностных Фурье-синтезах и включены в уточнение в модели «наездника» с фиксированными изотропными параметрами смещения ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.5U_{\text{эkv}}(\text{O}, \text{N})$). Положения остальных атомов водорода рассчитывали геометрически и включали в уточнение с фиксированными позиционными параметрами (модель «наездника») и изотропными параметрами смещения ($U_{\text{изо}}(\text{H}) = 1.2U_{\text{eq}}(\text{C})$). Все расчеты проводили с использованием комплекса программ SHELXTL [13]. Таблицы координат атомов, длин связей, валентных и торсионных углов и анизотропных температурных параметров для соединения I депонированы в Кембриджском банке структурных данных (The Cambridge Crystallographic Data Centre, www.ccdc.cam.ac.uk), номер депонирования – CCDC 1837533.

Таблица 2. Кристаллографические данные комплекса I

Параметры	Значение	Параметры	Значение
	Комплекс I		Комплекс I
Пр. гр.	$P\bar{1}$	$\rho(\text{выч.}), \text{г/см}^3$	1.831
Сингония	Моноклинная	$\mu, \text{мм}^{-1}$	4.239
Форма кристалла	Игольчатые	θ область, град.	3.680-38.485
$a, \text{\AA}$	15.661(3)	Область h, k, l	$-20 \leq h \leq 20,$
$b, \text{\AA}$	5.1853(10)		$-6 \leq k \leq 6,$
$c, \text{\AA}$	17.641(4)		$-21 \leq l \leq 20$
$\alpha, \text{град.}$	90	Собрано отражений	20142
$\beta, \text{град.}$	105.20(3)	Число независимых отражений (R_{int})	2943 [$R_{\text{int}} = 0.080$]
$\gamma, \text{град.}$	90	Отражений с $I > 2\sigma(I)$	2943
Размер кристалла, мм ³	0.12×0.03×0.01	Число независимых параметров	169
$V, \text{\AA}^3$	1382.4(5)	GOOF	1.031
		$R_1, wR_2, I > 2\sigma(I)$	$R_1 = 0.051, wR_2 = 0.118$
		$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}, \text{e/\AA}^3$	1.934, -2.494

Результаты и их обсуждение

Строение комплекса **I** изучено методом РСА. Установлено, что состав комплекса описывается химической формулой $\{La[(H_3N-(CH_2)_5-C(OH)(PO_2(OH))_2)(H_2O)_2]\}[OH] \cdot H_2O$, а сам комплекс представляет собой координационный 1D-полимер за счет двух мостиковых фосфоновых групп. Элементарное структурное звено полимерного комплекса **I** вместе с избранными геометри-

ческими параметрами показано на рис. 3, часть полимерной цепи комплекса **I** – на рис. 4. Атомы лантана в полимере **I** находятся в тетрагонально-антипризматическом координационном окружении. Органические бисфосфоновые лиганды являются бидентатными и образуют шестичленные хелатные металлоциклы. Гексиламмониевые «хвосты» принимают энергетически предпочтительную линейную конформацию.

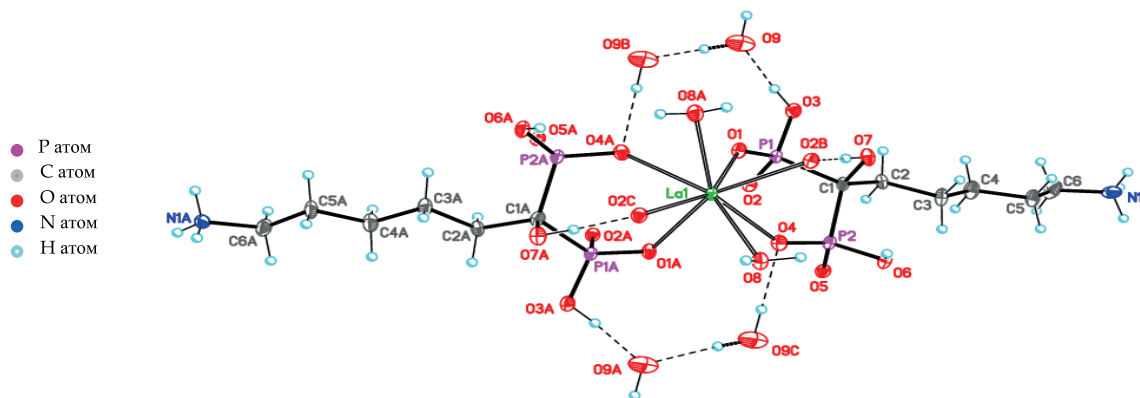


Рис. 3. Элементарное звено полимерного комплекса **I**. Длины связей и валентные углы: La1—O1 2.466(3) Å, La1—O4 2.485(3) Å, La1—O2 2.510(3) Å, P1—O1 1.528(3) Å, P1—O2 1.529(3) Å, P2—O4 1.518(3) Å, O1—La1—O4 73.01(9)°, O1—La1—O2 152.85(9)°, O4—La1—O2 76.57(9)°, P1—O1—La1 139.2(2)°, P2—O4—La1 145.6(2)°.

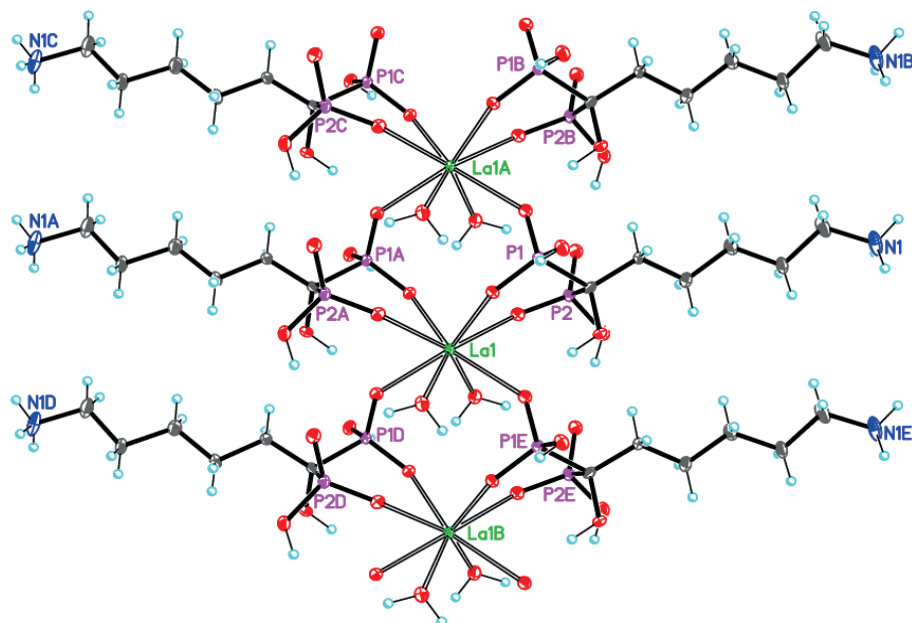


Рис. 4. Строение координационного полимера **I**.

В кристалле полимерные цепочки комплекса **I** образуют 3D-каркасную пористую структуру посредством сильных водородных связей O—H...O и N—H...O (табл. 3). При этом в кристаллической структуре образуются бесконечные пустотные каналы, доступные для включения разнообразных неорганических анионов или малых органических молекул (рис. 5).

ИК-спектр полученного образца содержит характерные полосы поглощения, указывающие на образование комплекса (см. табл. 1).

^{31}P ЯМР-спектр полученного соединения представлен на рис. 6. Он содержит два основных сигнала при 20.525 и 16.248 ppm, соответствующие двум атомам фосфора с различной координацией вследствие депротонирования одной из фосфоновых групп.

Следует отметить, что при образовании комплекса происходит депротонирование фосфоновой группы, и атом лантана замещает атом водорода фосфоновой группы.

