

ТОНКИЕ ХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ

Научно-технический журнал

СОДЕРЖАНИЕ

CONTENTS

Химия и технология лекарственных препаратов и биологически активных соединений

Васильева Т.М.

Плазмохимические технологии в биологии и медицине: современное состояние проблемы 5

Носикова Л.А., Шестаков К.А., Кочетов А.Н., Коцур О.И.

Определение содержания полимерных производных гуанидина в антисептических средствах методом двухфазного титрования 20

Теоретические основы химической технологии

Alexeev B.V.

Non-local theory of levitation 25

Zakharov M.K., Pisarenko Yu.A.

Особенности постановки и решения проектной и поверочной задач на примере расчета ректификации бинарной смеси 35

Raeva V.M.

Преобразования диаграмм изолиний скалярных свойств трехкомпонентных гомогенных смесей 41

Химия и технология органических веществ

Bukanova E.F., Lapshin A.A., Chuparin I.I.

Адсорбция солей жесткости и ПАВ на хлопчатобумажной ткани 47

Химия и технология неорганических материалов

Yelemessov T.B., Chernyshova O.V.,

Shakirova D.T., Drobot D.V., Dzhumayev P.S.

Электрохимическое растворение никель-ренийсодержащих сплавов 53

Chemistry and Technology of Medicinal Compounds and Biologically Active Substances

Vasilyeva T.M.

Plasmachemical technologies in biology and medicine: State of the art 5

Nosikova L.A., Shestakov K.A., Kochetov A.N., Kozoor O.I.

The determination of polymeric derivatives of guanidine in disinfectants by two-phase titration 20

Theoretical Bases of Chemical Technology

Alexeev B.V.

Non-local theory of levitation 25

Zakharov M.K., Pisarenko Yu.A.

Features of setting up and solving the design and verification tasks with the calculation of rectification of a binary mixture as an example 35

Raeva V.M.

Transformation of diagrams of isolines for scalar properties of ternary homogeneous mixtures 41

Chemistry and Technology of Organic Substances

Bukanova E.F., Lapshin A.A., Chuparin I.I.

Adsorption of hardness salts and surfactants on the cotton fabric 47

Chemistry and Technology of Inorganic Materials

Yelemessov T.B., Chernyshova O.V.,

Shakirova D.T., Drobot D.V., Dzhumayev P.S.

Electrochemical dissolution of nickel- and rhenium-containing alloys 53

Николаев А.И.

Получение углерод-углеродных композиционных материалов на основе углеродных нановолокон газофазным способом

Синтез и переработка полимеров и композитов на их основе

*Агаянц И.М., Кузнецов А.С.,
Овсянников Н.Я.*

Модификация осей координат при количественной интерпретации реометрических кривых

*Адиканова Д.Б., Елигбаева Г.Ж.,
Милушкова Е.В., Грицкова И.А.,
Лобанова Н.А., Прокопов Н.И.,
Левачев С.М., Харлов А.Е., Хаддаж М.*

Получение сферических биodeградируемых микрочастиц для применения их в области регенеративной медицины

*Saki Tahseen A., Markov A.V.,
Tokareva E.V., Vatskova E.Yu.*

Study the influence of filling on foaming process of rigid PVC composites

Nikolaev A.I.

61 The production of carbon-carbon composite materials based on carbon nanofibers by the gas-phase method **61**

Synthesis and Processing of Polymeric Composites

*Agayants I.M., Kuznetsov A.S.,
Ovsyannikov N.Ya.*

67 Modification of axes in rheometer curves quantitative interpretation **67**

*Adikanova D.B., Eligbaeva G.Zh.,
Milushkova E.V., Gritskova I.A.,
Lobanova N.A., Prokopov N.I.,*

71 *Levachev S.M., Harlov A.E., Haddazh M.* Preparation of spherical biodegradable microparticles for their application in regenerative medicine **71**

*Saki Tahseen A., Markov A.V.,
Tokareva E.V., Vatskova E.Yu.*

78 Study the influence of filling on foaming process of rigid PVC composites **78**

**ПЛАЗМОХИМИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ В БИОЛОГИИ И МЕДИЦИНЕ:
СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ**

Т.М. Васильева[@], доцент

*Московский физико-технический институт (государственный университет),
Московская обл., г. Долгопрудный, 141700 Россия*

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

В обзоре представлено современное состояние проблемы использования плазмохимических технологий для решения ряда актуальных для современной биотехнологии и биомедицины задач: получения новых биосовместимых и биоактивных материалов и покрытий, модификации и функционализации синтетических полимеров и иммобилизации на их поверхность различных биоактивных веществ, стерилизации медицинского оборудования, лечения воспалительных заболеваний, стимулирования процессов гемостаза при хирургических операциях, регенерации тканей организма и заживления ран. Приведены примеры эффективного применения различных видов низкотемпературной неравновесной плазмы (коронного разряда, газовых разрядов различных частотных диапазонов, электронно-пучковой плазмы). Рассмотрены физико-химические процессы, протекающие при плазмохимической модификации полимерных материалов, а также механизмы взаимодействия низкотемпературной сильнонеравновесной плазмы с бактериальными и эукариотическими клетками.

Ключевые слова: *низкотемпературная неравновесная плазма, плазмохимические технологии, газовый разряд, электронно-пучковая плазма, механизмы плазмохимического действия, биоактивные материалы, синтетические полимеры, стерилизация.*

**PLASMACHEMICAL TECHNOLOGIES IN BIOLOGY AND MEDICINE:
STATE OF THE ART**

T.M. Vasilieva[@]

Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow reg., 141700 Russia

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

Low-temperature non-equilibrium plasmas have been extensively investigated due to their low-temperature properties and controllability of various agents such as radicals, ions, UV and electric fields, making them suitable for a wide range of biomedical applications. This paper presents an overview of the current status and potential of plasmachemical technologies for production of novel bioactive materials, fictionalization of organic polymers, deposition of organic and inorganic coatings, and plasma processing of biomaterials, sterilization, treatment of mammalian and cancerous cells, blood coagulation, wound healing and dental treatments. The brief summary and characterization of various low-temperature non-equilibrium plasmas used in biology and medicine (corona discharge, radio-frequency and microwave gas discharges, electron-beam plasma) are given. The physical-chemical processes of plasmachemical polymers modification and coatings synthesis, as well as mechanisms responsible for the biological effects are described.

Keywords: *low-temperature non-equilibrium plasma, plasmachemical technologies, gas discharge, electron-beam plasma, bioactive materials, mechanisms of plasmachemical action, synthetic polymers, sterilization.*

1. Введение.

Низкотемпературная неравновесная плазма

Низкотемпературной называют плазму, у которой средняя энергия электронов меньше характерного потенциала ионизации атома (< 10 эВ), а ее температура не превышает 10^5 К [1]. В такой плазме легко создаются неравновесные условия, при которых реализуются ее уникальные особенности: высокий уровень энергии электронов и большая концентрация химически активных заряженных, возбужденных и нейтральных, невозбужденных (исходные вещества, атомы, радикалы, продукты промежуточных реакций) частиц при низкой температуре газа [1]. Неравновесность физико-химических процессов, происходящих в низкотемпературной плазме, позволяет осуществлять химические превращения материала, недостижимые традиционными химическими методами, поэтому она находит применение в технологии обработки и очистки газообразных и аэрозольных выбросов различных производств [2], управлении гидрофильно-гидрофобными свойствами поверхностей, волокон, тканей [3], в аэрокосмической области [4, 5], нанотехнологиях [6] и т.д.

В последнее время активно исследуется возможность применения неравновесной низкотемпературной плазмы в области биологии и медицины; наиболее изученными приложениями являются:

- стерилизация и деконтаминация различных объектов, в том числе и медицинского оборудования;
- повышение биосовместимости хирургических имплантатов, а также создание новых многокомпонентных биоактивных материалов путем функционализации синтетических полимеров, в том числе и биомолекулами;
- плазменная хирургия и косметология, включающие в себя обработку раневых поверхностей, лечение воспалительных заболеваний органов и тканей, остановку кровотечения во время хирургического вмешательства, стимулирование клеточной регенерации с помощью плазмохимического воздействия.

Для решения упомянутых выше задач показана возможность использования неравновесной низкотемпературной плазмы различных видов разрядов: дугового, коронного, тлеющего, СВЧ-разрядов и др. Размеры многих из них могут быть уменьшены до нескольких сотен микрометров – такие разряды получили название микроплазмы или микроарядов. В качестве плазмообразующих сред наиболее часто выступают воздух, инертные газы, а также газовые смеси с определенным соотношением компонентов. Некоторые из перечисленных разрядов показаны на рис. 1.

Дуговыми называют разряды, как правило, самоподдерживающиеся, в которых катодное падение потенциала имеет относительно низкую величину

(~ 10 эВ). Дуговым разрядам свойственны большие токи ($\sim 1-10^6$ А) и плотности тока на катоде ($\sim 10^2-10^7$ А/см²) и низкие напряжения горения дуг (десятки вольт).

Коронный разряд возникает в сильном неоднородном поле при сравнительно высоких давлениях (порядка атмосферного) вокруг заостренного электрода (заостренные края, концы или тонкие провода), где напряженность электрического поля достаточно высока для ускорения случайно образующихся электронов до энергий, близких к потенциалу ионизации атомов или молекул окружающего газа. В приложении к биомедицинским задачам чаще всего используют отрицательные коронные разряды постоянного тока [7].

Тлеющий разряд – самоподдерживающийся разряд с холодным катодом, испускающим электроны в результате вторичной эмиссии, главным образом, под действием положительных ионов. К разновидностям тлеющего разряда относятся высокочастотные (ВЧ) *диэлектрический* и *резистивный барьерные разряды*, которые характеризуются наличием слоя диэлектрика, по крайней мере, на одном электроде или в межэлектродном пространстве. Одним из наиболее часто применяемых в биомедицине устройств, генерирующих плазму данного типа, является *плазменная струя атмосферного давления* – холодная плазма емкостного ВЧ-разряда с характерными частотами 13.56 или 27.12 МГц [8–10].

В отличие от барьерных разрядов, *плазма СВЧ-разрядов* (типичная частота СВЧ-генераторов составляет 2.45 ГГц) является безэлектродной. Генерация такой плазмы базируется на поглощении энергии СВЧ-поля свободными электронами, которые в результате приобретают кинетическую энергию, достаточную для ионизации молекул газа. Примером установки, генерирующей плазму СВЧ-разряда, служит *плазменный факел*, описанный в работах [11–13].

2. Взаимодействие низкотемпературной неравновесной плазмы с бактериальными клетками

Преимуществами плазменных методов стерилизации (обычно – хирургических имплантатов различного назначения) являются возможность деконтаминации материалов, чувствительных к нагреву, отсутствие образования побочных химических соединений, опасных для окружающей среды и здоровья человека [13, 14] и укорочение времени обработки [15]. Чрезвычайно важным является и то, что после плазменной стерилизации поверхность имплантатов не теряет своих биоактивных свойств и поддерживает быструю пролиферацию и дифференцировку клеток [16].

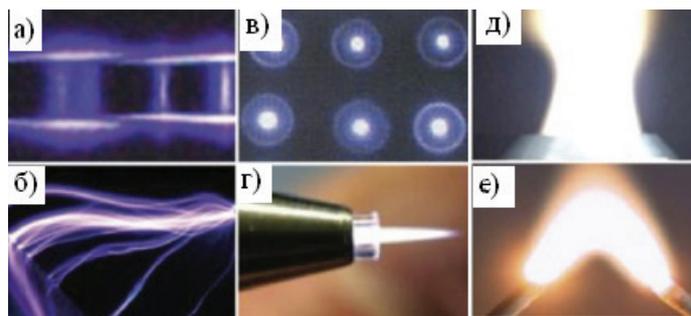


Рис. 1. Фотографии некоторых газовых разрядов:
а) барьерные разряды; б) коронный разряд; в) микроразряды; г) плазменная струя;
д) плазменный факел; е) дуговой разряд [13].

Впервые коронный разряд был применен для очистки воды от биологических загрязнений в 1857 г. W. Siemens и соавт. [17]. Позже эффективность коронного разряда была подтверждена как в случае водных суспензий бактерий [18], так и при стерилизации твердых поверхностей, контаминированных микроорганизмами и их спорами [19, 20]. Установлено, что для полной элиминации в коронном разряде различных грамположительных и грамотрицательных бактерий необходимо от 5 до 15 мин в зависимости от мощности разряда [18–20]. Коронный разряд также успешно применяли для разрушения биотоксинов, таких как микотоксин Т-2 [21], и деградации токсических фосфатных соединений [22].

Первое применение радиочастотной плазмы низкого давления для стерилизации поверхностей было сделано еще в 1960-х годах [23]. С начала 90-х годов XX века в США широко применяются коммерческие системы стерилизации на основе тлеющего разряда низкого давления, аккредитованные инспекцией пищевой промышленности и лекарственных продуктов (Food and Drug Association) США и использующие в качестве рабочей среды перуксусную кислоту, перекись водорода или комбинацию паров этих соединений [24, 25]. Следующим шагом в развитии плазменной стерилизации стало использование нетоксичных рабочих газов, таких как аргон, гелий, азот, кислород, воздух, пары воды и их смеси [15, 19, 26, 27].

Высокая эффективность плазмы тлеющего разряда при инактивации различных бактерий и грибов показана во многих работах [23, 26–29]. Бактерицидный эффект зависел как от параметров генерации плазмы (конфигурации реакционного объема, расстояния от источника плазмы до стерилизуемой поверхности, времени обработки, рода плазмообразующего газа, плотности активных частиц), так и вида микроорганизмов и их количества, состава, рН и температуры культуральной среды, в которой находятся бактерии [19, 23, 26, 29]. В тлеющем разряде возможно достичь практически полной гибели бактерий за короткие промежутки

времени [19]. Причем грамотрицательные микроорганизмы более подвержены действию плазмы, чем грамположительные, что может быть связано с различиями в структуре клеточной стенки этих бактерий [29].

Тлеющий разряд оказывает бактерицидное действие не только на одиночные бактерии, но и на их биопленки, которые формируются на поверхности медицинских инструментов и хирургических имплантатов и являются чрезвычайно устойчивыми к традиционными методами стерилизации. Так, тлеющий разряд разрушал биопленки бактерий *Rhizobium gallicum* и *Chromobacterium violaceum*, вызывая гибель 100% микроорганизмов [30]. Особенно важно, что тлеющий разряд может применяться, когда обрабатываемый материал чувствителен к внешним воздействиям (например, при обработке пищевых продуктов или стерилизации препаратов крови). Важно, что при плазменной обработке не было отмечено изменения цвета и структуры и образования токсических продуктов [19, 30].

Высокая эффективность диэлектрического и резистивного барьерных разрядов показана в случае различных бактерий и их спор, дрожжей, жгутиковых и других микроорганизмов [19, 30–32]. Установлено, что инактивация бактерий являлась следствием повреждения активности бактериальных ферментов и подавления реакций метаболизма [19, 32, 33]. Плазменная терапия диэлектрическим барьерным разрядом может быть эффективна при лечении некоторых паразитологических заболеваний кожи, например, лейшманиоза. При этом инактивация и гибель лейшманий наблюдалась при дозах, не влияющих на жизнеспособность и метаболизм макрофагов человека [33]. Таким образом, плазменная инактивация является специфическим процессом, приводящим к инактивации чужеродных агентов и не затрагивающим живые клетки и ткани организма.

Для повышения эффективности воздействия разработаны специальные устройства для генерации плазмы (такие как плазменная струя, плаз-

менный факел, плазменная игла), позволяющие обрабатывать объекты со сложной поверхностью, а также ограничивать зону обработки [17, 34, 35]. Последнее является очень важным для стерилизации и деcontаминации кожи [36, 37], кариозных полостей зубов и др. Эффективность плазменной струи атмосферного давления была показана при инактивации различных микроорганизмов, их спор и бактериальных пленок [38]. Например, 100%-ная гибель бактерий монослойной биопленки *Chromobacterium violaceum*, формировавшейся в течение 4-х суток, достигалась десятиминутной обработкой [38]. Устройства, подобные плазменной игле, используются для терапии кожных офтальмологических заболеваний воспалительного характера: язвенного кератита, вызванного стафилококком, флегмоны верхнего века, протекающей с некротическим поражением его тканей, и стимулирования репаративных процессов при язвах различного происхождения и повреждении мягких тканей и слизистых оболочек [39–41].

3. Взаимодействие низкотемпературной неравновесной плазмы с эукариотическими клетками

Тканевый инжиниринг (регенеративная медицина) – одно из наиболее новых и активно развивающихся междисциплинарных направлений, включающее в себя клеточную биологию, медицину и биотехнологию и направленное на создание методов, которые позволяют культивировать в условиях

in vitro клетки и ткани человеческого организма. Наиболее часто для этих целей применяют устройства, генерирующие плазму тлеющего разряда, например, плазменную иглу вследствие ее способности оказывать точечное прицельное воздействие.