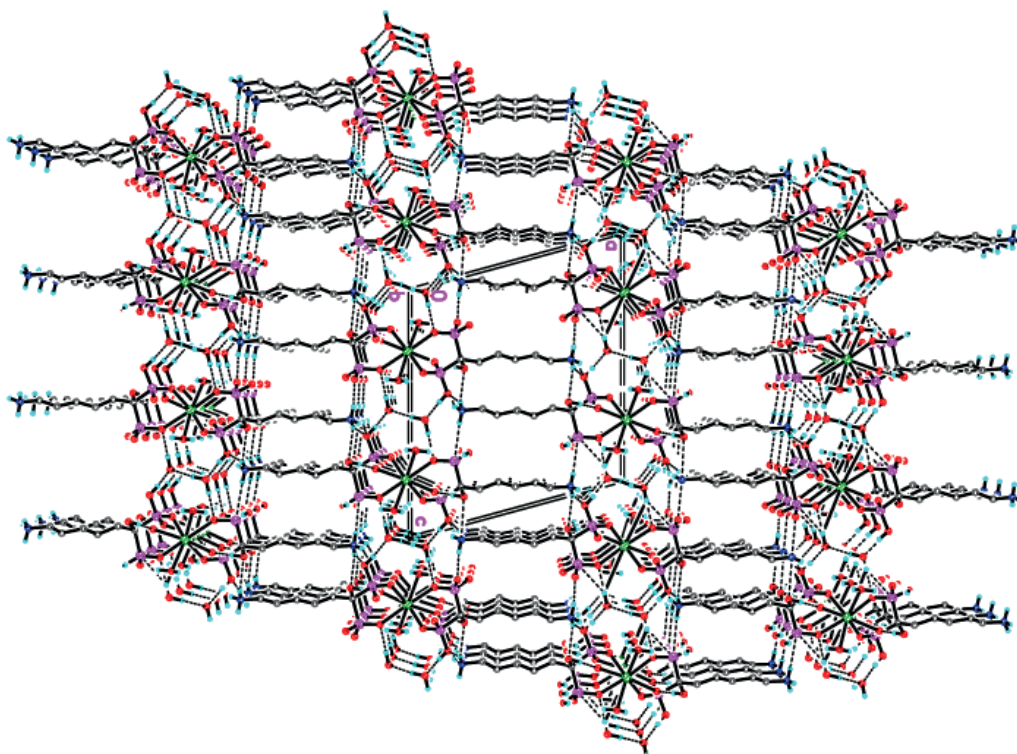


Рис. 5. Проекция кристаллической структуры неридроната лантана вдоль кристаллографической оси *b*.

Таблица 3. Водородные связи в неридронате лантана

D—H...A	d(D—H)	d(H...A)	d(D...A)	∠(DHA)
O3—H3...O9	0.90	1.71	2.611(5)	175.1
O6—H6...O5 ^a	0.90	2.01	2.899(4)	167.2
O7—H7...O2 ^a	0.90	1.78	2.673(4)	170.9
O8—H8A...O5 ^a	0.90	2.05	2.951(4)	174.6
O8—H8B...O1 ^b	0.90	2.02	2.871(4)	158.5
O9—H9A...O4 ^c	0.90	1.97	2.872(5)	179.8
O9—H9B...O9 ^d	0.90	1.81	2.650(8)	153.8
N1—H1A...O3 ^e	0.90	2.07	2.896(5)	153.0
N1—H1B...O3 ^f	0.90	2.26	3.113(5)	157.4
N1—H1C...O5 ^g	0.90	1.92	2.782(6)	160.4

Операции симметрии для эквивалентных атомов:

^a *x*, *y*-1, *z*; ^b -*x*, *y*-1, -*z*+1/2; ^c *x*, -*y*+1, *z*+1/2; ^d -*x*, -*y*+1, -*z*+1; ^e -*x*+1, -*y*+2, -*z*+1; ^f -*x*+1, -*y*+1, -*z*+1; ^g -*x*+1, *y*, -*z*+1/2

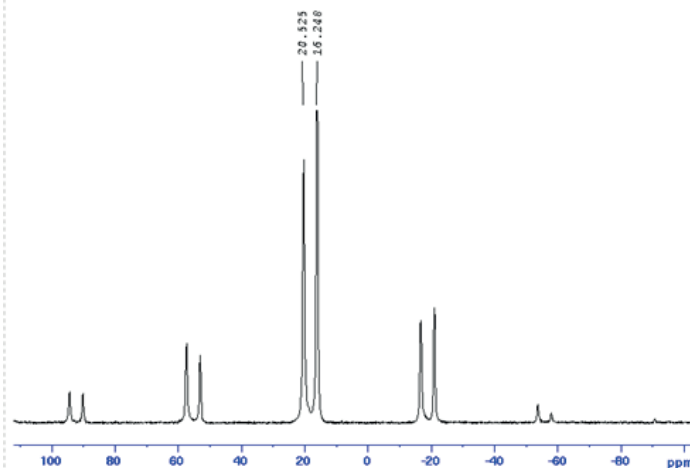


Рис. 6. ³¹P ЯМР-спектр комплекса лантана с неридроновой кислотой.

Заключение

Нами получен ранее не описанный комплекс лантана с неридроновой кислотой, состав которого может быть представлен формулой $\{La[(H_3N(CH_2)_5-C(OH)(PO_2(OH))_2)(H_2O)_2][OH] \cdot H_2O\}$. Комплекс охарактеризован набором физико-химических методов: элементный анализ, ^{31}P ЯМР-, ИК-спектроскопия, РСА, ДТА, оптическая микроскопия, определение размера частиц. Он задепони-

рован в Кембриджском банке структурных данных, номер депонирования – CCDC 1837533. Соединение имеет трехмерную пористую структуру с большим количеством пустот, что может в дальнейшем обусловить его применение. В настоящее время проводятся исследования по изучению возможности применения аминокислот для разделения редкоземельных элементов на базе действующего участка экстракционного разделения редкоземельных элементов ООО «ЛИТ».

Список литературы:

1. Loehrer P.J., Williams S.D., Einhorn L.H. Testicular cancer: the quest continues // *J. Natl. Cancer Inst.* 1988. V. 80. № 17. P. 1373–1382. <https://doi.org/10.1093/jnci/80.17.1373>.
2. Williams S.D., Birch R., Einhorn L.H., Irwin L., Greco F.A. Treatment of disseminated germ-cell tumors with cisplatin, bleomycin and either vinblastine or etoposide // *N. Engl. J. Med.* 1987. V. 316. P. 1435–1440. DOI: 10.1056/NEJM198706043162302.
3. Bosl G.J., Geller N.L., Bajorin D., Leitner S.P., Yagoda A., Golbey R.B., Scher H., Vogelzang N.J., Auman J., Carey R. A randomized trial of etoposide + cisplatin versus vinblastine + bleomycin + cisplatin + cyclophosphamide + dactinomycin in patients with good prognosis germ cell tumors // *J. Clin. Oncol.* 1988. V. 6. № 8. P. 1231–1238. DOI: 10.1200/JCO.1988.6.8.1231.
4. Klenner T., Wingen F., Keppler B.K., Krempien B. and Schmahl D. Anticancer-agent-linked phosphonates with antiosteolytic and antineoplastic properties: a promising perspective in the treatment of bone-related malignancies? // *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* 1990. V. 116. № 4. P. 341–350.
5. Galeano A., Berge M.R., Keppler B.K. Activity of two platinum-linked phosphonic acids against autochthonous rat colorectal cancer as well as in two human colon-cancer cell lines // *J. Cancer Chemother. Pharmacol.* 1992. V. 30. № 2. P. 131–138.
6. Ringe J.D., Fardellone P., Kruse H.P., Amling M., van der Geest S.A., Möller G. Value of a new fixed-combination pack of bisphosphonate, calcium and vitamin D in the therapy of osteoporosis // *Drugs & Aging.* 2009. V. 26. № 3. P. 241–253. doi: 10.2165/00002512-200926030-00005.
7. Simon J.A., Lewiecki E.M., Smith M.E. Patient preference for once-weekly alendronate 70 mg versus once-daily alendronate 10 mg: a multicenter randomized, open-label, crossover study // *Clin. Ther.* 2002. V. 24. № 11. P. 1871–1886. [https://doi.org/10.1016/S0149-2918\(02\)80085-6](https://doi.org/10.1016/S0149-2918(02)80085-6).
8. Ringe J.D., van der Geest S.A.P., Möller G. Importance of calcium co-medication in bisphosphonate therapy of osteoporosis: an approach to improving correct intake and drug adherence // *Drugs & Aging.* 2006. V. 23(7). P. 569–578. DOI: 10.2165/00002512-200623070-00003.
9. Amghouz Z., García J.R., García-Granda S., Clearfield A., Fernández J.R. Lanthanide phosphonates: Synthesis, thermal stability and magnetic characterization // *J. Alloys and Compounds.* 2012. V. 536. S499–S503.
10. Chmielewska E., Kafarski P. Synthetic procedures leading towards aminobisphosphonates // *Molecules.* 2016. 21(11). P. 1474. <https://doi.org/10.3390/molecules21111474>.
11. Battye G.G., Kontogiannis L., Johnson O., Powell H.R., Leslie A.G.W. iMOSFLM: a new graphical interface for diffraction-image processing with MOSFLM // *Acta*

References:

1. Loehrer P.J., Williams S.D., Einhorn L.H. Testicular cancer: the quest continues. *J. Natl. Cancer Inst.* 1988; 80(17):1373-1382. <https://doi.org/10.1093/jnci/80.17.1373>.
2. Williams S.D., Birch R., Einhorn L.H., Irwin L., Greco F.A. Treatment of disseminated germ-cell tumors with cisplatin, bleomycin and either vinblastine or etoposide. *N. Engl. J. Med.* 1987; 316:1435-1440. DOI: 10.1056/NEJM198706043162302.
3. Bosl G.J., Geller N.L., Bajorin D., Leitner S.P., Yagoda A., Golbey R.B., Scher H., Vogelzang N.J., Auman J., Carey R. A randomized trial of etoposide + cisplatin versus vinblastine + bleomycin + cisplatin + cyclophosphamide + dactinomycin in patients with good prognosis germ cell tumors. *J. Clin. Oncol.* 1988; 6(8):1231-1238. DOI: 10.1200/JCO.1988.6.8.1231.
4. Klenner T., Wingen F., Keppler B.K., Krempien B. and Schmahl D. Anticancer-agent-linked phosphonates with antiosteolytic and antineoplastic properties: a promising perspective in the treatment of bone-related malignancies? *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* 1990; 116(4):341-350.
5. Galeano A., Berge M.R. and Keppler B.K. Activity of two platinum-linked phosphonic acids against autochthonous rat colorectal cancer as well as in two human colon-cancer cell lines. *J. Cancer Chemother. Pharmacol.* 1992; 30(2):131-138.
6. Ringe J.D., Fardellone P., Kruse H.P., Amling M., van der Geest S.A., Möller G. value of a new fixed-combination pack of bisphosphonate, calcium and vitamin D in the therapy of osteoporosis. *Drugs & Aging.* 2009; 26(3):241-253. doi: 10.2165/00002512-200926030-00005.
7. Simon J.A., Lewiecki E.M., Smith M.E. Patient preference for once-weekly alendronate 70 mg versus once-daily alendronate 10 mg: a multicenter randomized, open-label, crossover study. *Clin. Ther.* 2002; 24(11):1871-1886. [https://doi.org/10.1016/S0149-2918\(02\)80085-6](https://doi.org/10.1016/S0149-2918(02)80085-6).
8. Ringe J.D., van der Geest S.A.P., Möller G. Importance of calcium co-medication in bisphosphonate therapy of osteoporosis: an approach to improving correct intake and drug adherence. *Drugs & Aging* 2006; 23(7):569-578. DOI: 10.2165/00002512-200623070-00003.
9. Amghouz Z., García J.R., García-Granda S., Clearfield A., Fernández J.R. Lanthanide phosphonates: Synthesis, thermal stability and magnetic characterization. *J. Alloys and Compounds.* 2012; 536:S499-S503.
10. Chmielewska E., Kafarski P. Synthetic procedures leading towards aminobisphosphonates. *Molecules.* 2016; 21(11):1474. <https://doi.org/10.3390/molecules21111474>.
11. Battye G.G., Kontogiannis L., Johnson O., Powell H.R., Leslie A.G.W. iMOSFLM: a new graphical interface for diffraction-image processing with MOSFLM.

Cryst. 2011. D67. P. 271–281. <https://doi.org/10.1107/S0907444910048675>.

12. Evans P. Scaling and assessment of data quality // Acta Cryst. 2006. D62. P. 72–82. <https://doi.org/10.1107/S0907444905036693>.

13. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL // Acta Cryst. 2015. C71. P. 3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.

Acta Cryst. 2011; D67:271–281. <https://doi.org/10.1107/S0907444910048675>.

12. Evans P. Scaling and assessment of data quality. Acta Cryst. 2006; D62:72–82. <https://doi.org/10.1107/S0907444905036693>.

13. Sheldrick G.M. Crystal structure refinement with SHELXL. Acta Cryst. 2015; C71:3–8. <https://doi.org/10.1107/S2053229614024218>.

Об авторах:

Галанцев Александр Владимирович, аспирант кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86); заместитель генерального директора ООО «Скайбиохим» (141090, Россия, Московская обл., г. Королёв, мкрн. Юбилейный, ул. Маяковского, 2).

Дробот Дмитрий Васильевич, доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова, Институт тонких химических технологий им. М.В. Ломоносова ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (119571, Россия, Москва, пр-т Вернадского, д. 86).

Дороватовский Павел Владимирович, заместитель начальника отдела синхротронных экспериментальных станций Курчатовского комплекса синхротронного излучения и нанотехнологий Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (123182, Россия, Москва, пл. Академика Курчатова, д. 1).

Хрусталеv Виктор Николаевич, доктор химических наук, заведующий кафедрой неорганической химии Российского университета дружбы народов (РУДН), Директор Объединенного института химических исследований РУДН (117198, Москва, ул. Миклухо-Маклая, д. 6).

About the authors:

Alexander V. Galantsev, Postgraduate Student, K.A. Bolshakov Chair of Chemistry and Technology of Rare and Scattered Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow, 119571, Russia); Deputy General Director of LLC “Skybiochem” (2, Mayakovsky St., microdistrict Yubileiny, Korolev, Moscow region, 141090, Russia).

Dmitry V. Drobot, D.Sc. (Chemistry), Professor, K.A. Bolshakov Chair of Chemistry and Technology of Rare and Dispersed Elements, Nanoscale and Composite Materials, M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies, MIREA – Russian Technological University (86, Vernadskogo pr., Moscow 119571, Russia).

Pavel V. Dorovatovsky, Deputy Head of the Department of Synchrotron Experimental Stations of the Kurchatov Complex of Synchrotron Radiation and Nanotechnologies, National Research Center «Kurchatov Institute» (1, Akademika Kurchatova sq., Moscow, 123182, Russia).

Viktor N. Khrustalev, D.Sc. (Chemistry), Head of the Chair of Inorganic Chemistry, Peoples' Friendship University of Russia (RUDN), Director of the Joint Institute of Chemical Research of RUDN (6, Miklukho-Maklaya st., Moscow, 117198, Russia).

Для цитирования: Галанцев А.В., Дробот Д.В., Дороватовский П.В., Хрусталеv В.Н. Комплекс лантана с неридроновой кислотой: синтез и свойства // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 2. С. 70–77. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-70-77

For citation: Galantsev A.V., Drobot D.V., Dorovatovsky P.V., Khrustalev V.N. Lanthanum complex with neridronic acid: Synthesis and properties. *Tonkie Khim. Tekhnol. = Fine Chemical Technologies*. 2019; 14(2):70–77. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-70-77

Определение ионов меди(II) методом спектроскопии диффузного отражения

И.И. Кузьмин^{1,@}, Т.Х. Чыонг², Я.И. Симакина¹, А.В. Михайлова¹,
Ю.И. Фабелинский¹

¹Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, 119991 Россия

²МИРЭА – Российский технологический университет (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова), Москва 119571, Россия

@Автор для переписки, e-mail: kuzmin.ilya.92@gmail.com

Разработана методика определения меди(II), основанная на взаимодействии ионов меди(II) с органическим реагентом пикрамин-ε, концентрировании образовавшегося комплекса на твердой матрице и регистрации спектров диффузного отражения с помощью портативного комбинированного светодиодного минифотометра. В качестве твердых матриц исследованы поли-ε-капроамидные мембраны. Установлено, что коэффициент диффузного отражения таких мембран в видимой области практически не зависит от длины волны, поэтому сигнал от мембраны не влияет на результаты анализа. Изучены условия сорбции комплекса меди(II) с прикрамином-ε. Показано, что поли-ε-капроамидные мембраны являются эффективными сорбентами, которые обеспечивают возможность концентрирования аналита на уровне, превышающем 10^5 . Исследованы зависимости кислотности среды, времени выдерживания комплекса в растворе, а также исходного объема раствора, пропускаемого через мембрану, на величину регистрируемого сигнала. Найдены оптимальные условия анализа. С использованием модельных растворов меди(II) построена градуировочная зависимость. Разработанная методика апробирована для определения ионов меди(II) в белом вине. Найдено, что в вине марки «Вагрус» (РФ) концентрация ионов меди(II) составляет 0.0016 мкг/см³. Анализ проведен с использованием метода добавок.

Keywords: определение меди(II), спектроскопия диффузного отражения, светодиодный минифотометр, мембранная фильтрация, пикрамин-ε, концентрирование элементов.