В экспериментах с использованием культуры фибробластов и клеток яичника китайского хомячка СНО-К1 было показано, что плазменная обработка в высоких дозах (мощность более 0.2 Вт и длительность обработки 10 с) вызывала некроз клеток [42]. При воздействии плазмы в более низких дозах (мощность 50 мВт и длительность обработки 1 с) клетки приобретали сферическую форму, утрачивали способность к установлению контактов друг с другом и подложкой, но сохраняли свою структуру и жизнеспособность (рис. 2) и могли быть перенесены на другой субстрат без провоцирования воспалительных и иммунных реакций [43, 44]. Подобный эффект был отмечен и при использовании плазменного факела [45, 46].

Наиболее вероятно, что исчезновение контактов между клетками происходит под влиянием активных частиц (атомарный кислород, ионы O_2^- , OH^- , NO , H_2O_2), генерируемых в плазме и окисляющие белки-интегрины, за счет которых клетки взаимодействуют друг с другом и субстратом. Особенностью действия низкотемпературной плазмы на клетки также является ее способность обратимо формировать в клеточной мембране поры, что может быть использовано для прямой доставки лекарственных препаратов к пораженной клетке, а также для генной терапии [46, 47].

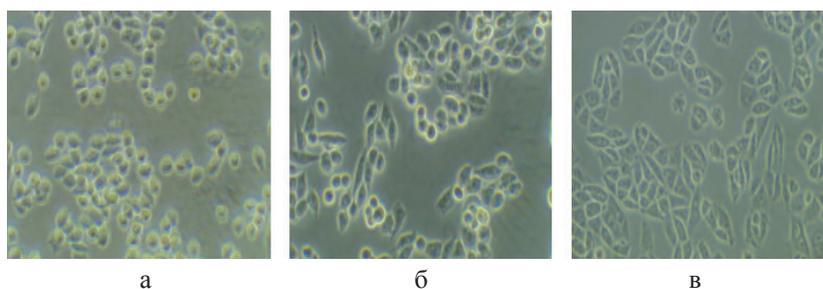


Рис. 2. Влияние низкотемпературной плазмы на эукариотические клетки СНО-К1: а) утрата контактов клеток друг с другом и субстратом через 15 мин после воздействия низкотемпературной плазмы; б) частичное восстановление контактов через 1 ч после воздействия низкотемпературной плазмы; в) полное восстановление формы клеток и их контактов друг с другом через 4 ч после воздействия низкотемпературной плазмы [43].

Одной из областей применения плазменных методов в медицине может стать лечение онкологических заболеваний, поскольку плазменное воздействие способно индуцировать в раковых клетках процессы апоптоза, которые приводят к их гибели [48]. Эффективность диэлектрического барьерного разряда была показана при обработке клеток рака печени и клеток меланомы. При этом плазма вы-

зывала апоптоз опухолевых клеток в дозах, значительно меньших, чем это необходимо для гибели нормальных клеток организма [48]. Таким образом, с помощью плазменного воздействия на опухолевые клетки возможно ограничить их неконтролируемый рост и вызвать их гибель, не затрагивая при этом здоровые ткани.

Низкотемпературная неравновесная плазма является эффективным методом воздействия не

только на отдельные клетки в условиях эксперимента *in vitro*, но и при проведении хирургических операций, поскольку с помощью плазменных технологий возможно эффективное рассечение и надежная коагуляция тканей, обеспечение устойчивого гемостаза в совокупности с мощным антибактериальным эффектом. Плазменные хирургические установки, позволяющие осуществлять хирургическое вмешательство путем воздействия на биологическую ткань потоком высокотемпературной дуговой плазмы аргона, генерируемой миниатюрными плазматронами, используются в медицинской практике с конца 1980-х годов [49, 50].

Однако такие плазменные генераторы позволяют осуществлять только «жесткое» воздействие, разрушающее живые ткани, что делает невозможным их применение в терапии, стимуляции репаративных процессов в тканях, плазменной рефлексотерапии и т.д. Поэтому активно исследуются возможности применения низкотемпературной неравновесной плазмы для проведения различных

хирургических вмешательств. Это связано с тем, что холодная плазма оказывает селективное воздействие на ткани организма, не вызывая их термического повреждения. В 1995 г. компанией ArthroCare (США) был создан первый аппарат для холодно-плазменной хирургии (коблации, от cold ablation – холодное разрушение), который создавал тонкую плазменную струю при температуре обрабатываемого объекта 40–70°C [33]. С помощью плазменных методов возможно осуществлять воздействие, четко локализованное в месте повреждения [51, 52] (рис. 3). Оксид азота(II), образующийся при плазмохимических реакциях, оказывает мощное стимулирующее действие на регенерацию и репарацию клеток и тканей. Для стимулирования регенерации кожных покровов и заживления ран в медицинской практике наиболее часто применяются модификации «плазменного скальпеля», которые могут охлаждать образовавшийся NO-содержащий газ до температуры 20–40°C [48].

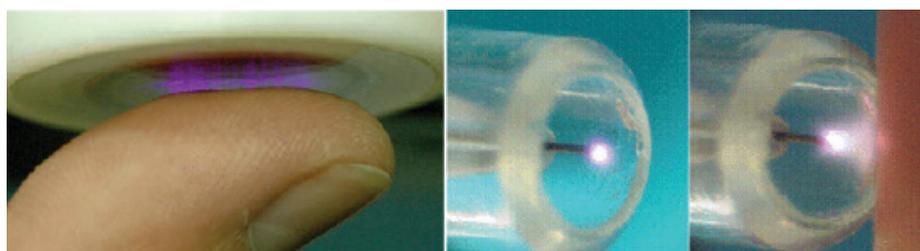


Рис. 3. Примеры локализованного воздействия низкотемпературной плазмы на кожные покровы [33].

Низкотемпературная плазма может обеспечить быструю остановку кровотечения за счет стимуляции естественных реакций свертывания крови и без повреждения живых тканей организма. Показано, что при обработке в диэлектрическом барьерном разряде крови происходит быстрая ее коагуляция [53].

4. Физико-химические механизмы взаимодействия низкотемпературной неравновесной плазмы с бактериальными и эукариотическими клетками

При плазмохимической обработке происходит комбинированное воздействие на клетки и ткани всех факторов, реализуемых в низкотемпературной плазме, а именно: нагрева биологического материала, электромагнитного поля, УФ-излучения, электронов плазмы, ионов, радикалов, атомов и молекул в возбужденных состояниях (рис. 4) [54, 55]. В зависимости от способа реализации плазмохимического воздействия, значимость каждого из перечисленных механизмов для эффективности стерилизации может изменяться [15]. Тем не менее, все эти факторы

взаимодействуют между собой и оказывают синергетический эффект [15, 26, 55, 56].

4.1. УФ-излучение

По мнению многих авторов, именно УФ-излучение является доминирующим механизмом бактерицидного действия плазмы низкого давления [26, 56, 57]. УФ-излучение с длинами волн менее 300 нм (220–280 нм) проникает глубоко в клетку и вызывает разрывы в молекулах ДНК, приводящие к гибели микроорганизмов и ингибированию их размножения [58]. Кроме разрывов, УФ-излучение с длиной волны около 260 нм инициирует реакцию между двумя пиримидиновыми основаниями соседних цепей ДНК и приводит к образованию тиминовых димеров, что лишает бактериальную клетку возможности реплицировать генетический материал [59]. УФ-излучение способно разрывать химические связи и в молекулах других клеточных структур, инициируя перекисное окисление белков и липидов клеточной мембраны, а также стимулируя образование токсичных соединений (например, CO и CH_x) в бактериальных клетках [58].

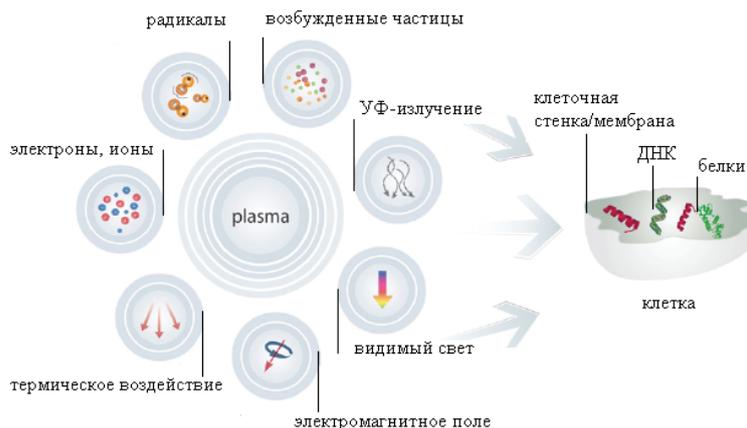


Рис. 4. Механизмы взаимодействия низкотемпературной неравновесной плазмы с клетками [13].

4.2. Электромагнитное поле

Электромагнитное поле радиочастотного диапазона может влиять на биоорганические молекулы и живые клетки и тканями посредством целого ряда факторов: как термических, так и нетермических. Поскольку живые клетки и ткани являются проводящей средой, содержащей значительные количества воды, то поглощение ВЧ- и СВЧ-излучения приводит к возбуждению вращений этих молекул, локальному выделению энергии и нагреву образца [60].

К нетермическим механизмам относят:

- индуцирование электрического поля поперек клеточной мембраны;
- изменение пространственной конформации и денатурация белковых молекул;
- изменение сродства клеточных рецепторов к лигандам;
- генерацию свободных радикалов.

4.3. Электроны плазмы

Взаимодействие электронов плазмы с клеточной оболочкой нарушает ее структуру. Накопление заряженных частиц на внешней бактериальной мембране может превышать ее предел прочности и таким образом вызывать ее повреждение. Данный механизм наиболее вероятен при плазменной обработке грамотрицательных бактерий, мембрана которых имеет меньшую толщину, чем у грамположительных микроорганизмов, и более неупорядоченное строение [28, 61].

4.4. Химически активные частицы плазмы.

Активные формы кислорода и азота

К активным частицам неравновесной плазмы относятся частицы, обладающие избыточной внутренней энергией: положительные ионы, свобод-

ные атомы и радикалы, атомы и молекулы в возбужденных состояниях. Важную роль в механизмах химических реакций могут играть колебательные возбуждения основного состояния молекул. Агентами, воздействующими на биологические мишени, являются как заряженные частицы и электрические поля, созданные ими, так и радикалы и другие нейтральные частицы.

Ионы и химически активные частицы взаимодействуют с наружными слоями оболочки спор и бактерий, вызывая ее эрозию и нарушение целостности (рис. 5). При этом химически активные частицы и ионы плазмообразующего газа адсорбируются на поверхности бактерий и вступают в химические реакции с молекулами клеточной оболочки, образуя токсические соединения и вторичные радикалы. Подобные повреждения приводят к выделению индивидуальных микроорганизмов из матрикса (грязь, биопленки, скопления бактерий) на поверхности стерилизуемого объекта. Удаляя верхние слои, плазменно-индуцированная эрозия уменьшает экранирование от УФ-излучения.

При быстром накоплении созданного ионами электрического заряда на клеточной мембране индуцируется пробой, приводящий к нарушению целостности липидного бислоя и гибели клетки. При комбинированном воздействии ионов аргона и атомов водорода в оболочке бактериальных спор образовывались поры, что сопровождалось полной инактивацией бактерий [62]. Вероятно, что образование эрозии и пор происходило вследствие разрыва связей в споровой оболочке под действием ионов Ar^+ и последующей их пассивации атомами водорода [15]. При медленном накоплении электрического заряда электрофизический эффект определяется изменением сорта отрицательных ионов вблизи внешней стенки клеточной мембраны, способствуя увеличению ее проницаемости [62].

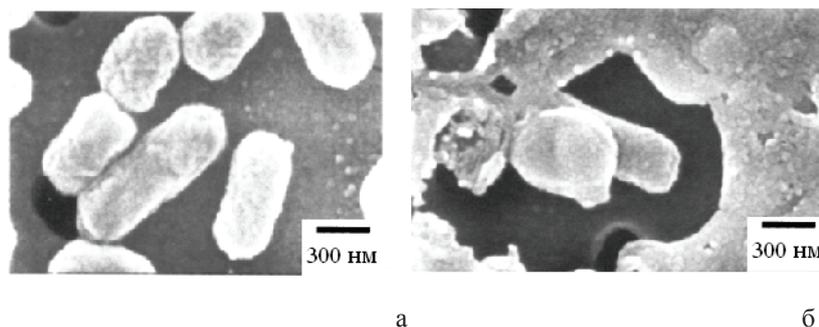


Рис. 5. Влияние низкотемпературной плазмы на структуру клеточной стенки *E. coli*: а) интактные клетки; б) клетки, обработанные в низкотемпературной плазме [20].

Наиболее значимый биологический эффект на бактериальные клетки и живые ткани при действии на них плазмы оказывают активные формы кислорода (озон, молекулярный кислород в метастабильных состояниях, атомарный кислород, супероксид-анион-радикал, пероксиды, гидроксильные радикалы) и азота (например, радикал NO) [57, 63]. В плазме атмосферного давления происходит генерация главным образом реактивных нейтральных частиц (атомарного кислорода, синглетного кислорода, озона), в плазме низкого давления образуются преимущественно ионы. Концентрация оксида азота, образующегося в различных плазменных разрядах, может варьировать в широких пределах [48, 64, 65]. Например, в диэлектрическом барьерном разряде генерируется лишь несколько процентов NO, а остальную часть составляют продукты с молекулярной формулой NO_x (NO_2 , N_2O_5). Описаны различные конфигурации устройств, генерирующих импульсные дуговые разряды, которые позволяют нейтрализовать токсические продукты и получать NO, практически не содержащий примесей [65].

Во многих работах показана ведущая роль данных частиц в инактивации бактерий [23, 34, 66, 67]. Активные формы кислорода и азота проникают в бактериальную клетку, инициируя в ней окислительный стресс и образование вторичных радикалов, повреждают клеточную цитоплазматическую мембрану, липиды, полисахариды, белки и молекулы ДНК. При этом реакции активных форм кислорода и азота практически со всеми типами молекул имеют высокую константу скорости. Так, константа скорости реакции гидроксильного радикала с важным мембранным фосфолипидом – лецитином – составляет $5.0 \times 10^8 \text{ c}^{-1}$ [68].

Бактерицидный эффект озона связан с его способностью взаимодействовать с диенами, аминами, тиолами, а также инициировать образование димеров тирозина, окисляя его –ОН-группы [68]. Супероксид-анион-радикал является короткоживущей частицей и образуется путем комбинации электрона с молекулой кислорода. Бактерицидный эффект су-

пероксида связан с нестабильностью частицы, что приводит к отрыву электронов от окружающих молекул и образованию из них радикалов.

При обработке культур эукариотических клеток активные частицы кислорода и азота обратимо нарушают клеточный метаболизм и обратимо окисляют белки-интегрины, за счет которых клетки взаимодействуют друг с другом и субстратом, что выражается в утрате способности клеток к адгезии и дезинтеграции клеточного слоя [46, 47].

Подход, основанный на концепции синергетического эффекта различных факторов, был реализован в установке «каскадного барьерного разряда», где сочетается влияние УФ-излучения и прямого воздействия плазмы. В устройстве реакционная камера состоит из двух отдельных частей, одна из которых заполнена эксимерным газом, являющимся УФ-источником, а во второй генерируется классический диэлектрический барьерный разряд и формируются химически активные радикалы и метастабильные частицы. Показано, что в таком устройстве гибель практически всех микроорганизмов происходит в течение нескольких секунд [69].

5. Плазмохимические способы получения биосовместимых покрытий

Создание новых биоматериалов, обладающих высокой биосовместимостью, для изготовления искусственных имплантатов является длительным процессом, требующим тщательных клинических испытаний и существенных экономических затрат. Большинство биоматериалов, применяющихся в медицинской практике в настоящее время, имеют множество недостатков (склонность к коррозии, тромбогенность, провоцирование аллергических и иммунных реакций), которые могут быть устранены путем модификации их поверхности.

Использование плазменных технологий представляет собой эффективный альтернативный подход к модификации и повышению биосовместимости биоматериалов. По сравнению с клас-

сическими методами плазменная модификация не требует длительного времени и является достаточно дешевой технологией. Показано, что модификация биоматериалов в плазме атмосферного и низкого давления может значительно улучшать свойства их поверхностей, не влияя при этом на прочность и биологическую инертность. Кроме того, с помощью плазменных технологий возможно создание новых биоматериалов, обладающих уникальными свойствами. В настоящее время плазменные методы повышения биосовместимости наиболее часто используются для создания ортопедических и дентальных имплантатов и тромборезистентных сосудистых стентов. Наиболее распространенными методами модификации поверхности биоматериалов и создания биосовместимых покрытий являются [70]:

- напыление керамических и оксидных покрытий под действием плазмы атмосферного давления [70–72];
- иммерсионная ионная имплантация под действием плазмы низкого давления;
- плазменная модификация синтетических полимеров и внедрение в их структуру различных биоактивных соединений.

5.1. Иммерсионная ионная имплантация

Иммерсионную ионную имплантацию применяют для повышения биоактивности титановых сплавов, внедряя в их структуру ионы водорода и кислорода, а также кальция, натрия, фосфора [73–75]. Внедрение в структуру титановых сплавов биогенных элементов сглаживает поверхность материалов, существенно улучшает их коррозионную устойчивость и биосовместимость, что приводит к эффективному формированию костной ткани [73].