Determination of Copper(II) Ions by Diffuse Reflectance Spectroscopy Method

Ilya I. Kuzmin^{1,@}, Tkhi Kh. Chyong², Yana I. Simakina¹, Alla V. Mikhailova¹,
Yury I. Fabelinsky¹

¹V.I. Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow 119991, Russia

²MIREA – Russian Technological University (M.V. Lomonosov Institute of Fine Chemical Technologies), Moscow 119571, Russia

@Corresponding author e-mail: kuzmin.ilya.92@gmail.com

A method for copper(II) determination based on copper(II) ions interaction with the organic reagent picramine-ε, concentrating the formed complex on a solid-phase matrix and recording diffuse reflectance spectroscopy spectra by a portable combined LED miniphotometer was developed. Poly-ε-caproamide membranes were investigated as solid-phase matrixes. It was found that the diffuse reflectance coefficient of the studied membranes in the visible spectrum region does not depend on wavelength. So, the signal from membranes does not distort the results of the analysis. Factors controlling the process of sorption of the copper(II) complex with picramine-ε were studied. It was shown that the poly-ε-caproamide membranes are effective sorbents which provide the possibility of concentrating the analyte at a level higher than 10^5 . The dependences of analytical signal on the acidity of the solution, the time of keeping the complex in the solution and the initial volume of the solution passed through the membrane were studied. Based on the obtained data, the optimal conditions of the analysis were found. Calibration dependence of the analytical signal on the concentration of copper(II) in model solutions was estimated. The method was tested for the determination of copper(II) ions in white wine. The method of additives was used for the analysis. It was found that the concentration of copper(II) ions in "Vagrus" wine is 0.0016 mkg/ml.

Ключевые слова: *determination of copper(II), diffuse reflectance spectroscopy, light-emitting diode miniphotometer, membrane filtration, picramine-ε, concentrating of elements.*

Введение

Медь относится к числу жизненно важных элементов, участвующих в ключевых для живого организма биологических процессах, таких, как рост и поддержка тканей, костей, мышц и сухожилий, усвоение белков и углеводов, ионы меди являются кофакторами ряда ферментов. Однако биологическая функция ионов меди неоднозначна [1, 2]. В оптимальных дозах они оказывают положительное влияние на обмен веществ в организме, на предупреждение и течение различных заболеваний животных и человека, на повышение продуктивности роста растений. Избыток же растворимых соединений меди вреден для здоровья. При длительном воздействии высоких доз ионов меди наступает интоксикация, что может привести к возникновению специфических заболеваний. В организм человека и животных медь попадает, главным образом, с твердыми и жидкими – на основе питьевой воды – продуктами питания [3]. Суточная потребность взрослого человека в меди 2.0–2.5 мг, то есть 35–40 мкг/кг массы тела. Однако при наличии в пище физиологических антагонистов меди, в частности, молибдена и цинка, суточное потребление меди может составлять не более 0.5 мкг/кг массы тела [4]. Токсичность меди, прежде всего, зависит от формы ее нахождения. Наиболее токсичными считаются свободные ионы меди(II), которые в составе сульфата меди и других растворимых соединений широко используются в сельском хозяйстве в качестве микроудобрений и инсектицидов. Они накапливаются в плодах и растениях, с которыми и попадают в организм человека. Максимально допустимый уровень меди(II) во фруктах и ягодах составляет 5 мг/кг [2]. В последние годы отмечается увеличение содержания меди в окружающей среде, обусловленное, в частности, выбросами металлургической и текстильной промышленности, а также применением медьсодер-

жащих препаратов в сельском хозяйстве при выращивании и фитосанитарной обработке плодовых культур, в том числе винограда [5–9].

В связи с этим контроль содержания ионов меди в пищевых продуктах является важной и актуальной задачей. Существует широкий круг методов элементного анализа для определения тяжелых металлов в твердых и жидких биологических объектах. Наиболее распространенным и эффективным из них является спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой – атомно-эмиссионная спектрометрия (АЭС-ИСП) или масс-спектрометрия (МС-ИСП) [10]. Данный метод характеризуется низкими пределами обнаружения, возможностью одновременного определения большого числа элементов и полной автоматизацией. Однако ИСП-спектрометры являются лабораторными стационарными приборами, которые имеют высокую стоимость, дороги в эксплуатации и требуют высокой квалификации оператора.

Другим методом анализа тяжелых металлов является спектрофотометрия [10]. Здесь используют органические реагенты (ОР), образующие с определяемым элементом окрашенные комплексные соединения, оптический спектр которых регистрируется спектрофотометром. Метод спектрофотометрии отличается низкой стоимостью, удобством эксплуатации и простотой приборной конструкции. Важным его преимуществом по сравнению с ИСП-спектрометрией является возможность инструментальной реализации метода в виде компактных переносных приборов для проведения анализов во внелабораторных условиях.

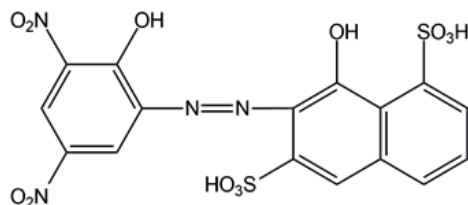
Один из вариантов спектрофотометрии – спектроскопия диффузного отражения (СДО), основанная на регистрации сигнала светового потока, отраженного от поверхности твердой матрицы с нанесенным на нее определяемым веществом. Как показано нами ранее [11], такой прибор может быть построен на

основе светодиодной техники. Минифотометр позволяет проводить измерения оптических спектров с аналитическими параметрами на уровне серийных приборов. Разработка простых, экспрессных и эффективных методик определения ионов металлов с использованием минифотометра является актуальной задачей.

Цель работы – разработка методики определения ионов меди(II) на уровне не выше 0.1 мкг/см³. Для определения ионов меди(II) методом СДО могут быть использованы различные твердые матрицы [12–17]. В настоящей работе изучены полимерные мембраны, преимуществом которых является возможность динамического концентрирования иона металла, находящегося в анализе, в виде комплекса с органическим реагентом. Поскольку ионы Cu(II) относятся к легко поляризуемым катионам с высоким сродством к атомам кислорода, азота, серы, ассортимент органических реагентов для определения меди в виде окрашенных комплексов достаточно широк [6, 12, 18–21]. По таким параметрам, как устойчивость ОР и комплекса, чувствительность и воспроизводимость реакции, одним из лучших ОР для определения ионов меди(II) в растворах спектрофотометрическим методом является пикамин-ε (п-ε) [21], содержащий в качестве донорных атомы кислорода и азота. Данный реагент и был использован нами для разработки методики определения ионов меди(II) методом СДО.

Экспериментальная часть

Реактивы и материалы. В работе использовали водный раствор пикамина-ε (2,4-динитрофенол-(6-азо-2)-1-нафтол-3,8-дисульфокислота) с концентрацией $C_{\text{п-ε}} = 5$ мкг/см³, квалификации «чда» (ООО «Баум-Люкс», Москва, РФ). Содержание основного вещества ≥95%, применяли без предварительной очистки. Брутто-формула: $C_{16}H_{10}N_4O_{12}S_2$, ММ = 514.39 г/моль, структурная формула приведена ниже:



С целью поиска условий динамической сорбции комплекса использовали раствор ионов меди(II) с концентрацией 0.63 мг/см³, приготовленный из соли $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ по известной методике [22]. Рабочие растворы ионов меди(II) с концентрациями 0.01, 0.1 и 1 мкг/см³ готовили разбавлением бидистиллированной водой. Для количественного определения ионов меди(II) методом СДО использовали стандарт-

ный образец ГСО № 7764-2000 ЭАА («Эко-аналитика», Москва, РФ) с концентрацией $C_{Cu(II)} = 10$ мкг/см³. Твердыми матрицами служили поли-ε-капроамидные микрофильтрационные мембраны (ММК) производства ООО НПП «Технофильтр» (г. Владимир, РФ) с размером пор 0.45 мкм. В качестве объектов исследования брали модельные растворы, вино белое пакетированное (п/с) «Вагрус», РФ; вино белое бутылочное (с) «Кастилья Мурвиедро Виура» (Castillo murviedro), Испания.

Приборы и устройства. Измерения проводили на портативном комбинированном светодиодном минифотометре, подробно описанном в работе [11]. Источником светового излучения в приборе служит набор светодиодов с различными длинами волн. Минифотометр может работать в двух режимах, обеспечивая измерение коэффициентов пропускания и коэффициентов диффузного отражения. В частности, прибор позволяет работать с твердыми прозрачными и непрозрачными матрицами. Обработку данных проводили на ПК с применением специально разработанных оригинальных программ. Внешний вид прибора приведен на рис. 1.

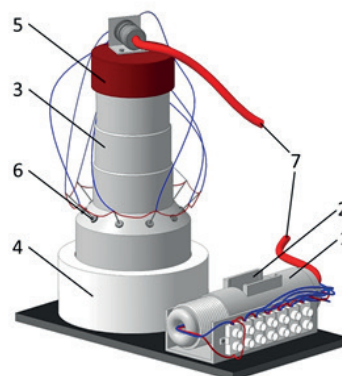


Рис. 1. Светодиодный минифотометр:

- 1 – корпус устройства измерения пропускания (диодная матрица расположена соосно с детектором);
- 2 – кюветное отделение; 3 – корпус устройства СДО;
- 4 – подставка для твердой фазы; 5 – фотодиод;
- 6 – светодиоды; 7 – провода питания.

Показатель pH измеряли на pH-метре pH-150MI (РФ). Использовали весы аналитические электронные OHAUS Pioneer PA64C (США), аппарат для перегонки дистиллированной воды и кислот Berghof BSB-939-IR («Berghof Group», Германия). Для фильтрации применяли фильтрационное устройство – стеклянную вакуумную систему MILLIPOR (DURAN GROUP), состоящую из воронки объемом 300 см³ и основания фильтродержателя с впаянной стеклянной пористой пластиной, на которой фиксируется мембрана. Верхняя и нижняя части фильтродержателя имеют плоский шлиф и соединяются друг с другом с помощью пружинного зажима; нижняя

часть имеет шлиф, с помощью которого герметично устанавливается в колбу Бунзена.

Регистрацию спектров отражения проводили на макете светодиодного минифотометра.

Результаты и их обсуждение

На первом этапе исследований изучены поли-ε-капроамидные мембраны, выбранные в качестве твердых матриц. Мембраны представляют собой пористые пленки белого цвета, их структура имеет крупноячеистое строение, причем стенками ячеек являются тонкие микропористые перегородки. Такое строение предопределяет непрерывность полимерного каркаса мембран и обеспечивает прочность и эластичность в сухом и смоченном виде. У выбранных мембран есть множество и других преимуществ. Следует отметить, что ММК не теряют своей прочности и эластичности при многократных сгибаниях. Простота и удобство работы с мембранами ММК обеспечивается их устойчивостью к механическим, химическим, термическим нагрузкам и биологической инертностью. Благодаря высокой пористости, мембрана ММК обладает высокой эффективностью удержания микрочастиц и молекулярных комплексов при достаточной производительности фильтрации. Поли-ε-капроамидные мембраны по своей природе гидрофильны, устойчивы в водных средах, причем в широком диапазоне pH от 2 до 13, и в большинстве органических растворителей. Общий диаметр мембраны 45 мм, диаметр

зоны активной сорбции – 30 мм (размеры определяются системой фильтрации). Преимущество мембран перед сорбентами из других материалов в том, что они не требуют предварительной очистки от примесей тяжелых металлов, перевода их в соответствующую ионную форму (например, Н-форму для КУ-2 и тканей с фосфорнокислыми группами и хлоридную форму – для АВ-17 и АН-31).

В табл. 1 представлены результаты многократного определения коэффициентов диффузного отражения ММК до нанесения на ее поверхность анализов. Проведено 10 параллельных измерений спектров диффузного отражения от мембраны. При этом перед каждым следующим измерением мембрану вынимали из держателя проб и помещали обратно. Полученные результаты характеризуют стабильность оптических свойств ММК. Из данных табл. 1 следует, что относительное стандартное отклонения S_r не превышает 0.4%. Близкие значения получены для светового рассеивателя, выполненного из оксида магния (MgO), что свидетельствует о стабильности работы самого прибора. Следует также подчеркнуть, что коэффициенты отражения мембран в видимой области практически не зависят от длины волны. Исключение составляет длина волны 400 нм, при которой, по-видимому, наблюдается люминесценция. Следовательно, сама мембрана не вносит искажений в форму спектра СДО и не влияет на результаты анализа, проведенного с нанесенным на нее анализом.

Таблица 1. Исследование стабильности ММК в условиях проведения анализа методом СДО ($n = 10$, $P = 0.95$)

Длина волны, нм	Рассеиватель (MgO)		Мембрана ММК	
	Интенсивность, отн. ед.	S_r , %	R , отн. ед.	S_r , %
400	0.7670±0.0014	0.26	2.9581±0.0007	0.03
453	2.4628±0.0005	0.03	1.7054±0.0005	0.05
503	5.0754±0.0016	0.04	1.6505±0.0004	0.03
515	1.1519±0.0005	0.05	1.6475±0.0008	0.06
520	5.7567±0.0034	0.08	1.5196±0.0001	0.01
560	0.7265±0.0013	0.25	1.6307±0.0037	0.32
574	0.4571±0.0015	0.46	1.5947±0.0044	0.39
590	4.2435±0.0032	0.11	1.6766±0.0005	0.04
627	2.6714±0.0025	0.13	1.7845±0.0017	0.13
660	1.4065±0.0016	0.16	1.6013±0.0010	0.08

На втором этапе работы определены зависимости сорбции комплекса меди(II) с пикрамином-ε на мембранах ММК от следующих параметров: pH раствора, время взаимодействия ОР и ионов меди(II) в растворе, объем пропускаемого раствора. Концентрирование проводили в динамическом режиме с помощью системы вакуумной фильтрации. В условиях динамического концен-

трирования раствор пропускается через мембрану, установленную в фильтрационном устройстве. В результате определяемое соединение сорбируется на поверхность мембраны. На рис. 2 представлена фотография исходных растворов пикрамина-ε и растворов его комплексов с ионами меди в различных концентрациях, а также мембран, полученных после сорбции анализов.

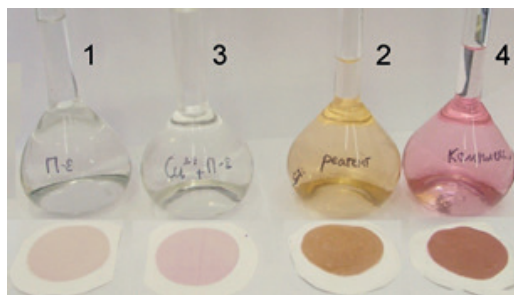


Рис. 2. Растворы пикрамина-ε и его комплексов с Cu(II) и соответствующие анализы на ММК после концентрирования в динамических условиях:
1, 2 – растворы пикрамина-ε в разных концентрациях;
3, 4 – комплексы Cu(II)–пикрамин-ε;
3 – $C_{\text{Cu(II)}} = 0.1$ мкг/см³; 4 – $C_{\text{Cu(II)}} = 1$ мкг/см³;
pH 1, исходный объем $V = 100$ см³.

Концентрирование проводили из раствора объемом 100 см³ на поверхность мембраны с рабочей площадью 7.1 см². Как видно из рис. 3, метод мембранной фильтрации позволяет реализовать концентрирование вещества из большого объема бесцветного раствора на мембрану и провести последующий анализ методом СДО. Сорбция происходит практически полностью. Фильтрат получается бесцветным, в то время как окрас мембраны – насыщенным, в соответствии с количеством вещества, сорбированного на ней. Очевидно, что мембраны ММК являются универсальным материалом для спектроскопии диффузного отражения. Данный метод может быть использован в визуальных тест-методах для качественного анализа. Методом АЭС-ИСП установлено, что при малых содержаниях меди степень извлечения близка к 1, а коэффициент концентрирования при абсолютном содержании ионов меди(II) 1 мкг равен $3.2 \cdot 10^5$.

Выбор оптимальных параметров разрабатываемой методики проводили на основе экспериментов с использованием растворов холостой пробы и серии образцов с различными показателями измеряемого параметра. Оптимальной считали величину параметра, при которой разность сигналов между образцом и холостой пробой (ΔR) принимала максимальное значение.

Известно, что максимальный сигнал при определении меди в растворе по спектрам пропускания с использованием реагента пикрамин-ε регистрируется при pH среды, равном единице [21]. Поэтому на предварительной стадии исследований нами получены и проанализированы спектры диффузного отражения комплекса при pH 1. Концентрирование проводили в динамическом режиме при скорости пропускания 20 см³/мин из объема раствора 50 см³, спектры СДО представлены на рис. 3.

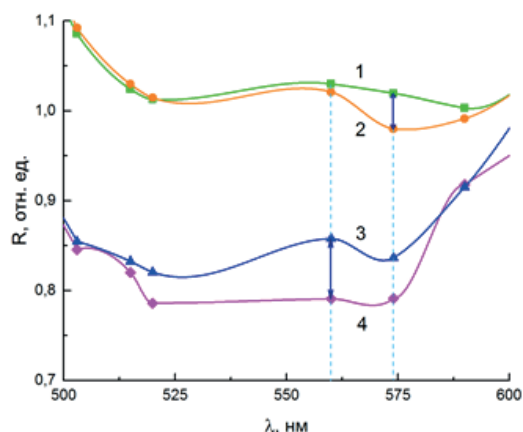


Рис. 3. Спектры диффузного отражения адсорбированных на ММК реагента пикрамина-ε и его комплексов с Cu(II):
1 – $C_{\text{п-ε}} = 0.04$ мкг/см³; 2 – $C_{\text{Cu(II)}} = 0.01$ мкг/см³;
3 – $C_{\text{п-ε}} = 0.4$ мкг/см³; 4 – $C_{\text{Cu(II)}} = 0.1$ мкг/см³.
 $V = 50$ см³, скорость пропускания 20 см³/мин, pH 1.