Модификация поверхности сердечно-сосудистых имплантатов посредством иммерсионной ионной имплантации является одним из способов снижения их тромбогенности и повышения биосовместимости с кровью человека. В ряде работ *in vitro* и *in vivo* показано, что тонкие пленки оксидов титана и полиацетиленовые покрытия, созданные на поверхности полиуретановых, силиконовых материалов и искусственных сердечных клапанов, существенно улучшали смачиваемость материалов, повышали их гемосовместимость, уменьшали адгезию и активацию тромбоцитов (рис. 6) [70], способствовали их покрытию эндотелиальными клетками [70].

С помощью иммерсионной ионной имплантации были созданы атромбогенные углеродные [76] и кремниевые оксинитридные пленки, обладающие одновременно свойствами нитрида и оксида кремния и имеющие низкое сродство к тромбоцитам и фибриногену [77]. В последнее время кремниво-оксинитридные пленки рассматриваются как потенциально интересные материалы для создания на их основе биосенсоров, био-микроэлектромеханических систем, биоматериалов для стоматологии [77, 78].

Созданы также и нанокompозитные полимерные пленки с внедренными в их структуру ионами серебра, обладающие антибактериальной активностью [79]. Антисептические свойства полиэтилена с бронополом и триклозаном, ковалентно связанными с его поверхностью путем иммерсионной ионной имплантации, были исследованы в работах [80, 81]. Полученные материалы обладали выраженными антимикробными свойствами в случае как грамположительных, так и грамотрицательных бактерий. При этом не происходило диффузии антисептика в окружающие ткани [80, 81].

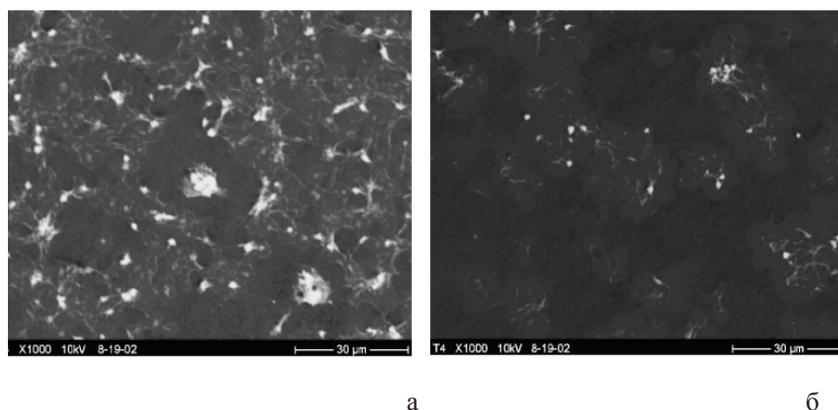


Рис. 6. Адгезия тромбоцитов на поверхности искусственных сердечных клапанов: а) контрольный образец; б) образец, обработанный в низкотемпературной плазме [70].

Плазменные технологии дают возможность получения композитов полимер–антибактериальный агент, обладающих способностью постепенно высвобождать лекарственный препарат и обеспечи-

вающих таким образом его постоянную терапевтическую концентрацию в зоне повреждения в течение длительного времени [70, 82].

5.2. Физико-химические процессы, протекающие при модификации полимерных материалов в неравновесной плазме

Как правило, полимерные материалы характеризуются низкими значениями поверхностной энергии, плохо смачиваются растворителями, плохо склеиваются, имеют низкую адгезию к напыленным слоям металлов и т.п. Одним из наиболее перспективных и современных методов модификации поверхности полимеров является воздействие низкотемпературной плазмы, которое позволяет изменить свойства поверхностей этих материалов в широких пределах и значительно расширить области их использования. С помощью плазмохимических методов возможно получать тонкие покрытия толщиной от 100 Å до нескольких микрометров [83, 84].

Наиболее широко используется обработка полимерных биоматериалов в плазме диэлектрического барьерного разряда. Воздействие плазмы на поверхность полимера позволяет изменять, в основном, его контактные свойства (смачивание, адгезию к тонким слоям металла, наносимого как с помощью вакуумного распыления, так и другими методами, способность к склеиванию, адгезию используемых при печати красителей и т.п.), не влияя при этом на структуру и свойства его внутренних слоев.

Активными в процессе модификации компонентами плазмы могут быть электроны, ионы, возбужденные атомы и молекулы, а также вакуумное ультрафиолетовое (ВУФ) излучение, глубина проникновения которого определяется особенностями его поглощения в зависимости от структуры модифицируемого полимера [85].

При модификации в плазме возможно протекание ряда физико-химических процессов, природа которых в значительной степени зависит как от состава газовой фазы разряда, так и от структуры и состава обрабатываемого полимера, а именно:

- травление поверхности;
- окисление поверхностного слоя;
- сшивка и деструкция полимеров;
- прививка функциональных групп и слоев на поверхность полимера.

Типичным примером низкотемпературной плазмы, используемой для травления полимеров, является разряд во фторсодержащих газах, например, тетрафториде углерода или в его смеси с кислородом. Активными частицами, вызывающими травление полимера, являются атомы фтора, радикалы CF_3 [86].

Окисление поверхностного слоя полимеров в плазме воздуха и кислорода, которое наблюдается для очень широкого круга полимерных материалов, приводит к гидрофилизации за счет образования полярных кислородсодержащих групп, существен-

но изменяющих энергетические свойства поверхности. Возникновение полярных групп под действием плазмы возможно и за счет разрыва связей в специфической структуре полимера, а также путем включения в его состав характерных групп или атомов из газовой фазы плазмы (например, вхождение атомов N и F в структуру полимера). Окисление может происходить также в результате обработки полимера в плазме инертных газов и последующего контакта с кислородом воздуха. В этом случае кислородсодержащие группы являются результатом вторичных реакций свободных радикалов, образующихся при действии плазмы, с кислородом воздуха [86].

Разряд в атмосфере инертных газов и воздуха может приводить к сшиванию поверхностного слоя для ряда полимерных материалов (полиэтилен высокой плотности, поливинилхлорид, полидиметилсилоксан), изменяя его диффузионные характеристики. Количество сшивок и предельная концентрация их в поверхностном слое зависят как от условий обработки, так и, в большей степени, от структуры полимера [87]. Сшивание приводит к созданию барьерного слоя, снижающего диффузию токсичных низкомолекулярных продуктов на поверхность изделия, а также повышает микротвердость и поверхностную износостойкость полимера [88] меняет мобильность полимерных цепей, что оказывает влияние на процессы адгезии и роста клеток на поверхности [89, 90]. Так, плазмохимическая модификация полимерных материалов, таких как поли-(ε-капролактон), поли-(D,L-лактид), полистирол, сополимер молочной и гликолевой кислот, в диэлектрическом барьерном разряде приводила к повышению гидрофильности их поверхности и стимулировала адгезию, пролиферацию и дифференцировку клеток [89–93].

Традиционно используемая в культуральных работах пластиковая посуда не обеспечивает строгой ориентации и локализации клеток на своей поверхности. В то же время четкая ориентация культивируемых клеток часто необходима для их адекватного роста и дифференцировки. Подложки, поддерживающие строгую топологию, были созданы на основе полиэтиленовой пленки, полученной в диэлектрическом барьерном разряде. Данные подложки обеспечивали дифференцировку адгезированных на ней хрящевых клеток и макрофагов человека U937, которые располагались на поверхности в строго определенном порядке [93].

Прививка очень тонких слоев полимеров различной химической природы позволяет полностью изменить поверхностные характеристики материала-подложки [94–98] и получить композиты с новыми свойствами. Например, материал, полученный посредством прививки на поверхность полипропи-

леновых волокон акриловой кислоты, обладал повышенной смачиваемостью и быстрым испарением воды с поверхности [99].

Наиболее часто для обработки полимерных материалов применяется плазма аммиака, кислорода, воздуха и водяного пара, что приводит к формированию на поверхности полимера функциональных групп, таких как $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $\text{C}=\text{O}$, $-\text{OH}$, простых и сложных эфирных, лактонных и др. [100–102]. Воздействие разряда в атмосфере инертных газов приводит к образованию активных свободных радикалов, которые на воздухе превращаются в гидроперекисные и перекисные, а затем – в стабильные кислородсодержащие полярные группы [94].

Положительно заряженные аминокислоты, образующиеся в результате плазмохимической модификации на поверхности материала, повышают адгезию к полимерной поверхности отрицательно заряженных клеток, а на различных активных функциональных группах могут быть иммобилизованы белки и пептиды, специфически связывающиеся с клеточными рецепторами [103, 104]. В ряде исследований была выполнена обработка в плазме кислорода, гелия, углекислого газа или аммиака полимеров (политетрафторэтилена, полистирола, полиэтилентерефталата, полиуретана) и адсорбция различных белков, таких как альбумин, ламинин, коллаген I типа, витронектин, фибронектин, фибриноген и тромбомодулин [105–107]. Подобная модификация усиливала адгезию эндотелиоцитов к полученным материалам, а в случае тромбомодулина придавала противотромботические свойства. Последующая иммобилизация на коллагене и ламинине биоактивных молекул простагландина E_2 , гепарина и фосфатидилхолина также повышала совместимость полученных композитных материалов с кровью [107].

До недавнего времени воздействие плазмы на полимеры рассматривали как процесс, связанный с изменением только их поверхностных свойств. Однако известно, что ВУФ-излучение плазмы может проникать вглубь полимера, причем глубина его проникновения и поглощение в значительной степени зависят от структуры и свойств материала [85].

Методом прививочной полимеризации моноакрилата полиэтиленоксида, инициированной ВУФ-излучением, модифицировали физико-химические свойства поверхности полиэтиленов низкой и высокой плотности. При этом на ВУФ-облученной поверхности полимера наблюдались разрыв химических связей $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$ и $\text{C}-\text{O}$, входящих в состав молекул полиэтиленоксида, и образование функциональных карбонильных групп. ВУФ-иницированная прививочная полимеризация моноакрилата полиэтиленоксида на поверхности полиэтиленов приводила к уменьшению угла смачивания поверх-

ности [108], снижению количества адсорбированного альбумина и ингибированию процессов адгезии и активации тромбоцитов на поверхности [109].

6. Применение электронно-пучковой плазмы

Электронно-пучковая плазма (ЭПП) генерируется инжекцией электронного пучка (ЭП) в плотную газообразную среду. В столкновениях быстрых электронов с молекулами газа ЭП рассеивается, а также стимулирует разнообразные элементарные процессы, главными из которых являются ионизация и возбуждение газа. Образующиеся при этом частицы вступают в плазмохимические реакции, кинетика которых определяется как родом взаимодействующих частиц, так и температурой плазмообразующей среды [110]. Принцип генерации ЭПП и установки, реализующие данный процесс, в том числе и для биомедицинских приложений, подробно описаны в работах [111, 112].

Известные применения ЭПП основаны на ее тепловом, плазмохимическом и радиационно-химическом воздействии на вещество, которые в зависимости от условий генерации, как правило, проявляются в различных сочетаниях. Термические процессы, сопровождающиеся нагревом плазмообразующего газа, и материалов, помещенных в ЭПП, обусловлены энергосвободением при торможении быстрых электронов в твердой среде. Радиационно-химические процессы тоже связаны с воздействием на вещество быстрых электронов, требуют достаточно высоких энергий электронов (обычно более 150 кэВ) и могут сопровождаться нагревом обрабатываемого объекта. В плазмохимических процессах, в отличие от процессов радиационно-химических, участвуют не только и не столько быстрые электроны, но и ионы, радикалы и плазменные электроны.

В литературных источниках имеются лишь единичные указания на использование плазмохимических превращений в ЭПП в технике и технологиях. В большинстве работ ЭПП применяется для создания новых высоко технологичных материалов аэрокосмической техники, осаждения покрытий и тонких пленок, в основном, для микроэлектроники [113]. В качестве примера гетерофазных плазмохимических процессов с участием электронно-пучковой плазмы азота и кислорода можно привести синтез покрытий из нитрида титана, а также медных и алюминиевых покрытий на полимерных субстратах, обладающих высокой адгезионной способностью к подложкам, и получение полимера с высокой степенью фторирования при обработке полиэтилена в ЭПП смеси аргона и гексафторида серы [114]. В ряде работ изучалась возможность применения электронно-пучковой плазмы для изменения строения и

состава битумов и гуминовых веществ бурых углей и модификации льняных волокон, чистой целлюлозы, целлюлозных материалов, а также бумаги, древесины, крахмала и торфа [115, 116].

Приложениям ЭПП к биологическим и медицинским задачам посвящено лишь ограниченное количество исследований. Исследовалась функционализация пластиковых материалов из полистирола и полипропилена для культуральных работ [117]. В работах [118–120] были исследованы физико-химические механизмы деструкции и модификации глобулярных и фибриллярных белков и полисахаридов в ЭПП различных газов и разработаны подходы к контролю процессам этих процессов путем управления условиями плазмохимических реакций. Низкомолекулярные продукты, полученные при обработке в ЭПП различных газов, обладали биологической активностью. Пептиды, полученные при деструкции белка плазмы крови фибрин-мономера в ЭПП инертных газов и паров воды, ингибировали способность тромбоцитов к агрегации [119, 120], а низкомолекулярные водорастворимые продукты ЭПП-деструкции хитозана оказывали антимикробный эффект [120].

Заключение

Плазмохимические технологии представляют огромный интерес для современной медицины, биологии и биотехнологии и являются перспективными методами решения целого ряда актуальных проблем: стерилизации, создания новых биосовместимых материалов и покрытий, стимулирования клеточной регенерации, лечения воспалительных заболеваний, обработки ран. Основными видами плазмы, применяемыми для решения биомедицинских задач, является плазма газовых разрядов различных частотных диапазонов. Число работ, в которых исследуется применение электронно-пучковой плазмы в области биомедицины, крайне ограничено, и они носят отрывочный, фрагментарный характер. В то же время совокупность физико-химических процессов, протекающих в ЭПП, делают ее уникальным инструментом воздействия на биоматериалы с целью модификации их свойств и получения биоактивных соединений.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант 15-08-05724_a).

Список литературы / References:

1. Лебедев Ю.А. Введение в плазмохимию // Тезисы докл. электронной Школы по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ. Иваново, 15 апреля – 30 октября 1999 [Электронный ресурс]: main.isuct.ru/files/konf/plasma/LECTIONS/Lebedev_lecture.html;

Lebedev Yu.A. Vvedenie v plazmokhimiyu (Introduction to plasma chemistry) // Tezisy dokl. ehlektronnoj Shkoly po plazmokhiii dlya molodykh uchenykh Rossii i stran SNG (Abstracts of e-school on plasma chemistry for young scientists from Russia and CIS countries). Ivanovo, 15 April – 30 October, 1999 [E-resource]: main.isuct.ru/files/konf/plasma/LECTIONS/Lebedev_lecture.html.

2. Белогривцев В.М., Коротеев А.С., Ризаханов Р.Н., Шишканов И.И., Ярцев А.М. // Изв. АН СССР. Энергетика и транспорт. 1991. № 3. С. 26–34; Belogrivcev V.M., Koroteev A.S., Rizakhanov R.N., Shishkanov I.I., Yartsev A.M. // Izv. AN SSSR. Energetika i transport (Bul. Acad. of Sciences USSR. Energy and Transport). 1991. № 3. P. 26–34.

3. Улесова А.В., Гречко А.А., Садова С.Ф. // Химические волокна. 2008. № 2. С. 44–47;

Ulesova A.V., Grechko A.A., Sadova S.F. // Khimicheskie volokna (Chemical Fibers). 2008. № 2. P. 44–47.

4. Sharafutdinov R.G., Khmela S.Ya., Shchukin V.G., Ponomarev M.V., Baranov E.A., Volkov A.V., Semenova O.I., Fedina L.I., Dobrovolsky P.P., Kolesov B.A. // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2005. V. 89. № 2-3. P. 99–111.

5. Шарафутдинов Р.Г., Зарвин А.Е., Мадирбаев В.В., Гагачев В.В., Гартвич Г.Г. // Письма в ЖТФ. 2005. Т. 31. № 15. С. 23–28;

Sharafutdinov R.G., Zarvin A.E., Madirbaev V.V., Gagachev V.V., Gartvich G.G. // Pis'ma v ZHTF (Technical Physics Lett.). 2005. V. 31. № 15. P. 23–28.

6. Ichiki T., Sugiyama Y., Taura R., Koidesawa T., Horiike Y. // Thin Solid Films. 2003. V. 435. № 1-2. P. 62–68.

7. Ehlbeck J., Schnabel U., Polak M., Winter J., von Woedtke T., Brandenburg R., von dem Hagen T., Weltmann K.D. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2011. V. 44. № 1. P. 013002 (18 pp.).

8. Daeschlein G., von Woedtke T., Kindel E., Brandenburg R., Weltmann K.D., Junger M. // Plasma Process. Polym. 2010. V. 7. № 3-4. P. 224–230.

9. Goree J., Liu B., Drake D. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. № 16. P. 3479–3486.

10. Goree J., Liu B., Drake D., Stoffels E. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2006. V. 34. № 4. P. 1317–1324.