Очевидно, что в условиях эксперимента максимальная величина ΔR регистрируется для двух длин волн $\lambda_{\text{мин}}$: при низкой концентрации реагента и комплекса $\lambda_{\text{мин}} = 574$ нм, а при более высокой концентрации $\lambda_{\text{мин}} = 560$ нм. Аналогичные результаты получены ранее при определении меди с пикрамином-ε в растворе по спектрам пропускания [21]. Такое смещение длин волн объясняли образованием двух различных соединений состава Cu(II):пикрамин-ε 1:1 и 1:2.

На следующей стадии исследований для длин волн 560 и 574 нм построены зависимости ΔR комплекса от величины pH среды его образования. Установлено, что оптимальная величина pH при проведении анализа по спектрам отражения равна 1, как и по спектрам пропускания. В дальнейшем все эксперименты по разработке методики проводили при pH 1.

Для выбора оптимального исходного объема анализируемого раствора при малых содержаниях меди(II) провели эксперименты, в которых комплекс с одной и той же концентрацией сорбировали на мембрану из разного объема модельного раствора: 50, 100, 150 и 200 см³. Комплекс Cu(II)–пикрамин-ε получали в 0.1 М растворе HCl при $C_{\text{Cu(II)}} = 0.1$ мкг/см³ и $C_{\text{п-ε}} = 0.4$ мкг/см³. На рис. 4 представлены зависимости величин коэффициента диффузного отражения от объема пропущенного через мембрану раствора реагента пикрамина-ε (холостая проба) и комплексов Cu(II).

Из данных рис. 4 следует, что оптимальная величина объема для динамического концентрирования ионов меди(II) в виде комплекса с пикрамином-ε из разбавленных растворов составляет 100 см³. При таком объеме раствора величина ΔR максимальна и составляет примерно 0.2.

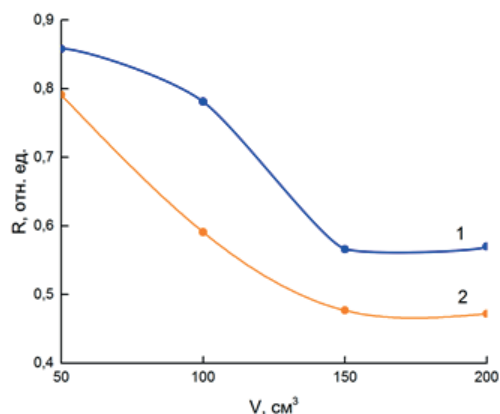


Рис. 4. Зависимость коэффициента диффузного отражения сорбированного на ММК реагента (1) и комплекса Cu(II) с пикрамин-ε (2) от объемов раствора. $C_{\text{п-ε}} = 0.4 \text{ мкг/см}^3$, $C_{\text{Cu(II)}} = 0.1 \text{ мкг/см}^3$, pH 1, скорость пропускания $20 \text{ см}^3/\text{мин}$, $\lambda = 560 \text{ нм}$.

Поскольку концентрация образующихся в растворе (особенно разбавленном) комплексных соединений зависит от времени взаимодействия ионов металлов и лигандов, определяли оптимальное время комплексообразования, а также устойчивость окраски комплекса меди(II) во времени. Проведены эксперименты, в которых анализировали растворы с различным временем выдерживания перед нанесением комплекса на мембрану. В экспериментах использовали растворы объемом 100 см^3 с концентрациями ионов меди(II) 0.1 мкг/см^3 и реагента пикрамина-ε 1.6 мкг/см^3 . Кроме того, исследованы растворы с содержанием ионов меди(II) 0.01 мкг/см^3 . Растворы тщательно перемешивали и выдерживали в течение 5, 10, 20, 30 и 40 мин. Затем растворы пропускали через мембрану и регистрировали сигнал. Коэффициенты диффузного отражения растворов с более высокой концентрацией определяли при $\lambda_{\text{мин}} = 560 \text{ нм}$, а растворов с низкой концентрацией — при $\lambda_{\text{мин}} = 574 \text{ нм}$. Результаты представлены на рис. 5 в виде зависимости величины ΔR от времени выдерживания раствора с комплексом.

Из данных рис. 5 следует, что оптимальное время выдерживания составляет 10 мин при определении ионов меди с большей концентрацией (0.1 мкг/см^3) и 20 мин — для малых содержаний ионов металла (0.01 мкг/см^3).

На третьем этапе проведена разработка методики определения ионов меди в пищевых продуктах (белое вино) методом СДО.

С целью построения градуировочной зависимости из рабочего раствора с концентрацией меди $C_{\text{Cu(II)}} = 1 \text{ мкг/см}^3$ отбирали 5, 10, 20 и 40 см^3 в колбы объемом 100 см^3 , добавляли $0.9 \text{ см}^3 \text{ HCl}_{\text{конц}}$, перемешивали, вносили в колбы по 0.5 см^3 раствора ОР

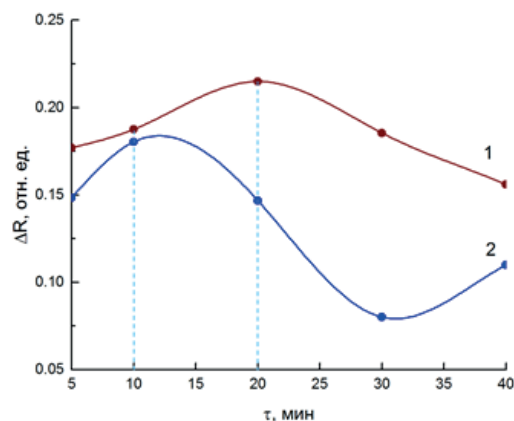


Рис. 5. Зависимость коэффициента диффузного отражения адсорбированного на ММК комплекса Cu(II)–пикрамин-ε от времени взаимодействия в растворе: 1 – $C_{\text{Cu(II)}} = 0.01 \text{ мкг/см}^3$, $C_{\text{п-ε}} = 0.08 \text{ мкг/см}^3$, 574 нм ; 2 – $C_{\text{Cu(II)}} = 0.1 \text{ мкг/см}^3$, $C_{\text{п-ε}} = 1.6 \text{ мкг/см}^3$, $\lambda = 560 \text{ нм}$. pH 1, $V = 100 \text{ см}^3$, скорость пропускания $20 \text{ см}^3/\text{мин}$.

из исходного с $C_{\text{п-ε}} = 0.6 \text{ мг/см}^3$, доводили до метки бидистиллированной водой и тщательно перемешивали (для проведения холостого опыта в колбы вносили только пикрамин-ε). Выдерживали полученные растворы в течение 10 мин, после чего пропускали их через мембраны с помощью установки вакуумной фильтрации. Затем мембраны аккуратно вынимали, помещали в держатель проб минифотометра и регистрировали спектры диффузного отражения. Проводили по 2 параллельных определения каждого образца. На основе полученных данных найдена градуировочная зависимость, которая описывается уравнением: $y = 0.301x + 0.0089$, при $R^2 = 0.97$.

Определение ионов меди(II) в модельных растворах и объектах сложного состава. В табл. 2 приведены результаты определения меди(II) с исходной концентрацией 0.1 мкг/см^3 в модельном растворе. Проводили 10 параллельных измерений. Видно, что предложенная методика характеризуется высокой воспроизводимостью (относительное стандартное отклонение $S_r = 8\%$).

Таблица 2. Результаты определения меди(II) в модельном растворе методом СДО на поли-ε-капроамидных мембранах ($n = 10$ при $P = 0.95$)

Введено, мкг/см³	Найдено, мкг/см³	$S_r, \%$
0.100	0.101 ± 0.006	8.0

Определение меди в объектах сложного состава производили методом добавок. Для определения ионов меди(II) в белом вине в две мерные колбы объемом 100 см^3 приливали белое вино по $\sim 25\text{--}30 \text{ см}^3$ и

0.9 см³ раствора конц. соляной кислоты, перемешивали. Затем в колбы добавляли 1.6 см³ пикрамина-ε. Одну из колб доливали вином до метки и перемешивали. Во вторую колбу добавляли 10 см³ раствора ГСО с $C_{Cu(II)} = 0.1$ мкг/см³, доливали до метки вином и перемешивали. Полученные растворы наносили на мембрану при помощи вакуумной фильтрации. Сигнал ионов меди(II) регистрировали методом СДО. Результат вычисляли по формуле:

$$C_x = C_{ст} \frac{S_x}{S_{x+ст} - S_x}$$

где C_x – искомая концентрация;

$C_{ст}$ – концентрация вводимого стандартного раствора;

$S_{x+ст}$ – сигнал раствора с добавкой;

S_x – сигнал исследуемого раствора.