11. Bae Y.S., Lee W.C., Ko K.B., Lee Y.H., Namkung W., Cho M.H. // J. Korean Phys. Soc. 2006. V. 48. № 1. P. 67–74.

12. Lai W., Lai H., Kuo S.P., Tarasenko O., Levon K. // Phys. Plasmas. 2005. V. 12. № 2. P. 023501–023506.

13. von Woedtke Th., Reuter S., Massur K., Weltmann K.-D. // Physics Rep. 2013. V. 530. № 4. P. 291–320.

14. Laroussi M., Leipold F. // Int. J. Mass. Spectrom. 2004. V. 233. № 1-3. P. 81–86.

15. Opretzka J., Benedikt J., Awakowicz P., Wunderlich J., von Keudell A. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2007. V. 40. № 9. P. 2826–2830.
16. Youngblood T., Ong J.L. // *Implant. Dent.* 2003. V. 12. № 1. P. 54–60.
17. Siemens W. // *Poggendorfs Ann. Phys. Chem.* 1857. V. 12. P. 66–122.
18. Abou-Ghazala A., Katsuki S., Schoenbach K.H., Dobbs F.C., Moreira K.R. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2002. V. 30. № 4. P. 1449–1453.
19. Laroussi M. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2002. V. 30. № 4. P. 1409–1415.
20. Laroussi M. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2006. V. 24. № 3. P. 1188–1191.
21. Birmingham J.G., Hammerstrom D.J. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2006. V. 28. № 1. P. 51–55.
22. Laroussi M., Alexeff I., Klang W.L. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2000. V. 28. № 1. P. 184–188.
23. Montie T.C., Kelly-Wintenberg K., Roth J.R. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2000. V. 28. № 1. P. 41–50.
24. Rutala W.A., Gergen M.F., Weber D.J. // *Amer. J. Infect. Control.* 1998. V. 26. № 4. P. 393–398.
25. Vassal S., Favennec L., Ballet L.-J., Brasseur P. // *Amer. J. Infect. Control.* 1998. V. 26. № 2. P. 136–138.
26. Deng X.T., Shi J.J., Shama G., Kong M.G. // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. № 15. P. 153901 (3 pp.).
27. Yu O.S., Huang C., Hsieh F.-H., Huff H., Duan Y. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. № 1. P. 013903 (3 pp.).
28. Laroussi M., Mendis D.A., Rosenberg M. // *New J. Phys.* 2003. V. 5. № 4. P. 41.1–41.10.
29. Sun Y., Qiu Y., Nie A., Wang X. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2007. V. 35. № 5. P. 1496–1500.
30. Vleugels M., Shama G., Deng X.T., Greenacre E., Brocklehurst T., Kong M.G. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2005. V. 33. № 2. P. 824–828.
31. Jin Y., Ren C., Xiu Z., Wang D., Wang Y., Hong Y. // *Plasma Sci. Tech.* 2006. V. 8. № 6. P. 720–723.
32. Thiagarajan M., Alexeff I., Parameswaran S., Beebe S. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2005. V. 33. № 2. P. 322–323.
33. Fridman G., Friedman G., Gutsol A., Shekhter A.B., Vasilets V.N., Fridman A. // *Plasma Process. Polym.* 2008. V. 5. № 6. P. 503–533.
34. Herrmann H.W., Henins I., Park J., Selwyn G.S. // *Phys. Plasmas.* 1999. V. 6. № 5. P. 2284–2289.
35. Kuo S.P., Popovic S., Tarasenko O., Rubinraut M., Rascovic M. // *Plasma Sources Sci. Technol.* 2007. V. 16. № 3. P. 581–586.
36. Hong Y.C., Uhm H.S. // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 89. № 22. P. 221504 (3 pp.).
37. Laroussi M., Lu X. Room-temperature plasma for biomedical applications // *Appl. Phys. Lett.* 2005. V. 87. № 11. P. 113902.
38. Abramzon N., Joaquin J.C., Bray J., Brelles-Marino G. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2006. V. 34. № 4. P. 1304–1309.
39. Мисюн Ф.А., Беседин Э.В., Гостев В.А., Образцова А.М. Влияние холодной плазмы на культуру патогенного стафилококка при экспериментальном язвенном кератите [Электронный ресурс]: http://www.medicine.onego.ru/prakt/opht/o02_a.shtml;
- Misyun F.A., Besedin E.V., Gostev V.A., Obrazcova A.M. Vliyanie kholodnoj plazmy na kul'turu patogennogo stafilokokka pri ehksperimental'nom yazvennom keratite (The influence of colloidal plasmas on Culture pathogenic of Staphylococcus in experimental ulcerative keratitis) [E-resource]: http://www.medicine.onego.ru/prakt/opht/o02_a.shtml.
40. Мисюн Ф.А., Беседин Э.В., Гостев В.А., Комкова О.П. Экспериментальное воздействие холодной плазмы на роговую оболочку [Электронный ресурс]: http://www.medicine.onego.ru/prakt/opht/o03_a.shtml;
- Misyun F.A., Besedin E.V., Gostev V.A., Komkova O.P. Eksperimental'noe vozdeystvie kholodnoj plazmy na rogovuyu obolochku (Experimental effect of cold plasma on corneas) [E-resource]: http://www.medicine.onego.ru/prakt/opht/o03_a.shtml.
41. Мисюн Ф.А., Гостев В.А. Применение холодной плазмы для лечения флегмоны века [Электронный ресурс]: http://www.medicine.onego.ru/prakt/opht/o05_a.shtml;
- Misyun F.A., Gostev V.A. Primenenie kholodnoj plazmy dlya lecheniya flegmony veka (Application of cold plasma for the treatment of cellulitis century) [E-resource]: http://www.medicine.onego.ru/prakt/opht/o05_a.shtml.
42. Sosnin E.A., Stoffels E., Erofeev M.V., Kieft I.E., Kunts S.E. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2004. V. 32. № 4. P. 1544–1550.
43. Kieft I.E., Broers J.L.V., Caubet-Hilloutou V., Slaaf D.W., Ramaekers F.C.S., Stoffels E. // *Bioelectromagnetics.* 2004. V. 25. № 5. P. 362–368.
44. Stoffels E. // *Contr. Plasma. Phys.* 2007. V. 47. № 1-2. P. 40–48.
45. Yonson S., Coulombe S., Leveille V., Leask R.L. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. V. 39. № 16. P. 3508–3513.
46. Coulombe S., Leveille V., Yonson S., Leask R.L. // *Pure Appl. Chem.* 2006. V. 78. № 6. P. 1137–1146.
47. Leveille V., Coulombe S. // *Plasma Sour. Sci. Technol.* 2005. V. 14. № 3. P. 467–476.
48. Fridman A., Chirikov A., Gutsol A. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. № 2. P. R1–R24.
49. Fridman G., Shereshevsky A., Jost M.M., Brooks A.D., Fridman A., Gutsol A., Vasilets V., Friedman G. // *Plasma Chem. Plasma Process.* 2007. V. 27. № 2. P. 163–176.
50. Скобелкин О.К., Брехов Е.И., Литвин Г.Д. // *Хирургия.* 1987. № 4. С. 75–78;

- Skobelkin O.K., Brekhov E.I., Litvin G.D. // *Khirurgiya (Surgery)*. 1987. № 4. P. 75–78.
51. Glover J.L., Bendick P.L., Link W.J., Plunkett R.J. // *Lasers Surg. Med.* 1982. V. 2. № 1. P. 101–106.
52. Stalder K.R., McMillen D.F., Woloszko J. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. № 11. P. 1728–1738.
53. Kalghatgi S., Fridman G., Cooper M., Nagaraj G., Peddinghaus M., Balasubramanian M., Vasilets V.N., Gutsol A.F., Fridman A., Friedman G. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2007. V. 35. № 5. P. 1559–1566.
54. Philip N., Saudi B., Crevier M.C., Moisan M., Barbeau J., Pelletier J. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2002. V. 30. № 4. P. 1429–1436.
55. Moisan M., Boudam K., Caringnan D., Keoack D., Levif P., Barbeau J., Seguin J., Kutasi K., Elmoulaj B., Thellin O., Zorzi W. // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2013. V. 63. № 1. P. 10001. DOI: <http://dx.doi.org/10.1051/epjap/2013120510>
56. Rahul R., Stan O., Rahman A., Littlefield E., Hoshimiya K., Yalin A.P., Sharma A., Pruden A., Moore C.A., Yu Z., Collins G.J. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2005. V. 38. № 11. P. 1750–1759.
57. Boudam M.K., Moisan M., Saudi B., Popovici C., Gherardi N., Massines F. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2006. V. 39. № 16. P. 3494–3507.
58. Moisan M., Barbeau J., Crevier M.C., Pelletier J., Philip N., Saudi B. // *Pure. Appl. Chem.* 2002. V. 74. № 3. P. 349–358.
59. Weltmann K.-D., von Woedtke Th. // *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 2011. V. 55. № 1. P. 13807. DOI: <http://dx.doi.org/10.1051/epjap/2011100452>
60. Challis L.J. // *Bioelectromagnetic. Supplement.* 2005. V. 26. Suppl. 7. P. 98–106.
61. Mendis D.A., Rosenberg M., Azam F. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2000. V. 28. № 4. P. 1304–1306.
62. Akishev Yu.S., Grushin M.E., Karalnik V.B., Monich A.E., Pankin M.V., Trushkin N.I., Kholodenko V.P., Chugunov V.A., Zhirkova N.A., Irkhina I.A., Kobzev E.N. // *Plasma Phys. Rep.* 2006. V. 32. № 12. P. 1052–1061.
63. Laroussi M., Leipold F. // *Int. J. Mass. Spectrom.* 2004. V. 233. № 1-3. P. 81–86.
64. Hu H., Liang H., Li J. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2007. V. 35. № 3. P. 619–622.
65. Namihira T., Tsukamoto S., Wang D., Katsuki S., Hackam R., Okamoto K., Akiyama H. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2000. V. 28. № 1. P. 109–114.
66. Birmingham J.G. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2004. V. 32. № 4. P. 1526–1531.
67. Stoffels E., Kieft I.E., Sladek R.E.J. // *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2003. V. 36. № 23. P. 2908–2913.
68. Gaunt L.F., Beggs C.B., Georghiou G.E. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2006. V. 34. № 4. P. 1257–1269.
69. Heise M., Neff W., Franken O., Muranyi P., Wunderlich J. // *Plasmas Polym.* 2004. V. 9. № 1. P. 23–33.
70. Chu P.K. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2007. V. 35. № 2. P. 181–187.
71. Dudek A., Mosialek M., Mordarski G., Socha R.P., Rapacz-Kmita A. // *Arch. Metall. Mater.* 2011. V. 56. № 4. P. 1249–1255.
72. Vayssieres L., Chaneac C., Trone E., Joliver J.P. // *J. Colloid. Interface Sci.* 1998. V. 205. № 2. P. 205–212.
73. Tian X., Gong C., Yang S., Luo Z., Fu R., Chu P.K. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2006. V. 34. № 4. P. 1235–1240.
74. Krupa D., Baszkiewicz J., Kozubowski J., Barcz A., Sobczak J.W., Bilinski A., Lewandowska-Szumiel M., Rajchel B. // *Biomaterials.* 2005. V. 26. № 16. P. 2847–2856.
75. Maitz M.F., Poon R.W.Y., Liu X.Y., Pham M.-T., Chu P.K. // *Biomaterials.* 2005. V. 26. № 27. P. 5465–5473.
76. Chu P.K., Tang B.Y., Wang L.P., Wang X.F., Wang S.Y., Huang N. // *Rev. Sci. Instrum.* 2001. V. 72. № 3. P. 1660–1665.
77. Wan G.J., Huang N., Kwok S.C.H., Shao Zh., Y., Zhao A.S., Yang P., Chu P.K. // *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2006. V. 34. № 4. P. 1160–1165.
78. Grayson A.C.R., Shawgo R.A.S., Johnson A.M., Flynn N.T., Yawen L.I., Cima M.J., Langer R. A. // *Proc. IEEE.* 2004. V. 92. № 1. P. 6–21.
79. Biederman H. // *European Cells and Materials.* 2003. V. 6. Suppl. 1. P. 28.
80. Zhang W., Chu P.K., Ji J.H., Zhang Y., Liu X., Fu R.K.Y., Ha P.C.T., Yan Q. // *Biomater.* 2006. V. 27. № 1. P. 44–51.
81. Zhang W., Chu P.K., Ji J.H., Zhang Y., Fu R.K.Y., Yan Q. // *Polymer.* 2006. V. 47. № 3. P. 931–936.
82. Weltmann K.-D., von Woedtke Th., Brandenburg R., Ehlbeck J. // *Chem. Listy.* 2008. V. 102. P. 1450–1451.
83. Rybkin V., Bessarab A., Kuvaldina E., Maximov A.I., Titov V.A. // *Pure Appl. Chem.* 1996. V. 68. № 5. P. 1041–1045.
84. Рыбкин В.В. // *Соросовский образовательный журнал.* 2000. Т. 6. № 3. С. 58–63;
- Rybkin V.V. // *Sorosovskij obrazovatel'nyj zhurnal (Soros Educational Journal).* 2000. V. 6. № 3. P. 58–63.
85. Vasilets V.N., Hirata I., Iwata H., Ikada Y. // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1998. V. 36. № 13. P. 2215–2222.
86. Пономарев А.Н., Василец В.Н. // *Тезисы докл. электронной Школы по плазмохимии для молодых ученых России и стран СНГ. Иваново, 15 апреля – 30 октября 1999 [Электронный ресурс]:* main.isuct.ru/files/konf/plasma/LECTIONS/Ponomarev_Vasiletc.html;
- Ponomarev A.N., Vasilec V.N. // *Tezisy*

- dokl. ehlektronnoj Shkoly po plazmokhimi dlya molodykh uchenykh Rossii i stran SNG: (E-School on plasma chemistry for young scientists from Russia and CIS countries) Ivanovo, April 15 – October 30, 1999 [E-resource]: main.isuct.ru/files/konf/plasma/LECTIONS/Ponomarev_Vasiletc.html.
87. Vasilets V.N., Tikhomirov L.A., Ponomarev A.N. // High Energy Chem. 1981. V. 15. № 2. P. 115–119.
88. Vasilets V.N., Nakamura K., Uyama Y., Ogata S., Ikada Y. // Polymer. 1998. V. 39. № 13. P. 2875–2881.
89. Yildirim E.D., Ayan H., Vasilets V., Fridman A., Guceri S., Sun W. // Plasma Process. Polym. 2008. V. 5. № 1. P. 58–66.
90. Yildirim E.D., Pappas D., Guceri S., Sun W. // Plasma Process. Polym. 2011. V. 8. № 3. P. 256–267.
91. Zhao J.-H., Wang J., Tu M., Luo B.H., Zhou C.R. // Biomed. Mater. 2006. V. 1. № 4. P. 247–252.
92. Briem D., Strametz S., Schroder K., Meenen N.M., Lehmann W., Linhart W., Ohl A., Rueger J.M. // J. Mater. Sci. Mater. Med. 2005. V. 16. № 7. P. 671–677.
93. Girard-Lauriault P.-L., Mwale F., Iordanova M., Demers C., Desjardins P., Wertheimer M.R. // Plasma Process. Polym. 2005. V. 2. № 3. P. 263–270.
94. Пискарев М.С., Батуашвили М.Р., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Шмакова Н.А., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 6. С. 570–573; Piskarev M.S., Batuasvili M.R., Gil'man A.B., Yablokov M.Y., Shmakova N.A., Kuznecov A.A. // Khimiya vysokikh ehnergij (High Energy Chemistry). 2010. V. 44. № 6. P. 570–573.
95. Яблоков М.Ю., Гильман А.Б., Кечекьян А.С., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 3. С. 263–264; Yablokov M.Y., Gil'man A.B., Kechek'yan A.S., Kuznecov A.A. // Khimiya vysokikh ehnergij (High Energy Chemistry). 2012. V. 46. № 3. P. 263–264.
96. Демина Т.С., Яблоков М.Ю., Гильман А.Б., Акопова Т.А., Зеленецкий А.Н. // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46. № 1. С. 64–69; Demina T.S., Yablokov M.Y., Gil'man A.B., Akopova T.A., Zeleneckij A.N. // Khimiya vysokikh ehnergij (High Energy Chemistry). 2012. V. 46. № 1. P. 64–69.
97. Провоторова Д.А., Каблов В.Ф., Озерин А.Н., Гильман А.Б., Яблоков М.Ю., Аксенов В.И., Кейбал Н.А. // Клеи, герметики, технологии. 2013. № 1. С. 34–36; Provotorova D.A., Kablov V.F., Ozerin A.N., Gil'man A.B., Yablokov M.Y., Aksenov V.I., Kejbal N.A. // Klei, germetiki, tekhnologii (Adhesives, Sealants, Technology). 2013. № 1. P. 34–36.
98. Пискарев М.С., Гильман А.Б., Щеголихин А.Н., Шмакова Н.А., Яблоков М.Ю., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 5. С. 381–388; Piskarev M.S., Gil'man A.B., Shshegolikhin A.N., Shmakova N.A., Yablokov M.Y., Kuznecov A.A. // Khimiya vysokikh ehnergij (High Energy Chemistry). 2013. V. 47. № 5. P. 381–388.
99. Cernakova L., Kovacik D., Zahoranova A., Cernak M., Mazur M. // Plasma Chem. Plasma Process. 2005. V. 25. № 4. P. 427–437.
100. Favia P., d'Agostion R. // Surf. Coat. Technol. 1998. V. 98. № 1-3. P. 1102–1106.
101. Yang J., Shi G.X., Bei J., Wang S.G., Cao Y., Shang Q., Yang G., Wang W. // J. Biomed. Mater. Res. 2002. V. 62. № 3. P. 438–446.
102. Bhoj A.N., Kushner M. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2006. V. 39. № 8. P. 1594–1598.
103. Ho M.N., Hou L.T., Tu D.Y., Hsieh H.J., Lai J.Y., Chen W.J., Wang D.M. // Macromol. Biosci. 2006. V. 6. № 1. P. 90–98.
104. Hu Y.H., Winn S.R., Krajbich I., Hollinger J.O. // J. Biomed. Mater. Res. 2003. V. 64. № 4. P. 583–590.
105. Ertel S.I., Ratner B.D., Horbett T.A. // J. Biomedical Mater. Res. 1990. V. 24. № 12. P. 1637–1659.
106. Chen M., Zamora P.O., Som P. // J. Biomater. Sci. Polymer Edn. 2003. V. 14. № 9. P. 917–935.
107. Pu F.R., Williams R.L., Markkula T.K., Hunt J.A. // Biomaterials. 2002. V. 23. № 24. P. 4705–4718.
108. Elsner C., Pender A., Hanhel M., Konieczny R., Kuhnel C., Buchmeiser M.R. // Macromol. Mater. Eng. 2009. V. 294. № 6-7. P. 422–431.
109. Полухина О.С., Василец В.Н., Севастьянов В.И. // Перспективные материалы. 2003. № 5. С. 58–65; Polukhina O.S., Vasilec V.N., Sevast'yanov V.I. // Perspektivnyye materialy (Journal of Advanced Materials). 2003. № 5. P. 58–65.
110. Бычков В.Л., Юровский В.А. // Теплофизика Высоких Температур. 1993. Т. 31. № 1. С. 8–17; Bychkov V.L., Yurovskij V.A. // Teplofizika vysokikh temperatur (High Temperature). 1993. V. 31. № 1. P. 8–17.
111. Васильева Т.М., Баяндина Д.В. // Приборы и техника эксперимента. 2010. Т. 53. № 2. С. 142–150; Vasil'eva T.M., Bayandina D.V. // Pribory i tekhnika ehksperimenta (Instruments and Experimental Techniques). 2010. V. 53. № 2. P. 142–150.
112. Vasilieva T.M. // IEEE Trans. Plasma Sci. 2010. V. 38. № 8. P. 1903–1907.
113. Yu Z., Luo Z., Sheng T.Y., Zarnani H., Lin C., Collins G.J. // IEEE Trans. Plasma Sci. 1990. V. 18. № 5. P. 753–765.
114. Leonhardt D., Muratore C., Walton S.G. // In: Proceed. of 31st IEEE Inter. Conf. of Plasma Science, Baltimore, USA, 28 June – 1 July 2004, P. 170.
115. Соколов О.М., Васильев М.Н., Чухчин Д.Г. // Изв. ВУЗов. Лесной журнал. 1999. № 2-3. С. 167–175; Sokolov O.M., Vasil'ev M.N., Chukhchin D.G. // Izv. VUZov. Lesnoj zhurnal (Bul. of Higher

Educational Institutions. Forest Journal). 1999. № 2-3. P. 167–175.

116. Чухчин Д.Г., Казаков Я.В. // Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов: сб. науч. тр. Архангельск, 1997. Вып. 3. С. 82–84;

Chukhchin D.G., Kazakov Y.V. // Okhrana okruzhayushchej sredy i racional'noe ispol'zovanie prirodnykh resursov: sb. nauch. tr. (Environmental protection and rational use of natural resources: collection of scientific works). Arkhangel'sk, 1997. Iss. 3. P. 82–84.

117. Lokk E.H., North S.H., Walton S.G., Taitt C.R. Electron beam-generated plasmas for biomaterial

processing / Drexel Plasma Institute. 2011. www.plasmainstitute.org/2011/02/22

118. Васильева Т.М., Чухчин Д.Г. // Химия высоких энергий. 2010. Т. 44. № 5. С. 468–475;

Vasil'eva T.M., Chukhchin D.G. // Khimiya vysokikh ehnergij (High Energy Chemistry). 2010. V. 44. № 5. P. 468–475.

119. Vasilieva T.M., Mahir A.H., Vasiliev M.N. // Sensor Lett. 2008. V. 6. № 4. P. 496–501.

120. Vasilieva T.M. The controllable production of peptides inhibiting the platelet aggregation by the electron-beam plasma technologies // In: Peptide Science 2007 / Ed. S. Aimoto, S. Ono. The Japanese Peptide Society, 2008. P. 35–38.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ГУАНИДИНА
В АНТИСЕПТИЧЕСКИХ СРЕДСТВАХ МЕТОДОМ ДВУХФАЗНОГО ТИТРОВАНИЯ**

**Л.А. Носикова¹, доцент, К.А. Шестаков², заведующий лабораторией,
А.Н. Кочетов^{3,@}, химик-аналитик, О.И. Коцур², специалист**

¹ Кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

² Испытательный лабораторный центр ГУП «Московский городской центр дезинфекции», Москва, 129337 Россия

³ Испытательная аналитическая лаборатория ЗАО «МЕТТЭМ-Технологии», г. Балашиха, Московская обл., 143900 Россия

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

Предложен титриметрический метод определения солей полигексаметиленгуанидина и полигексаметиленбигуанидина в антисептических средствах. Определение проводили методом двухфазного титрования в системе вода-хлороформ раствором додецилсульфата натрия в присутствии индикатора бромфенолового синего, окончание титрования устанавливали визуально. Предложенный метод не требует сложной подготовки, специального оборудования, отличается малым временем анализа (10–15 мин) и может быть рекомендован для проведения контроля качества антисептических средств.

Ключевые слова: полигексаметиленгуанидин, титриметрия, спектрофотометрия, антисептики, количественный анализ.

**THE DETERMINATION OF POLYMERIC DERIVATIVES OF GUANIDINE
IN DISINFECTANTS BY TWO-PHASE TITRATION**

L.A. Nosikova¹, K.A. Shestakov², A.N. Kochetov^{3,@}, O.I. Kozoor²

¹ M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies, Moscow, 119571 Russia

² Moscow City Center for Disinfection, Moscow, 129337 Russia

³ CJCS «METTEM-Technology», Balashikha, Moscow region, 143900 Russia

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

The article considers the results of identifying the disinfectant water-soluble guanidines polymers by means of methods including spectrophotometry, infrared spectroscopy, fluorescence analysis, as well as the use of gold nanoparticles. The present work describes the results of polyhexamethyleneguanidine (PHMG) identification in finished compositions. It is shown that auxiliary components such as quaternary ammonium compounds prevent the identification of the PHMG in the mixture. So, most known methods are ineffective or require additional manipulations. The method of quantitative analysis of polyhexamethyleneguanidine (PHMG) and polyhexamethylenebiguanidine (PHMB) in disinfectants by means of two-phase titration with sodium dodecyl sulfate in the presence of bromophenol blue indicator was proposed. The end point was detected visually. This method allows taking into account the additive contributions of quaternary ammonium compounds in PHMG titration results. In this case, the titration at all stages of the determination of PHMG is conducted with sodium dodecyl

sulfate solutions with the same concentrations and the same weighed portions of sample are taking. Other disinfectants, namely hydrogen peroxide, alcohols, primary, secondary, tertiary amines, including *N,N*-bis(3-aminopropyl)dodecylamine present in the solution do not interfere with the identification of PHMG.

Keywords: polyhexamethyleneguanidine, titrimetry, spectrophotometry, antiseptics, quantitative analysis.

Кожные антисептики широко применяются для профилактики инфекционных заболеваний. Одним из действующих веществ кожных антисептиков являются полимерные производные гуанидина [1], в частности, полигексаметиленгуанидин (ПГМГ) (рис. 1 А), обладающий антибактериальным и фунгицидным действием. В России имеют госрегистра-

цию такие средства, как «Saniderm»^[1], «Sanitelle PX», «Sanitelle PX гель», «Соната-Септ»^[2], «ТефлексА»^[3], содержащие полигексаметиленгуанидина гидрохлорид в массовой доле от 0.1 до 0.4%. В ряде случаев, в основном, за рубежом, в антисептических средствах применяется аналог – полигексаметиленбигуанидин (ПГМБ) (рис. 1 Б).

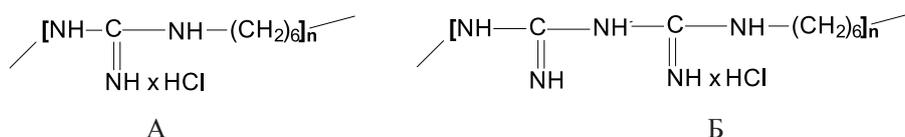


Рис. 1. Структурные формулы:

А – полигексаметиленгуанидин гидрохлорид ПГМГ (n = 50–60);
 Б – полигексаметиленбигуанидин гидрохлорид ПГМБ (n = 10–13).

Известен способ фотометрического определения ПГМГ в виде комплекса с йодом [2]. Однако присутствующие в обладающих сложными составами антисептических средствах вспомогательные компоненты могут искажать результаты измерений.

Для определения содержания ПГМГ в антисептических средствах часто применяются другие фотометрические методы, например, основанные на образовании ассоциатов ПГМГ с красителем, в частности, эозином [3], сопровождающемся изменением цвета полученного раствора. Поскольку данные ассоциаты нестабильны и обладают низкой растворимостью в условиях анализа, это может приводить к возникновению ошибок при проведении измерений. Также предложены фотометрические методики с применением красителей бромфенолового красного [4] и фенолового красного [5], требующие достаточно сложных расчетов и калибровки.

Описан фотометрический метод определения ПГМБ, основанный на взаимодействии ионов никеля(II) с ПГМБ и определении несвязанных ионов никеля(II) с помощью 1,2-циклогександиондиоксида [6]. Однако многие дезинфицирующие средства содержат комплексоны или имеют щелочную реакцию, что может искажать результаты испытаний.

Для определения содержания ПГМБ предложено использовать ВЭЖХ с предварительной твердофазной экстракцией [7], а также капиллярный электрофорез [8]. Содержание ПГМГ опреде-

ляли методом, основанным на явлении «гашения» флуоресценции комплекса ионов этидия с ДНК в присутствии солей ПГМГ [9], с помощью Фурье-ИК-спектроскопии [10]. Авторы работы [11] предложили потенциометрическое определение ПГМГ с тетрафенилборатом. В последнее время в качестве реагента для определения ПГМГ в водных растворах предложено использовать коллоидный раствор наночастиц золота в воде [12]. Все вышеперечисленные методы требуют дорогостоящего оборудования, высококвалифицированного персонала лаборатории.

С целью упрощения способа контроля качества антисептических форм нами разработан титриметрический метод анализа содержания солей ПГМГ или ПГМБ в антисептических средствах.

Экспериментальная часть

В работе использовали промышленно произведенные по ТУ 9392-005-41547288-2000 образцы полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ ГХ), содержащие 98.5% основного вещества; полигексаметиленбигуанидина гидрохлорида (ПГМБ ГХ) – 97.4%; стандартный раствор додецилсульфата натрия, 0.0033 н. (ГСО 8049-94; 98.6% основного вещества); индикатор бромфеноловый синий, ч.д.а., по ТУ 6-09-5421-90; хлороформ по ГОСТ 20015-88; натрий серноокислый, х.ч. или ч.д.а., по ГОСТ 4166-76;

^[1] Инструкция № 4 по применению средства дезинфицирующего (кожный антисептик) «Saniderm» от 07.07.2008 г., Москва (2008).

^[2] Инструкция № 01/07 по применению и методам контроля дезинфицирующего средства – кожного антисептика «Соната-Септ» от 12.09.2007 г., Москва (2007).

^[3] Инструкция по применению средства дезинфицирующего (кожный антисептик) «ТефлексА» от 01.06.2007 г., Москва (2007).

натрий углекислый х.ч. или ч.д.а., по ГОСТ 83-79; вода дистиллированная по ГОСТ 6709-72.

Объектами исследования являлись антисептические средства на основе ПГМГ ГХ.

Карбонатный буферный раствор с pH 11.2 готовили растворением 100 г натрия сернокислого и 10 г натрия углекислого в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 1 дм³ с доведением объема дистиллированной водой до метки.

Для приготовления 0.05% раствора индикатора растворяли 0.05 г бромфенолового синего в 20 см³ этилового спирта в мерной колбе вместимостью 100 см³ и доводили объем до метки дистиллированной водой.

Определение содержания ПГМГ ГХ проводили путем титрования серии растворов стандартного образца и аликвоты антисептического средства в карбонатном буферном растворе в водно-хлороформной системе в присутствии индикатора бромфенолового синего раствором додецилсульфата натрия. Окончание титрования устанавливали визуально, по развитию сиреневой окраски водного слоя.

Методика определения содержания солей ПГМГ или ПГМБ в антисептических средствах

В коническую колбу либо в цилиндр с притертой пробкой вместимостью 50 см³ вносят навеску анализируемого средства массой 5–10 г, взвешенную с точностью до 0.0002 г, 10 см³ хлороформа, 0.080 см³ 0.05% раствора бромфенолового синего и приливают 25 см³ буферного раствора (pH 11.2). Закрывают колбу пробкой и встряхивают раствор до обесцвечивания водного слоя. Полученную двухфазную систему титруют 0.0033 н. раствором додецилсульфата натрия. После добавления очередной порции титранта раствор в колбе встряхивают. Изменение окраски водного слоя контролируют, наблюдая в проходящем свете. В конце титрования развивается сиреневая окраска водного слоя. Расчет содержания ПГМГ ГХ (ПГМБ ГХ) проводят по израсходованному объему титранта.

Массовую долю полимерного гуанидинового производного (ХПГ) в процентах вычисляли по формуле:

$$X_{\text{ПГ}} = \frac{K \cdot V \cdot 100}{m};$$

где K – масса соли полимерного гуанидинового производного, соответствующая 1 см³ раствора додецилсульфата натрия с концентрацией точно $C(C_{12}H_{25}SO_4Na) = 0.0033$ моль/дм³ (0.0033 н.), г (для ПГМГ ГХ $K = 0.00059$, для ПГМБ ГХ $K = 0.00072$). (Коэффициент K зависит от концентрации додецилсульфата натрия и, при необходимости, может быть рассчитан по следующей формуле:

$$K = \frac{M_{\text{м.}} \cdot C}{1000},$$

где $M_{\text{м.}}$ – молекулярная масса мономера ПГМГ ГХ (ПГМБ ГХ); C – концентрация раствора додецилсульфата натрия, моль/дм³;

V – объем раствора додецилсульфата натрия с концентрацией $C(C_{12}H_{25}SO_4Na) = 0.0033$ моль/дм³ (0.0033 н.), пошедший на титрование ПГМГ, см³;
 m – масса анализируемой пробы, г.

Результаты и их обсуждение

Для оценки правильности применяли метод добавок, для оценки сходимости – титрование контрольных проб. Результаты определения содержания ПГМГ ГХ в контрольных пробах приведены в табл. 1. В табл. 2 приведены результаты определения ПГМГ ГХ в промышленно производимых антисептических средствах. Исследования показали высокую воспроизводимость и точность предложенного способа. Минимальный предел обнаружения данного метода составил 0.048 мг ПГМГ ГХ в пробе.

Входящие в состав антисептических средств дополнительные компоненты – неионогенные поверхностно-активные вещества, пероксид водорода, спирты, первичные, вторичные и третичные амины, в том числе N,N-бис(3-аминопропил)додециламин – не мешают определению. Мешающими компонентами являются катионные поверхностно-активные вещества – четвертичные аммониевые соединения (ЧАС), часто входящие в состав антисептиков в качестве действующих веществ, в том числе, совместно с ПГМГ (ПГМБ). Однако известно, что при определении содержания ЧАС методом двухфазного титрования в присутствии катионного красителя метиленового синего, ПГМГ не мешает их определению [13, 14]. Данное обстоятельство позволяет определять содержание ПГМГ (ПГМБ) в антисептических средствах при наличии в них ЧАС путем предварительного титрования ЧАС в анализируемом образце в присутствии индикатора метиленового синего (эозин-метиленовый синий по Май-Грюнвальду) по описанной ранее методике [14]. Затем из объема раствора додецилсульфата натрия, пошедшего на титрование суммы ПГМГ (ПГМБ) и ЧАС в присутствии анионного индикатора бромфенолового синего, вычитают объем раствора додецилсульфата натрия, пошедшего на титрование ЧАС в присутствии метиленового синего. При этом титрование на всех этапах определения проводят раствором додецилсульфата натрия одной концентрации, титруют одинаковые навески образца.