В белом вине «Castillo murviedro» (Испания) ионов меди(II) не обнаружено. В белом вине «Вагрус» (РФ) содержание ионов меди(II) составляет 0.0016 мкг/см³ ($S_r = 10.7\%$, $n = 3$, $P = 0.95$), что соответствует стандартам РФ. В соответствии с ГОСТ 7208-93¹ массовая концентрация меди в винах и обработанных виноматериалах не должна превышать 5 мкг/см³.

Выводы

Разработана методика определения ионов меди(II) методом спектроскопии диффузного отражения. Ме-

тодика основана на образовании комплекса меди(II) с реагентом пикрамин-ε, концентрировании комплекса на твердой матрице с использованием метода мембранной фильтрации и регистрации спектров диффузного отражения с помощью портативного комбинированного светодиодного минифотометра. В качестве твердых матриц исследованы поли-ε-капроамидные мембраны. Показано, что такие мембраны не вносят изменений в форму спектров диффузного отражения и являются эффективными сорбентами органических соединений, обеспечивая возможность концентрирования аналита на уровне, превышающем 10⁵. Исследованы параметры, определяющие величину сигнала при анализе комплекса меди(II) с реагентом пикрамин-ε методом спектроскопии диффузного отражения. Найдено, что оптимальными условиями определения меди(II) являются: pH 1, исходный объем раствора 100 см³, время выдерживания комплекса в растворе 10 мин для концентрации ионов меди(II), равной 0.1 мкг/см³, и 20 мин – для концентрации 0.01 мкг/см³. Построена градуировочная зависимость, которая описывается уравнением: $y = 0.301x + 0.0089$.

Разработанная методика апробирована на образцах белого вина, и установлено что в вине марки «Вагрус» (РФ) концентрация ионов меди(II) составляет 0.0016 мкг/см³, в вине марки «Castillo murviedro» (Испания) ионы меди не обнаружены.

Список литературы:

1. Ермаков В.В. Геохимическая экология и биогеохимические критерии оценки экологического состояния таксонов биосферы // Геохимия. 2015. № 3. С. 203–221.
2. Сульдина Т.И. Содержание тяжелых металлов в продуктах питания и их влияние на организм // Рациональное питание, пищевые добавки и биостимуляторы. 2016. № 1. С. 136–140.
3. Olivares M., Uauy R. Copper as an essential nutrient // The American Journal of Clinical Nutrition. 1996. V. 63. № 5. P. 791S–796S.
4. Продовольственная и сельскохозяйственная организация Объединенных Наций (ФАО), электронный ресурс. URL: <http://www.fao.org/home/ru/>. Дата обращения: 04.03.2019.
5. Ильбулова Г.Р., Биктимерова Г.Я., Семенова И.Н. Аккумуляция меди растениями *Bromopsis inermis* (Leys.) в условиях техногенного загрязнения // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. 2015. № 12-8. С. 1471–1475.
6. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Медь. Аналитическая химия элементов. М.: Наука, 1990. 279 с.
7. Жиров В.М., Бабаева М.В., Жирова В.В. Экспертная оценка вин на основе анализа элементного состава масс-спектрометрией с индуктивно-связанной плазмой // Технологии XXI века в легкой промышленности – (Тех-

References:

1. Ermakov V.V. Geochemical ecology and biogeochemical criteria for the estimation of the ecological condition of biosphere taxes. *Geokhimiya* (Geochemistry). 2015; (3):203-221. (in Russ.)
2. Sul'dina T.I. The content of heavy metals in food and their effects on the body. *Nauchnyi zhurnal «Ratsional'noe pitanie, pishchevye dobavki i biostimulyatory»* (Scientific journal «Rational Nutrition, Nutritional Supplements and Biostimulants»). 2016.; (1):136-140. (in Russ.)
3. Olivares M., Uauy R. Copper as an essential nutrient. *The American Journal of Clinical Nutrition*. 1996; 63(5): 791S-796S.
4. The Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), site. URL: <http://www.fao.org/home/ru/>. Access data: 03/04/2019.
5. Ilbulova G.R., Biktimerova G.Y., Semenova I.N. Copper accumulation by plants *Bromopsis inermis* (Leys) in conditions of technogenic pollution. *Mezhdunarodnyi zhurnal prikladnykh i fundamental'nykh issledovaniy* (International Journal of Applied and Basic Research). 2015; 12-8:1471-1475. (in Russ.)
6. Podchainova V.N., Simonova L.N. Cuprum. Analytical chemistry of the elements. Moscow: Nauka Publ., 1990. 279 p. (in Russ.)
7. Zhirov V.M., Babaeva M.V., Zhirova V.V. Expert assessment of wines based on elemental analysis by inductively coupled plasma mass-spectrometry. *Tekhnologii XXI veka v*

¹ГОСТ 7208-93. Вина виноградные и виноматериалы виноградные обработанные. Введен 01.01.1995. URL: <http://gostexpert.ru/data/files/7208-93/b0fedb11be71b5ebb1ec46c14a6eb126.pdf>. Дата обращения: 04.02.2019.

нологии XXI века в пищевой, перерабатывающей и легкой промышленности), электронное научное издание. 2013. Вып. № 7. Часть 2. URL: http://mgutm.ru/jurnal/tehnologii_21veka/eni7_chat2/section1/3.pdf. Дата обращения: 01.06.2018.

8. Калманова В.Б., Коган Р.М. Экологическое состояние компонентов депонирующей среды как показатель качества урбанизированных территорий (на примере г. Биробиджана) // Вестник РУДН. Серия Экология и безопасность жизнедеятельности. 2009. № 2. С. 89–96.

9. Лукин С.В., Мелентова С.В. Медь в агроландшафтах Белгородской области // Достижения науки и техники АПК. 2006. № 4. С. 46–48.

10. Аналитическая химия и физико-химические методы анализа. В 2-х томах / под ред. А.А. Ищенко. 3-е изд., стер. М.: Изд. центр Академия, 2014. 416 с.

11. Симакина Я.И., Кузьмин И.И., Фабелинский Ю.И., Чыонг Т.Х. Определение марганца(II) методом спектроскопии диффузного отражения // Тонкие химические технологии. 2017. Т. 12. № 5. С. 47–55.

12. Саввин С.Б., Ротов А.В., Швоева О.П., Михайлова А.В., Минин В.В. Комплексообразование меди(II) с сульфохлорфенолом С на полиакрилонитрильной матрице по данным ЭПР // Журн. неорганической химии. 2004. Т. 49. № 11. С. 1793–1796.

13. Никоненко И.С. Экспресс-методы определения ионов меди и кадмия в окружающей среде // Молодой ученый. 2016. № 24. С. 121–124.

14. Темердашев З.А., Коншина Д.Н., Салов Д.И., Коншин В.В. Концентрирование и рентгенофлуоресцентное определение меди и кобальта на целлюлозных сорбентах, импрегнированных 1-(2-карбоксифенил)-3-гетарил-5-арил-формазанами // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 10. С. 4–7.

15. Shvoeva O.P., Dedkova V.P., Savvin S.B. Adsorption-spectroscopic method for multielement analysis: Determination of Cr(VI), V(V), Ni(II), and Cu(II) from one sample using a two-layer adsorbent // J. Anal. Chem. 2010. V. 65. № 7. P. 699–703.

16. Чернова Р.К., Козлова Л.М., Мызникова И.В., Ладыгина В.В., Моисейкина Н.А. Влияние пробоподготовки опои на характер сорбции ионов меди(II) и железа(III) // Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология. 2001. Т. 44. № 1. С. 35–38.

17. Шачнева Е.Ю., Арчибасова Д.Е., Зухайраева А.С., Магомедова Э.М. Концентрирование и определение на сорбенте СВ-1-А ионов Cu(II), Zn(II) и Cd(II) // Экологический вестник Северного Кавказа. (Краснодар). 2014. Т. 10. № 1. С. 33–38.

18. Рустамов Н.Х., Рустамова У.Н. Экстракционно-фотометрическое определение меди с ализариновым желтым Р и триизобутилфосфатом в пищевых продуктах // Молодой ученый. 2012. № 8. С. 47–50.

19. Ghasemi E., Kaykhaii M. Determination of zinc, copper, and mercury in water samples by using novel micro cloud point extraction and UV-Vis spectrophotometry // Eurasian J. Anal. Chem. 2017. V. 12. № 4. P. 313–324.

20. Саввин С.Б., Штыков С.Н., Михайлова А.В. Органические реагенты в спектрофотометрических методах анализа // Успехи химии. 2006. Т. 75. № 4. С. 380–389.

21. Дедков Ю.М., Колузанова В.П., Киракосян А.К.

legkoi promyshlennosti – (Tehnologii XXI veka v pishchevoi, pererabatyvayushchei i legkoi promyshlennosti) (Technologies of XXI century in light industry – (Technologies of the XXI century in the food, processing and light industries), web science edition]. 2013; 7 (Part 2). URL: http://mgutm.ru/jurnal/tehnologii_21veka/eni7_chat2/section1/3.pdf (in Russ.)