Разработанный метод определения содержания солей ПГМГ (ПГМБ) в антисептических препаратах не требует сложной подготовки, специального

Таблица 1. Результаты определения ПГМГ ГХ в контрольных растворах

№ п/п	Масса 0.1% раствора ПГМГ ГХ, внесенного в пробу, г	Объем 0.0033 н. раствора додецилсульфата натрия, пошедший на титрование, см ³	Обнаруженное содержание ПГМГ ГХ, %		
			X	$X_{cp} \pm \Delta X$ (P = 0.95)	Относительное стандартное отклонение, S _{xcp}
1	2.5	4.32	0.100	0.099±0.005	2.02
2	2.5	4.40	0.101		
3	2.5	4.20	0.097		
4	5.0	9.1	0.102	0.101±0.004	1.68
5	5.0	8.8	0.102		
6	5.0	8.51	0.099		
7	10	17.22	0.100	0.0997±0.0020	2.31
8	10	17.66	0.101		
9	10	17.04	0.099		

Таблица 2. Результаты определения ПГМГ ГХ в промышленно производимых антисептических средствах

Наименование средства	Производитель	Норматив по НТД, %	Обнаруженное содержание ПГМГ ГХ, %	
			$X_{cp} \pm \Delta X$ (P = 0.95, n = 3)	Относительное стандартное отклонение, S _{xcp}
«Saniderm»	ООО «Бентус лаборатории»	0.4	0.412±0.015	1.4
«Соната-Септ»	ООО «Уралхим-фарм-плюс»	0.1	0.100±0.005	2.1
«ТефлексА»	ЗАО «СОФТ ПРОТЕКТОР»	0.4	0.412±0.025	2.5

оборудования. Время анализа оставляет 10–15 мин. Метод может применяться при проведении контроля качества антисептических средств.

Список литературы:

1. Струнина И.Б. Одностадийный способ получения полигексаметиленгуанидина гидрохлорида – биоцида широкого спектра действия: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Казань, 2011. 22 с.
2. Бузланова М.М., Каранди И.В., Китаева Д.Х. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 4. С. 18–19.
3. Крейнгольд С.У., Кочетов А.Н., Шестаков К.А. // Вестник МИТХТ. 2006. Т. 1. № 1. С. 63–65.
4. Чмиленко Т.С., Галимбиевская Е.А., Чмиленко Ф.А. // Методы и объекты хим. анализа. 2010. Т. 5. № 1. С. 19–29.
5. Чмиленко Т.С., Галимбиевская Е.А., Чмиленко Ф.А. // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 6. С. 618–624.
6. Rowhani T., Lagalante A.F. // Talanta. 2007. V. 71. № 2. P. 964–970.

7. Lucas A.D., Gordon E.A., Stratmeyer M. E. // Talanta. 2009. V. 80. № 2. P. 1016–1019.
8. Abad-Villar E.M., Etter S.F., Thiel M.A., Hauser P.C. // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 561(1-2). P. 133–137.
9. Матюшина Г.П., Попков В.А., Краснюк И.И. // Хим.-фарм. журн. 2005. Т. 39. № 1. С. 48–50.
10. Цисанова Е.С., Саломатин Е.М. // Суд.-мед. экспертиза. 2010. № 4. С. 33–37.
11. Каранди И.В., Бузланова М.М. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 3. С. 25–26.
12. Апяри В.В., Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. Способ определения полигексаметилен-гуанидина гидрохлорида: пат. 2460998 Рос. Федерация. № 2011118211/15; заявл. 10.05.2011; опублик. 10.09.2012, Бюл. № 25. 5 с.
13. Шестаков К.А., Кочетов А.Н., Коцур О.И., Стрельников И.И. // Дезинфекционное дело. 2007. № 1. С. 64–65.
14. Крейнгольд С.У., Шестаков К.А. // Дезинфекционное дело. 2004. № 1. С. 31–33.

References:

1. Strunina I.B. Odnostadijnyj sposob polucheniya poligeksametilen-guanidina gidrokhlorida – biocida shirokogo spektra dejstviya (One-step methods for obtaining the polyhexamethylenguanidine hydrochloride - biocide broad spectrum): abstract of PhD dissertation. Kazan', 2011. 22 p.
2. Buzlanova M.M., Karandi I.V., Kitaeva D.K. // Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov (Factory laboratory. Diagnostics of materials). 2003. V. 69. № 4. P. 18–19.
3. Kreingol'd S.U., Kochetov A.N., Shestakov K.A. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2006. V. 1. № 1. P. 63–65.
4. Chmilenko T.S., Galimbievskaya E.A., Chmilenko F.A. // Metody i ob'ekty khim. analiza (Methods and Objects of Chemical Analysis). 2010. V. 5. № 1. P. 19–29.
5. Chmilenko T.S., Galimbievskaya E.A., Chmilenko F.A. // Zhurn. analit. khimii (Journal of Analytical Chemistry). 2011. V. 66. № 6. P. 618–624.
6. Rowhani T., Lagalante A.F. // Talanta. 2007. V. 71. № 2. P. 964–970.
7. Lucas A.D., Gordon E.A., Stratmeyer M. E. // Talanta. 2009. V. 80. № 2. P. 1016–1019.
8. Abad-Villar E.M., Etter S.F., Thiel M.A., Hauser P.C. // Anal. Chim. Acta. 2006. V. 561(1-2). P. 133–137.
9. Matyushina G.P., Popkov V.A., Krasnyuk I.I. // Khim.-farm. zhurn. (Pharmaceutical Chemistry Journal). 2005. V. 39. № 1. P. 48–50.
10. Cisanova E.S., Salomatin E.M. // Sud.-med. Ehkspertiza (Forensic Examination). 2010. № 4. P. 33–37.
11. Karandi I.V., Buzlanova M.M. // Zavod. laboratoriya. Diagnostika materialov (Factory laboratory. Diagnostics of materials). 2011. V. 77. № 3. P. 25–26.
12. Apyari V.V., Dmitrienko S.G., Zolotov YU.A. Sposob opredeleniya poligeksameten-guanidina gidrokhlorida (Apiary V. V., Dmitrienko S. G., Zolotov Yu. A method of determining polyhexamethylene-guanidine hydrochloride): Pat. 2460998 Russian Federation. № 2011118211/15; appl. 10.05.2011; publ. 10.09.2012.
13. Shestakov K.A., Kochetov A.N., Kocur O.I., Strel'nikov I.I. // Dezinfekcionnoe delo (Disinfection Case). 2007. № 1. P. 64–65.
14. Kreingol'd S.U., Shestakov K.A. // Dezinfekcionnoe delo (Disinfection Case). 2004. № 1. P. 31–33.

TO THE NON-LOCAL THEORY OF LEVITATION

Boris V. Alexeev[@]

*M.V. Lomonosov Moscow University of Fine Chemical Technologies
Moscow, 119571 Russia*

[@]Corresponding author e-mail: Boris.Vlad.Alexeev@gmail.com

In this paper we consider the levitation phenomenon using the generalized Boltzmann kinetics theory which can represent the non-local physics of levitation. This approach can identify the conditions when the levitation can take place under the influence of correlated electromagnetic and gravitational fields. The sufficient mathematical conditions of levitation are obtained. It means that the regime of levitation could be realized from the position of the non-local hydrodynamics.

Keywords: *foundations of the theory of transport processes, generalized hydrodynamic equations, foundations of non-local physics, levitation.*

О НЕЛОКАЛЬНОЙ ТЕОРИИ ЛЕВИТАЦИИ

Б.В. Алексеев[@], заведующий кафедрой

Кафедра физики МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

[@]Автор для переписки, e-mail: Boris.Vlad.Alexeev@gmail.com

В статье рассматриваются эффекты левитации с позиции обобщенной бoльцмановской физической кинетики, являющейся составной частью нелокальной физики. Теория позволяет идентифицировать условия, при которых возможно существование левитации в результате действия коррелированных электромагнитного и гравитационного полей. Сформулированы достаточные условия левитации. Установлена возможность описания левитации в рамках нелокальной гидродинамики.

Ключевые слова: *основания теории процессов переноса, обобщенные гидродинамические уравнения, основы нелокальной физики, левитация.*

1. Introduction

The phenomenon of levitation has attracted attention from philosophers and scientists in the past and now. How can levitation be possible? What power or agent accomplishes it? The most obvious explanation—the possession of a word of mystical power—is not interesting here for us. In spite of the tremendous recent advances, notably in power electronics, magnetic materials, on the application of electromagnetic suspension and levitation techniques to advanced ground transportation, physics of levitations needs in following significant investigations.

In this paper we revisit the levitation phenomenon using the generalized Boltzmann kinetics theory [1–5] which can represent the non-local physics of this levitation phenomenon.

The investigations of the levitation stability have a long history and are considered in details in [6–10]. As usual the problem review begins with the citation of the Earnshaw paper [6]. Earnshaw's theorem depends on a mathematical property of the $1/r$ type energy potential valid for magnetostatic and electrostatic events and gravitation. At any point where there is force balance is equal to zero, the equilibrium is unstable because there can be no local minimum in the potential energy. There must be some loopholes though, because magnets above superconductors and the magnet configuration do stably levitate including frogs [7] and toys like levitron (spinning magnet tops), flying globe and so on [11, 12]. It means that diamagnetic material can stabilize the levitation of permanent magnets. It is well known that the potential energy density of the magnetic field can be written as:

$$w_m = -\mathbf{M} \cdot \mathbf{B} \quad (1.1)$$

where \mathbf{B} is magnetic induction, \mathbf{M} is magnetization. Using the phenomenological relation

$$\mathbf{M} = \chi \mathbf{H}, \quad (1.2)$$

where χ is magnetic susceptibility, we have for the unit volume of a magnetic material

$$w_m = -\frac{\chi}{\mu\mu_0} B^2 \quad (1.3)$$

The force acting on the unit volume of a levitating object is

$$\mathbf{F} = \frac{\chi}{\mu_0\mu} \text{grad} B^2, \quad (1.4)$$

if the phenomenological parameters are constant. Diamagnets (for which $\chi < 0$) are repelled by magnetic fields and attracted to field minima. As a result, diamagnets can satisfy the stability conditions [6 – 9] and the following conditions are exceptions to Earnshaw's theorem:

a) Diamagnetism which occurs in materials which have a relative permeability less than one. The result is that eddy currents are induced in a diamagnetic material, it will repel magnetic flux.

b) The Meissner Effect which occurs in

superconductors. Superconductors have zero internal resistance. As such induced currents tend to persist, and as a result the magnetic field they cause will persist as well.

c) As result of oscillations, when an alternating current is passed through an electromagnet, it behaves like a diamagnetic material.

d) Rotation: employed by the Levitron, it uses gyroscopic motion to overcome levitation instability.

e) Feedback can be used in conjunction with electromagnets to dynamically adjust magnetic flux in order to maintain levitation.

The main shortcoming of the Earnshaw theory consists in application of principles of local physics to the non-equilibrium non-local statistical systems.

The aim of this paper consists in application of the non-local physics methods to the effect of levitation. We intend to answer two questions:

1) Is it possible to formulate the sufficient conditions of levitation from the position of the unified non-local theory of transport processes (UNTT) [see, for example, 1–4].

2) Is it possible to speak about the mutual influence of electromagnetic field and gravitation in the frame of UNTT?

2. Basic equations

Non-local hydrodynamic equations have the form [1–4]:

(continuity equation for a mixture)

$$\frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho - \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[\frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_0) \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \rho \mathbf{v}_0 - \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0) + \bar{\mathbf{I}} \cdot \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial \mathbf{r}} - \rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} - \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right] \right\} = 0, \quad (2.1)$$

(motion equation)

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho \mathbf{v}_0 - \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial \mathbf{r}} - \rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} - \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right] \right\} - \sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \left[\rho_{\alpha} - \tau_{\alpha}^{(0)} \left(\frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_0) \right) \right] - \\ & - \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \left\{ \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 - \tau_{\alpha}^{(0)} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial \mathbf{r}} - \rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} - \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right] \right\} \times \mathbf{B} + \\ & + \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \rho \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + p \bar{\mathbf{I}} - \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + p_{\alpha} \bar{\mathbf{I}}) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho_{\alpha} (\mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0) \mathbf{v}_0 + 2 \bar{\mathbf{I}} \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_0) \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\bar{\mathbf{I}} p_{\alpha} \mathbf{v}_0) - \right. \right. \\ & \left. \left. - \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 - \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} - \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \mathbf{v}_0 - \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \right] \right\} = 0 \end{aligned} \quad (2.2)$$

(energy equation)

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \frac{\rho v_0^2}{2} + \frac{3}{2} p + \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} - \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\rho_{\alpha} v_0^2}{2} + \frac{3}{2} p_{\alpha} + \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} \right) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left(\frac{1}{2} \rho_{\alpha} v_0^2 \mathbf{v}_0 + \frac{5}{2} p_{\alpha} \mathbf{v}_0 + \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} \mathbf{v}_0 \right) - \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \cdot \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \right] \right\} + \\
 & + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \frac{1}{2} \rho v_0^2 \mathbf{v}_0 + \frac{5}{2} p \mathbf{v}_0 + \mathbf{v}_0 \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} - \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{1}{2} \rho_{\alpha} v_0^2 \mathbf{v}_0 + \frac{5}{2} p_{\alpha} \mathbf{v}_0 + \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} \mathbf{v}_0 \right) \right. \right. \\
 & + \left. \left. \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left(\frac{1}{2} \rho_{\alpha} v_0^2 \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{7}{2} p_{\alpha} \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{1}{2} p_{\alpha} v_0^2 \bar{\mathbf{I}} + \frac{5}{2} \frac{p_{\alpha}^2}{\rho_{\alpha}} \bar{\mathbf{I}} + \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \varepsilon_{\alpha} \frac{p_{\alpha}}{m_{\alpha}} \bar{\mathbf{I}} \right) - \rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \cdot \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 - p_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \cdot \bar{\mathbf{I}} - \right. \right. \\
 & \left. \left. - \frac{1}{2} \rho_{\alpha} v_0^2 \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} - \frac{3}{2} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} p_{\alpha} - \frac{\rho_{\alpha} v_0^2}{2} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] - \frac{5}{2} p_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] - \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] - \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \right] \right\} - \\
 & - \mathbf{v}_0 \cdot \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} + \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot p_{\alpha} \bar{\mathbf{I}} - \rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} - q_{\alpha} n_{\alpha} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \right] = 0.
 \end{aligned} \tag{2.3}$$

where \mathbf{v}_0 is the hydrodynamic velocity in the coordinate system at rest, ρ_{α} is the density of α -species, p is the pressure, $\bar{\mathbf{I}}$ – unit tensore, $\mathbf{F}_{\alpha}^{(1)}$ is the force of the non-magnetic origin acting on the unit of volume, ε_{α} is the internal energy of a particle of the α -species, τ is non-local parameter.

Important remarks:

1. Equations (2.1) – (2.3) should be considered as local approximation of non-local equations (NLE) written in the hydrodynamic form. NLE include quantum hydrodynamics of Schrödinger – Madelung as a deep particular case [4] and can be applied in the frame of the unified theory from the atom scale to the Universe evolution.

2. The basic system contains the cross terms for the forces of the mass and electro- magneto-dynamic origin. It means that the fluctuation of the gravitational field leads to the electro- magneto dynamical fluctuations and verse versa.

3. The upper index on the non-local parameter $\tau_{\alpha}^{(0)}$ underlines that non-local parameter is calculated in the local approximation of the non-local theory.

Sufficient conditions of levitation can be obtained from Eqs. (2.1) – (2.3) after equalizing all terms containing forces to zero. Namely, from the continuity equation

$$\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[\rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} + \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right] \right\} = 0, \tag{2.4}$$

from the motion equation follows:

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[\rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} + \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right] \right\} - \sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \left[\rho_{\alpha} - \tau_{\alpha}^{(0)} \left(\frac{\partial \rho_{\alpha}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_0) \right) \right] - \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \left\{ \tau_{\alpha}^{(0)} \left[\rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} + \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right] \right\} \times \\
 & \times \mathbf{B} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[\mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 + \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} + \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \mathbf{v}_0 + \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \right] \right\} = 0,
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

and from the energy equation we find

$$\begin{aligned}
 & \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} (\rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \cdot \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[\rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \cdot \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + p_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \cdot \bar{\mathbf{I}} + \frac{1}{2} \rho_{\alpha} v_0^2 \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} + \frac{3}{2} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} p_{\alpha} + \right. \right. \\
 & + \left. \left. \frac{\rho_{\alpha} v_0^2}{2} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] + \frac{5}{2} p_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] + \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] + \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \right] \right\} - \\
 & - \mathbf{v}_0 \cdot \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} + \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial t} (\rho_{\alpha} \mathbf{v}_0) + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot p_{\alpha} \bar{\mathbf{I}} - \rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} - q_{\alpha} n_{\alpha} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \right] = 0.
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

From Eq. (2.4) we have

$$\sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[\rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} + \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right] = \mathbf{L}(t), \tag{2.7}$$

or

$$\sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[\rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} + \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right] = \mathbf{L} \quad , \tag{2.8}$$

where \mathbf{L} is constant vector. Let us introduce vector $\mathbf{L}_{\alpha}(t)$

$$\mathbf{L}_\alpha(t) = \tau_\alpha^{(0)} \left[\rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} + \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right], \quad (2.9)$$

and rewrite now Eq. (2.5), which contains the density fluctuation [1]

$$\rho_\alpha^{fl} = \tau_\alpha^{(0)} \left(\frac{\partial \rho_\alpha}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot (\rho_\alpha \mathbf{v}_0) \right). \quad (2.10)$$

We have

$$\begin{aligned} & \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{L}(t) - \sum_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \rho_\alpha^a - \sum_\alpha \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \mathbf{L}_\alpha(t) \times \mathbf{B} + \mathbf{v}_0 \left\{ \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \sum_\alpha \tau_\alpha^{(0)} \left[\mathbf{F}_\alpha^{(1)} \rho_\alpha + \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \right] \right\} + \\ & + \left(\sum_\alpha \tau_\alpha^{(0)} \left[\mathbf{F}_\alpha^{(1)} \rho_\alpha + \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \right] \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \mathbf{v}_0 + \sum_\alpha \tau_\alpha^{(0)} \left[\rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} + \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \right] \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}_0 + \\ & + \left(\mathbf{v}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \left\{ \sum_\alpha \tau_\alpha^{(0)} \left[\rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} + \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \rho_\alpha [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \right] \right\} = 0, \end{aligned} \quad (2.11)$$

where

$$\rho_\alpha^a = \rho_\alpha - \rho_\alpha^{fl}. \quad (2.12)$$

Using also (2.9), we find

$$\sum_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \rho_\alpha^a = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{L}(t) - \sum_\alpha \frac{q_\alpha}{m_\alpha} \mathbf{L}_\alpha(t) \times \mathbf{B} + \left(\mathbf{L}(t) \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \mathbf{v}_0 + \mathbf{L}(t) \left(\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \mathbf{v}_0 \right) + \left(\mathbf{v}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \mathbf{L}(t). \quad (2.13)$$

The vector product in Eq. (2.13) can be transformed as

$$\mathbf{L}_\alpha(t) \times \mathbf{B} = \tau_\alpha^{(0)} \rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \times \mathbf{B} - \tau_\alpha^{(0)} q_\alpha n_\alpha [\mathbf{v}_0 B^2 - \mathbf{B}(\mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{B})], \quad (2.14)$$

where $q_\alpha n_\alpha$ is the charge of α -species in the unit volume.

Taking into account the relations (2.10), (2.11), (2.12), we can realize the analogical transformation of the energy condition (2.6):

$$\begin{aligned} & \mathbf{v}_0 \cdot \sum_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \rho_\alpha^a = \frac{\partial}{\partial t} \sum_\alpha \tau_\alpha^{(0)} (\rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \mathbf{v}_0) + \sum_\alpha \tau_\alpha^{(0)} \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \left[\rho_\alpha \frac{\partial \mathbf{v}_0}{\partial t} + \rho_\alpha \left(\mathbf{v}_0 \cdot \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \right) \mathbf{v}_0 + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot p_\alpha \tilde{\mathbf{I}} \right] \\ & + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \left\{ \sum_\alpha \tau_\alpha^{(0)} \left[\rho_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \mathbf{v}_0 \mathbf{v}_0 + p_\alpha \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \tilde{\mathbf{I}} + \frac{1}{2} \rho_\alpha v_0^2 \mathbf{F}_\alpha^{(1)} + \frac{3}{2} \mathbf{F}_\alpha^{(1)} p_\alpha + \frac{\rho_\alpha v_0^2 q_\alpha}{2 m_\alpha} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] + \right. \right. \\ & \left. \left. + \frac{5}{2} p_\alpha \frac{q_\alpha}{m_\alpha} [\mathbf{v}_0 \times \mathbf{B}] \right] \right\} + \\ & + \frac{\partial}{\partial \mathbf{r}} \cdot \sum_\alpha \varepsilon_\alpha n_\alpha \mathbf{L}_\alpha - \sum_\alpha \tau_\alpha^{(0)} \mathbf{F}_\alpha^{(1)} \cdot \mathbf{L}_\alpha \end{aligned} \quad (2.15)$$

Equations (2.7), (2.13) and (2.15) define the system of the sufficient conditions for levitation.

The choice of the non-local parameter needs in the special consideration [3, 4]. The system of equations (2.1) – (2.3) convert in the system of quantum hydrodynamic equations by the suitable choice of the non-local parameter τ . The relation between τ and kinetic energy [3, 4] is used in quantum hydrodynamics

$$\tau = H / mu^2, \quad (2.16)$$

where u is the particle velocity, H is the coefficient of proportionality which reflects the state of the physical system. In the simplest case H is equal to the Plank constant \hbar and the corresponding relation (2.16) correlates with the Heisenberg inequality. From the first glance the approximation (2.16) is distinguished radically from the kinetic relation known from the theory of the rarefied gases

$$\tau = \Pi \nu \rho / p, \quad (2.17)$$

which is used for the calculation of the non-local parameter in the macroscopic hydrodynamic case (ν is the kinematic viscosity). But it is not a case. In quantum approximation the value $\nu^{qu} = \hbar/m$ has the dimension $[cm^2/s]$ and can be called as quantum viscosity, for the electron species $\nu^{qu} = \hbar/m_e = 1.1577 \text{ cm}^2/s$. If we take into account that the value $p/\rho \sim V^2$, then the interrelation of (2.16) and (2.17) becomes obvious.

3. Some particular cases of the levitation conditions

Write down the system of the sufficient levitation conditions for the quasi-stationary case neglecting dissipation and the space derivatives in Eq. (2.13). We find

$$\sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \rho_{\alpha}^a = -\sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \mathbf{L}_{\alpha}(t) \times \mathbf{B}. \quad (3.1)$$

$$\sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \rho_{\alpha}^a = \mathbf{B} \times \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \left[\rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} + \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha} \mathbf{v}_0 \times \mathbf{B} \right] \quad (3.2)$$

Introducing the current density

$$\mathbf{j}_{\alpha} = \tau_{\alpha}^{(0)} q_{\alpha} n_{\alpha} \mathbf{v}_0, \quad (3.3)$$

one obtains

$$\sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \rho_{\alpha}^a = \mathbf{B} \times \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} q_{\alpha} n_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} + \mathbf{B} \times \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} [\mathbf{j}_{\alpha} \times \mathbf{B}] \quad (3.4)$$

The right-hand-side of Eq. (3.4) contains the cross terms for the forces of the mass and electro- magnetic origin. The last term in Eq. (3.4) can be written also in the form

$$\mathbf{B} \times \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} [\mathbf{j}_{\alpha} \times \mathbf{B}] = \sum_{\alpha} \rho_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[\frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \right]^2 \{ \mathbf{v}_0 B^2 - \mathbf{B}(\mathbf{v}_0 \cdot \mathbf{B}) \}. \quad (3.5)$$

$$\sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \rho_{\alpha}^a = \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \rho_{\alpha}^a \left(\mathbf{g} + \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \mathbf{E} \right) - \sum_{\alpha} q_{\alpha} n_{\alpha}^a \tau_{\alpha}^{(0)} \left(\mathbf{g} + \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \mathbf{E} \right) \times \mathbf{B} \quad (3.14)$$

where $n_{\alpha}^a = \rho_{\alpha}^a / m_{\alpha}$. From Eq. (3.14) follows

$$\sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \rho_{\alpha}^a = \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \rho_{\alpha}^a \mathbf{g} + \frac{\partial}{\partial t} \left[\mathbf{E} \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} n_{\alpha}^a q_{\alpha} \right] - \mathbf{g} \times \mathbf{B} \sum_{\alpha} q_{\alpha} n_{\alpha}^a \tau_{\alpha}^{(0)} - \mathbf{E} \times \mathbf{B} \sum_{\alpha} \left(\frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \right)^2 \rho_{\alpha}^a \tau_{\alpha}^{(0)}. \quad (3.15)$$

Let us introduce in Eq. (3.15) the Umov – Poynting vector \mathbf{S} and Alexeev vector \mathbf{S}_A in the forms

$$\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{B}, \quad (3.16)$$

$$\mathbf{S}_A = \mathbf{g} \times \mathbf{B}. \quad (3.17)$$

In this case

$$\sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \rho_{\alpha}^a = \frac{\partial}{\partial t} \left(\sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \rho_{\alpha}^a \mathbf{g} \right) + \frac{\partial}{\partial t} \left[\mathbf{E} \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} n_{\alpha}^a q_{\alpha} \right] - \mathbf{S}_A \sum_{\alpha} q_{\alpha} n_{\alpha}^a \tau_{\alpha}^{(0)} - \mathbf{S} \sum_{\alpha} \left(\frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \right)^2 \rho_{\alpha}^a \tau_{\alpha}^{(0)}. \quad (3.18)$$

Taking into account (2.16), (2.17) it is naturally to suppose that

$$k_B T \tau_{\alpha}^{(0)} \geq \hbar, \quad (3.6)$$

introduce now

$$\tau_{\alpha}^{(0)} = A \frac{\hbar}{k_B T}, \quad (3.7)$$

where A is a parameter which leads to appearance the effective temperature T_{eff} . Other approximations can be used, for example

$$\tau_{\alpha}^{(0)} = \frac{\hbar}{k_B T_{\alpha,eff}}. \quad (3.8)$$

Let us consider now other particular case when $\mathbf{v}_0 = 0$. In equations (2.7), (2.13) and (2.15) we conserve the terms up to the $\tau_{\alpha}^{(0)}$ order. From Eq. (2.13) follows

$$\sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \rho_{\alpha}^a = \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{L}(t) - \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \mathbf{L}_{\alpha}(t) \times \mathbf{B}, \quad (3.9)$$

where now

$$\mathbf{L}_{\alpha}(t) = \tau_{\alpha}^{(0)} \rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)}, \quad (3.10)$$

$$\mathbf{L}(t) = \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \rho_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)}. \quad (3.11)$$

Then

$$\sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \rho_{\alpha}^a = \frac{\partial}{\partial t} \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \rho_{\alpha}^a \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} - \sum_{\alpha} q_{\alpha} n_{\alpha}^a \tau_{\alpha}^{(0)} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \times \mathbf{B}. \quad (3.12)$$

Introduce the explicit expression for the mass force

$$\mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} = \mathbf{g} + \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \mathbf{E} \quad (3.13)$$

in Eq. (3.9)

For the approximation (3.7) one obtains

$$\sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \rho_{\alpha}^a = A \frac{\hbar}{k_B} \left[\frac{\partial}{\partial \hat{\alpha}} \left(\frac{\rho^a}{T} \mathbf{g} \right) + \frac{\partial}{\partial \hat{\alpha}} \left(\mathbf{E} \frac{Q^a}{T} \right) - \mathbf{S}_A \frac{Q^a}{T} - \mathbf{S} \frac{1}{T} \sum_{\alpha} \left(\frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \right)^2 \rho_{\alpha}^a \right], \quad (3.19)$$

where the average charge density is introduced

$$Q^a = \sum_{\alpha} q_{\alpha} n_{\alpha}^a. \quad (3.20)$$

The analogical transformations of the energy condition (2.15) can be realized for this particular case when $\mathbf{v}_0^a = 0$. Namely

$$\begin{aligned} - \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \cdot \sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \rho_{\alpha}^a &= \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \cdot \left[\frac{\partial}{\partial \hat{\alpha}} \cdot p_{\alpha}^a \bar{\mathbf{I}} \right] + \frac{\partial}{\partial \hat{\alpha}} \cdot \left\{ \sum_{\alpha} \tau_{\alpha}^{(0)} \left[p_{\alpha}^a \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \cdot \bar{\mathbf{I}} + \frac{3}{2} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} p_{\alpha}^a \right] \right\} + \\ &+ \frac{\partial}{\partial \hat{\alpha}} \cdot \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha}^a \tau_{\alpha}^{(0)} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)}. \end{aligned} \quad (3.21)$$

For the approximation (3.7) we find from Eq. (3.21)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \hat{\alpha}} \cdot \sum_{\alpha} \left[\frac{5}{2} p_{\alpha}^a + \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha}^a \right] \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} - \sum_{\alpha} \left(\frac{5}{2} p_{\alpha}^a + \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha}^a \right) \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \cdot \frac{\partial \ln T}{\partial \hat{\alpha}} &= \\ = - \mathbf{F}^{(1)} \cdot \sum_{\alpha} \rho_{\alpha}^a \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} - \sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \cdot \frac{\partial \phi_{\alpha}^a}{\partial \hat{\alpha}}, \end{aligned} \quad (3.22)$$

where $\mathbf{F}^{(1)} = \sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} = \sum_{\alpha} \left(\mathbf{g} + \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \mathbf{E} \right)$. Eq. (3.22) should be considered as a relation defining the energy consumption needed for the levitation.

From (3.13) follows a relation

$$\sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \rho_{\alpha}^a = \mathbf{g} \rho^a + \mathbf{E} \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \rho_{\alpha}^a = \mathbf{g} \rho^a + \mathbf{E} \sum_{\alpha} q_{\alpha} n_{\alpha}^a = \mathbf{g} \rho^a + \mathbf{E} Q^a, \quad (3.23)$$

which can be used for the transformation of Eq. (3.22). For a tentative estimate we can omit the derivatives of the logarithmic terms and the time derivatives for a quasi-neutral media. As a result from (3.22)

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \hat{\alpha}} \cdot \left\{ \mathbf{g} \sum_{\alpha} \left[\frac{5}{2} p_{\alpha}^a + \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha}^a \right] \right\} + \frac{\partial}{\partial \hat{\alpha}} \cdot \left\{ \mathbf{E} \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \left[\frac{5}{2} p_{\alpha}^a + \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha}^a \right] \right\} &= \\ = - \mathbf{F}^{(1)} \cdot \left[\rho^a \mathbf{g} + \mathbf{E} Q^a \right] - \mathbf{g} \cdot \frac{\partial \rho^a}{\partial \hat{\alpha}} - \mathbf{E} \cdot \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \frac{\partial \rho_{\alpha}^a}{\partial \hat{\alpha}}. \end{aligned} \quad (3.24)$$

For a quasi-neutral media

$$Q^a = 0, \quad (3.25)$$

then

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial \hat{\alpha}} \cdot \left[\mathbf{g} \left(\frac{5}{2} p^a + \Xi \right) \right] + \frac{\partial}{\partial \hat{\alpha}} \cdot \left\{ \mathbf{E} \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \left[\frac{5}{2} p_{\alpha}^a + \Xi_{\alpha} \right] \right\} &= \\ = - \rho^a \mathbf{F}^{(1)} \cdot \mathbf{g} - \mathbf{E} \cdot \sum_{\alpha} \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \frac{\partial \rho_{\alpha}^a}{\partial \hat{\alpha}} - \mathbf{g} \cdot \frac{\partial \rho^a}{\partial \hat{\alpha}}, \end{aligned} \quad (3.26)$$

where

$$\Xi = \sum_{\alpha} \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha}^a, \quad \Xi_{\alpha} = \varepsilon_{\alpha} n_{\alpha}^a. \quad (3.27)$$

Let us obtain a tentative estimate from (3.19) for the quasi-stationary case in a quasi-neutral media. From (3.18) for the case under consideration we have

$$\sum_{\alpha} \mathbf{F}_{\alpha}^{(1)} \rho_{\alpha}^a = -\mathbf{S}_A \sum_{\alpha} q_{\alpha} n_{\alpha}^a \tau_{\alpha}^{(0)} - \mathbf{S} \sum_{\alpha} \left(\frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \right)^2 \rho_{\alpha}^a \tau_{\alpha}^{(0)}. \quad (3.28)$$

Only in the case when the non-local parameter does not depend on the kind of species the first term of the right-hand-side of Eq. (3.28) is equal to zero taking into account (3.25).

From (3.8), (3.23), (3.25), (3.28) we find

$$\rho^a \mathbf{g} = -\mathbf{S}_A \sum_{\alpha} q_{\alpha} n_{\alpha}^a \tau_{\alpha}^{(0)} - \mathbf{S} \sum_{\alpha} \left(\frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \right)^2 \rho_{\alpha}^a \tau_{\alpha}^{(0)}, \quad (3.29)$$

or

$$\rho^a \mathbf{g} = -A \frac{\hbar}{k_B} \mathbf{S} \frac{1}{T} \sum_{\alpha} \left(\frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \right)^2 \rho_{\alpha}^a \quad (3.30)$$

in the case of (3.7) approximation. Relation leads in SI to the estimate

$$\rho^a \mathbf{g} \cong -A \frac{\mathbf{S}}{T} \cdot 2.138 \cdot 10^{-19} n_e^a \quad (3.31)$$

or

$$\rho^a \mathbf{g} \cong 2.138 \cdot 10^{-19} \frac{A}{T} [\mathbf{B} \times \mathbf{E}] n_e^a. \quad (3.32)$$

The following table lists known examples of number densities at 1 atm and 20 °C, unless otherwise noted.