8. Kalmanova V.B., Kogan R.M. Ecological condition of accumulative environment components as a parameter of quality of the urbanized territories on the example of Birobidzhan. *Vestnik RUDN. Seriya Ekologiya i bezopasnost' zhiznedeyatel'nosti* (RUDN Journal of Ecology and Life Safety). 2009; (2):89-96. (in Russ.)

9. Lukin S.V., Melentsova S.V. Copper in agrolandscapes of Belgorod region. *Dostizheniya nauki i tekhniki APK* (Achievements of Science and Technology of AICis). 2006; (4):46-48. (in Russ.)

10. Analytical chemistry and physico-chemical methods of analysis: in two volumes. Ed. by A.A. Ishchenko. 3rd edition. Moscow: Academia Publ., 2014. 416 p. (in Russ.)

11. Simakina Ya.I., Kuzmin I.I., Fabelinsky Yu.I., Chyong T.Kh. Determination of manganese(II) by diffuse reflectance spectroscopy method. *Tonkie Khim. Tekh. = Fine Chemical Technologies*. 2017; 12(5):47-55. (in Russ.)

12. Savvin S.B., Shvoeva O.P., Mikhailova A.V., Rotov A.V., Minin V.V. Copper(II) complexation with sulfochlorophenol S on a poly(acrylonitrile) matrix from EPR data. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 2004; 49(11):1661-1664.

13. Nikonenko I.S. Express methods for determining copper and cadmium ions in the environment. *Molodoi uchenyi* (Young Scientist). 2016; (24):121-124. (in Russ.)

14. Temerdashev Z.A., Konshina D.N., Salov D.I., Konshin V.V. Concentration and X-ray fluorescence determination of copper and cobalt on cellulose sorbents impregnated by 1-(2-carboxyphenyl)-3-hetaryl-5-arylformazanes. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov* (Industrial Laboratory. Diagnostics of Materials). 2008; 74(10):4-7. (in Russ.)

15. Shvoeva O.P., Dedkova V.P., Savvin S.B. Adsorption-spectroscopic method for multielement analysis: Determination of Cr(VI), V(V), Ni(II), and Cu(II) from one sample using a two-layer adsorbent. *J. Anal. Chem.* 2010; 65(7):699-703.

16. Chernova R.K., Kozlova L.M., Myznikova I.V., Ladygina V.V., Moiseikina N.A. The effect of sample preparation of the siliceous clay on the sorption nature of copper(II) ions and iron(III) ions. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedeniy. Seriya «Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya» = Russian Journal of Chemistry and Chemical Technology*. 2001; 44(1):35-38. (in Russ.)

17. Shachneva E.Yu., Archibasova D.E., Zukhaireva A.S., Magomedova E.M. Concentration and determination on the sorbent CB-1-A ions of Cu(II), Zn(II) and Cd(II). *Ekologicheskii Vestnik Severnogo Kavkaza. Krasnodar* (The North Caucasus Ecological Herald. Krasnodar). 2014; 10(1): 33-38. (in Russ.)

18. Rustamov N.Kh., Rustamova U.N. Extraction-photometric determination of copper with alizarin yellow R and triisobutyl phosphate in food products. *Molodoi uchenyi* (Young Scientist). 2012; (8):47-50. (in Russ.)

19. Ghasemi E., Kaykhaii M. Determination of zinc, copper, and mercury in water samples by using novel micro cloud point extraction and UV-Vis spectrophotometry.

Пикрамин-эпсилон как реагент для фотометрического определения меди(II) // Журн. аналит. химии. 1970. Т. 25. № 8. С. 1482–1485.

22. Лазарев А.И., Харламов И.П., Яковлев П.Я., Яковлева Е.Ф. Справочник химика-аналитика. М.: Металлургия, 1976. 184 с.

Eurasian J. Anal. Chem. 2017; 12(4):313-324.

20. Savvin S.B., Shtykov S.N., Mikhailova A.V. Organic reagents in spectrophotometric methods of analysis. *Russian Chemical Reviews*. 2006; 75(4):341-349.

21. Dedkov Yu.M., Koluzanova V.P., Kirakosyan A.K. Picramine-epsilon as a reagent for photometric determination of copper(II). *Zhurnal analiticheskoi khimii* (Journal of Analytical Chemistry). 1970; 25(8):1482-1485. (in Russ.)

22. Lazarev A.I., Kharlamov I.P., Yakovlev P.Ya., Yakovleva E.F. Handbook for Analytical Chemists. Moscow: Metallurgiya Publ., 1976. 184 p. (in Russ.)

Об авторах:

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

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

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

Михайлова Алла Владимировна, кандидат химических наук, старший научный сотрудник лаборатории инструментальных методов и органических реагентов Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук (ГЕОХИ РАН, 119991, Россия, Москва, ул. Косыгина, д. 19).

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

About the authors:

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

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

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

Alla V. Mikhailova, Ph.D. (Chemistry), Senior Researcher, Laboratory of Instrumental Methods and Organic Reagents, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences (GEOKHI RAS, 19, Kosygina St., Moscow 119991, Russia).

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

Для цитирования: Кузьмин И.И., Чыонг Т.Х., Симакина Я.И., Михайлова А.В., Фабелинский Ю.И. Определение ионов меди(II) методом спектроскопии диффузного отражения // Тонкие химические технологии. 2019. Т. 14. № 2. С. 78–86. DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-78-86

For citation: Kuzmin I.I., Chyong Tkhi Kh., Simakina Ya.I., Mikhailova A.V., Fabelinsky Yu.I. Determination of copper(II) ions by diffuse reflectance spectroscopy method. *Tonkie Khim. Tekhnol. = Fine Chemical Technologies*. 2019; 14(2):78-86. (in Russ.). DOI: 10.32362/2410-6593-2019-14-2-78-86



**ТОНКИЕ
ХИМИЧЕСКИЕ
ТЕХНОЛОГИИ** | **Fine
Chemical
Technologies**



ISSN (print): 2410-6593

finechem-mirea.ru

ДОРОГИЕ КОЛЛЕГИ!

Приглашаем Вас принять участие в публикациях статей в рецензируемом научно-техническом журнале «Тонкие химические технологии». Журнал публикует оригинальные экспериментальные и теоретические работы в виде полных статей, кратких сообщений, а также авторские обзоры и прогнозно-аналитические статьи по актуальным вопросам химической технологии и смежных наук. Журнал входит в перечень рецензируемых научных изданий ВАК, в которых должны быть опубликованы основные научные результаты диссертаций на соискание ученых степеней кандидата наук и доктора наук. Все статьи проходят процедуру двустороннего «слепого» рецензирования.

ОСНОВНЫЕ РУБРИКИ

- 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

ЖУРНАЛ "ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ"

- реферируется в международной базе данных Chemical Abstracts;
- включен в базу данных российских научных журналов Russian Science Citation Index (RSCI), размещенную на платформе Web of Science;
- входит в систему Российского индекса научного цитирования (РИНЦ);
- включен в международный каталог периодических изданий Ulrich.

Материалы принимаются на русском или английском языках и издаются на языке оригинала. Программа развития журнала предусматривает реализацию комплекса мероприятий по включению его в международные наукометрические базы данных Scopus и Web of Science, в том числе бесплатный перевод всех статей на английский язык.

Все материалы принимаются в электронном виде на e-mail: vestnik@mitht.ru. Планируется переход к электронной редакции. Статья должна соответствовать требованиям журнала к оформлению, ознакомиться с которыми можно на сайте журнала.

Публикация статей осуществляется бесплатно.

РЕДАКЦИОННЫЕ КОНТАКТЫ

Сайт журнала: www.finechem-mirea.ru

Адрес редакции: 119571, г. Москва, проспект Вернадского, д. 86, оф. Л-119.

ГЛАВНЫЙ РЕДАКТОР: доктор технических наук, профессор Фролова Алла Константиновна

Зав. редакцией: Середина Галина Дмитриевна, телефон: +7 (495) 246-05-55 (доб. 2-88),

e-mail: vestnik@mitht.ru

Ответственный секретарь: Есипова Ольга Валерьевна, телефон: +7 (495) 246-05-55 (доб. 9-33),

e-mail: esipova@mirea.ru

Журнал распространяется на территории Российской Федерации и стран СНГ
по Объединенному каталогу «Пресса России», индекс **36924**.
Подписка на журнал принимается в любом почтовом отделении.

Свидетельство о регистрации СМИ *ПИ № ФС 77-74580* от 14.12.2018 г.

Подписано в печать *30 апреля 2019 г.*
Уч.-изд. листов 11

Формат 60×90/8
Тираж 100 экз.

Печать цифровая
Заказ № 532

МИРЭА - Российский технологический университет
119454, Москва, пр. Вернадского, 78.

Цена 1061,30 руб.