Molecular number density and related parameters of some materials		
Material	Number density (n)	Density (ρ)
Units	(10^{27} m^{-3}) or (10^{21} cm^{-3})	(10^3 kg/m^3) or (g/cm^3)
dry air	0.02504	1.2041×10^{-3}
water	33.3679	0.99820
diamond	176.2	3.513

Let us use now (1.4) and the obvious phenomenological condition of the force balance (see also [9]) we have

$$\mathbf{F} = \frac{\chi}{\mu_0 \mu} \text{grad} B^2 = \rho g \hat{\mathbf{e}}_z, \quad (3.33)$$

where ρ is the mass density of the material to be levitated and $\hat{\mathbf{e}}_z$ is the unit vector in the vertical direction, magnetic susceptibility χ is negative for diamagnetic materials. In the frame of the phenomenological description of the magnetic and gravitational field we have

$$w = w_m + w_g = -\frac{\chi}{\mu \mu_0} B^2 + \rho g z \quad (3.34)$$

A necessary condition for stability is

$$\int_S \mathbf{F} \cdot d\mathbf{s} < 0, \quad (3.35)$$

where S is any small closed surface surrounding the equilibrium point. It leads to the condition

$$\text{div } \mathbf{F} < 0. \quad (3.36)$$

This relation leads to the stability condition

$$\Delta w = \text{div grad } w = \text{div grad } w_m = -\frac{\chi}{\mu \mu_0} \Delta B^2 = -\text{div } \mathbf{F} > 0, \quad (3.37)$$

if $\chi < 0$ (diamagnetic materials) and $\Delta B^2 > 0$. The corresponding stability investigation from the phenomenological point of view was realized in [6].

From the relation (3.33) follows ($\mu \sim 1$)

$$\rho g = 2 \frac{\chi}{\mu_0} B \frac{\partial B}{\partial z}, \quad (3.38)$$

and from (3.29)

$$\rho^a \mathbf{g} = -\mathbf{S} \tau^{(0)} \sum_{\alpha} \left(\frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \right)^2 \rho_{\alpha}^a, \quad (3.39)$$

if the non-local parameter does not depend on the sort of species α . After equalizing the right-hand-sides of relations (3.38) and (3.39) one obtains

$$\tau^{(0)} \mu_0 E \frac{q_e}{2m_e} q_e n_e^a = \chi \frac{\partial B}{\partial z}, \quad (3.40)$$

because

$$\sum_{\alpha} \left(\frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \right)^2 \rho_{\alpha}^a \cong \left(\frac{q_i}{m_i} \right)^2 \rho^a + \left(\frac{q_e}{m_e} \right)^2 \rho_e^a = \frac{q_i^2 n_i^a}{m_i} + \frac{q_e^2 n_e^a}{m_e} \cong \left(\frac{q_e}{m_e} \right)^2 \rho_e^a. \quad (3.41)$$

Let us introduce the character length l_m

$$l_m = \mu_0 \frac{q_e^2}{2m_e}, \quad (3.42)$$

hence from (3.40), (3.42)

$$l_m E n_e^a = -|\chi| \frac{1}{\tau^{(0)}} \frac{\partial B}{\partial z}. \quad (3.43)$$

Introduce the electromotive force (EMF) for a particle

$$E_{ind} = l_m E, \quad (3.44)$$

and for n_e^a particles

$$E_{ind,n} = l_m E n_e^a. \quad (3.45)$$

Hence from (3.43), (3.45) we find

$$E_{ind,n} = -\frac{|\chi|}{\tau^{(0)}} \frac{\partial B}{\partial z}. \quad (3.46)$$

Formally Eq. (3.46) can be written in the form of Faraday's law of induction, the most widespread version of this law states that the induced electromotive force in any closed circuit is equal to the rate of change of the magnetic flux through the circuit:

$$\rho^a \mathbf{g} = \mathbf{B} \times \mathbf{g} \sum_{\alpha} q_{\alpha} n_{\alpha}^a \tau_{\alpha}^{(0)} + \mathbf{B} \times \mathbf{E}' \sum_{\alpha} \left(\frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \right) q_{\alpha} n_{\alpha}^a \tau_{\alpha}^{(0)}, \quad (3.54)$$

or

$$\rho^a \mathbf{g} = \mathbf{B} \times \left\{ \sum_{\alpha} q_{\alpha} n_{\alpha}^a \tau_{\alpha}^{(0)} \left[\mathbf{g} + \mathbf{E}' \frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \right] \right\}. \quad (3.55)$$

Let us consider the two component mixture of negative and positive charged particles:

$$\rho^a \mathbf{g} = \mathbf{B} \times \mathbf{g} \left(q_i n_i^a \tau_i^{(0)} + q_e n_e^a \tau_e^{(0)} \right) + \mathbf{B} \times \mathbf{E}' \left(q_i^2 n_i^a \tau_i^{(0)} \frac{1}{m_i} + q_e^2 n_e^a \tau_e^{(0)} \frac{1}{m_e} \right). \quad (3.56)$$

$$E_{ind} = -\frac{\partial \Phi_B}{\partial t}, \quad (3.47)$$

where Φ_B is the magnetic flux. This version of Faraday's law strictly holds only when the closed circuit is a loop of infinitely thin wire and is invalid in some other circumstances. Nevertheless formally

$$E_{ind,n} = -|\chi| \frac{1}{\tau^{(0)}} \frac{\partial B}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial z}, \quad (3.48)$$

or

$$E_{ind,n} = -|\chi| \frac{1}{\tau^{(0)}} \frac{\partial B}{\partial t} \frac{1}{v_m}. \quad (3.49)$$

After introduction of the character the counter square

$$S_m = \frac{|\chi|}{\tau^{(0)} v_m n_e^a}, \quad (3.50)$$

we reach the relation in the form of Faraday's law

$$E_{ind} = -\frac{\partial \Phi_B}{\partial t}. \quad (3.51)$$

Let us consider now the force balance (3.18) for the quasi-stationary case by the absence of the external electric field. We have

$$\rho^a \mathbf{g} = -\mathbf{S}_A \sum_{\alpha} q_{\alpha} n_{\alpha}^a \tau_{\alpha}^{(0)} - \mathbf{S} \sum_{\alpha} \left(\frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \right)^2 \rho_{\alpha}^a \tau_{\alpha}^{(0)}, \quad (3.52)$$

where (see (3.16), (3.17)) $\mathbf{S} = \mathbf{E} \times \mathbf{B}$, $\mathbf{S}_A = \mathbf{g} \times \mathbf{B}$. The effect of polarization leads to diminishing of the external intensity of electric field. We suppose that the external intensity of electric field is equal to zero. It means that relation (3.52) should be written in the form

$$\rho^a \mathbf{g} = \mathbf{B} \times \mathbf{g} \sum_{\alpha} q_{\alpha} n_{\alpha}^a \tau_{\alpha}^{(0)} + \mathbf{B} \times \mathbf{E}' \sum_{\alpha} \left(\frac{q_{\alpha}}{m_{\alpha}} \right)^2 \rho_{\alpha}^a \tau_{\alpha}^{(0)}, \quad (3.53)$$

where the electric intensity \mathbf{E}' reflects the polarization effect. We find

It is naturally to suppose that for the quasi-neutral matter

$$q_i n_i^a = |q_e| n_e^a, \tau_e^{(0)} \gg \tau_i^{(0)}, m_e \ll m_a.$$

In this case we have from (3.56)

$$(m_e n_e^a + m_i n_i^a) \mathbf{g} = \mathbf{B} \times \mathbf{g} (q_i n_i^a \tau_i^{(0)} + q_e n_e^a \tau_e^{(0)}) + \mathbf{B} \times \mathbf{E}' \left(q_e^2 n_e^a \tau_e^{(0)} \frac{1}{m_e} \right). \quad (3.57)$$

But $n_e^a \sim n_i^a$, then

$$m_i n_i^a \mathbf{g} = \mathbf{B} \times \mathbf{g} q_e n_e^a \tau_e^{(0)} + \mathbf{B} \times \mathbf{E}' \left(q_e^2 n_e^a \tau_e^{(0)} \frac{1}{m_e} \right), \quad m_i \mathbf{g} \frac{1}{\tau_e^{(0)}} = \mathbf{B} \times \mathbf{g} q_e + \mathbf{B} \times \mathbf{E}' \frac{q_e^2}{m_e} \quad (3.58)$$

Let us consider the limit cases of relation (3.58):

1. $\tau_e = 0$; levitation of the *arbitrary* mass can be realized in the frame of the local description, only if $\mathbf{g} = 0$.

2. $\tau_e \rightarrow \infty$. We have

$$\mathbf{B} \times \mathbf{g} |q_e| = -\mathbf{B} \times \mathbf{E}' \frac{q_e^2}{m_e}, \quad (3.59)$$

which leads to the obvious relation valid in the considering limit case

$$\mathbf{g} = -\mathbf{E}' \frac{q_e^2}{|q_e| m_e} \quad (3.60)$$

or

$$m_e \mathbf{g} = -|q_e| \mathbf{E}'. \quad (3.61)$$

As we see gravitation leads to the polarization of matter.

Relation (3.61) can be considered as a direct estimation of the electric intensity \mathbf{E}' for this case

$$\mathbf{E}' = -\frac{m_e}{|q_e|} \mathbf{g}.$$

The value $\frac{|q_e|}{m_e} = q_{ratio}$ is known as an electron-charge mass ratio. Then

$$\mathbf{E}' = -\frac{1}{q_{ratio}} \mathbf{g}. \quad (3.62)$$

The simple estimation is valid

$$E' = \frac{g}{q_{ratio}} = 0.557 \cdot 10^{-10} \frac{V}{m}. \quad (3.63)$$

Taking into account the last result we have a new view of the oil drop experiment performed by Robert A. Millikan and Harvey Fletcher in 1909 to measure the charge of the electron. The experiment entailed balancing the downward gravitational force F_r with the

upward drag acting on the spherical droplet (ρ, ρ_0 are the densities of oil and air correspondingly)

$$F_r = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g \quad (3.64)$$

and electric forces on tiny charged droplets of oil suspended between two metal electrodes;

$$F_r = Q_r E. \quad (3.65)$$

The density of the oil was known. Therefore the droplets' masses, their gravitational and buoyant forces could be determined from observed radii. Using a known electric field, Millikan and Fletcher could determine the charge on oil droplets in mechanical equilibrium. By repeating the experiment for many droplets, they confirmed that the charges were all multiples of some fundamental value q_e . They proposed that this was the charge of a single electron.

Obviously Eq. (3.65) corresponds to Eq. (3.61). Then from position of non-local physics Mellikan experiment reflects the polarized matter levitation realized for the deep particular case when non-local parameter $\tau_e \rightarrow \infty$.

4. Conclusion

The following conclusions of the principal significance can be done:

1. The levitation effects are the direct consequence of the non-local equations (2.1) – (2.3).

2. The sufficient conditions of levitation are the particular case of Eqs. (2.1) – (2.3).

3. The strict theory of levitation can be constructed only in the frame of non-local physics.

4. Fluctuations of the gravitational field lead to the electro-magneto dynamical fluctuations and verse versa. This fact can effect on the work of electronic devices during the evolution of the wave atmospheric fronts.

5. Levitation effects are connected not only with the electro-magnetic energy flux \mathbf{S} , but also with the cross flux \mathbf{S}_A .

6. Usual local conditions of levitation are the deep particular cases of the non-local theory.

7. Mellikan experiment corresponds to the deep particular case when non-local parameter $\tau_e \rightarrow \infty$.

References:

1. Alexeev B.V. // Phil. Trans. Royal Soc. Lond. 1994. V. 349 P. 417–443.

2. Alexeev B.V. Generalized Boltzmann physical kinetics. Amsterdam: Elsevier, 2004. 376 p.

3. Alexeev B.V. Unified non-local theory of transport processes. Amsterdam: Elsevier, 2015. 636 p.

4. Alexeev B.V. // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2008. № 3. P. 143–158.

5. Alexeev B.V. // J. Nanoelectron. Optoelectron. 2008. № 3. P. 316–328.

6. Earnshaw S. // Trans. Cambridge Phil. Soc. 1842. V. 7. P. 97–112.

7. Berry M.V., Geim A.K. // Europ. J. Phys. 1997. V. 18. P. 307–313

8. Geim A.K. // Phys. Today. 1998. V. 51 (Sept.). P. 36–39.

9. Geim A.K., Simon M.D., Boamfa M.I., Heflinger O.L. // Nature. 1999. V. 400. P. 323–324.

10. Simon M.D., Geim A.K. // J. App. Phys. 2000. V. 87. P. 6200–6204.

11. Berry M.V. // Proc. Royal Soc. Lond. Ser. A. 1996. V. 452. P. 1207–1220.

12. Pat. US 382245. № US 06/105,239, appl. 19.12.1979; publ. 03.05.1983.

ОСОБЕННОСТИ ПОСТАНОВКИ И РЕШЕНИЯ ПРОЕКТНОЙ И ПОВЕРОЧНОЙ ЗАДАЧ НА ПРИМЕРЕ РАСЧЕТА РЕКТИФИКАЦИИ БИНАРНОЙ СМЕСИ

М.К. Захаров[@], профессор, Ю.А. Писаренко, профессор

*Кафедра процессов и аппаратов химической технологии
им. Н.И. Гельперина,
Кафедра химии и технологии основного органического синтеза
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
[@] Автор для переписки, e-mail: mkzakharov@gmail.com*

Проанализированы различия в постановке задач проектного и поверочного расчетов процесса ректификации бинарных смесей. Показано, что при поверочном расчете практически не удастся обеспечить равенство составов исходной смеси и жидкости на тарелке питания. Названы причины несоблюдения этого неравенства и предложен путь достижения корректного расчета.

Ключевые слова: ректификация, число степеней свободы, проектный расчет, поверочный расчет, место тарелки питания.

FEATURES OF SETTING UP AND SOLVING THE DESIGN AND VERIFICATION TASKS ON THE EXAMPLE CALCULATION OF RECTIFICATION OF A BINARY MIXTURE

M.K. Zakharov[@], Yu.A. Pisarenko

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia
[@] Corresponding author e-mail: mkzakharov@gmail.com*

Various variants of setting up the rectification simulation task (verification task and design task) were considered with the distillation of binary mixtures as an example. Based on the analysis of degrees of freedom the interrelation between the character of the simulation problem and the types of operating parameters was determined. It is shown that, when dealing with the verification task, it is necessary to exclude a dramatic difference in the properties of the initial mixture and the liquid phase located on a feed plate.

Keywords: ectification, degrees of freedom, verification task, design task, operating parameters, location of feed plate.

Процесс ректификации является одним из наиболее энергоемких методов разделения жидких смесей. Затраты энергии на процесс ректификации определяются в основном количеством тепловой энергии, подводимой к кипятивильнику ректификационной колонны. Выбор оптимального варианта ведения процесса с минимальными суммарными приведенными затратами, учитывающими все расходы на осуществление процесса, сопровождается, как правило, численным моделированием с использованием различных программных продуктов.

Возможны различные варианты постановки задачи расчета ректификационной колонны: проектная, когда необходимо определить размеры ап-

парата и режимные характеристики процесса при заданной степени разделения исходной смеси; поверочная — при известных размерах колонны и характеристиках процесса требуется оценить состав продуктовых потоков (куба и дистиллята) и проектно-поверочная, сочетающая в себе элементы проектной и поверочной задач.

Определение числа независимых переменных (числа степеней свободы) химико-технологических объектов, в том числе ректификационных колонн непрерывного действия, является принципиальной задачей, решение которой необходимо при выполнении математического моделирования и оптимизации химико-технологических процессов. Данная

задача достаточно подробно рассмотрена в работах [1–6]. Так, в [6] показано, что число степеней свободы независимых переменных инвариантно относительно метода расчета процесса ректификации (проектного, поверочного или проектно-поверочного).

Анализ степеней свободы в современных программных комплексах, предназначенных для расчета химико-технологических систем (ХТС), происходит в автоматическом режиме и практически скрыт от пользователя. Помимо этого часть степеней свободы фиксируется без его ведома, в режиме «по умолчанию», например, потери тепловой энергии на тарелках, температура поступающей в колонну флегмы, КПД тарелок и др. Такая ситуация с одной стороны упрощает действия инженера-расчетчика, а с другой — часто не позволяет ему полностью раскрыть возможности моделируемого объекта. Поэтому подробный анализ числа степеней свободы различного оборудования и способов их закрепления (спецификации расчетной задачи) представляется с нашей точки зрения весьма полезным для выбора оптимального режима работы технологической установки.

Рассматривая процесс ректификации, следует отметить, что использование степеней свободы колонны при различной постановке задачи ее расчета имеет свою специфику. В связи с этим, цель данной работы состоит в том, чтобы в рамках различной постановки задачи расчета ректификации установить взаимосвязь между типом фиксируемых переменных (спецификацией задачи) и самой процедурой расчета. Прежде чем перейти к анализу подобной взаимосвязи, рассмотрим общий подход, отражающий характер соответствия между фиксируемыми рабочими параметрами колонны и числом степеней ее свободы при проектной и поверочной постановках задачи.

Рассмотрим простую ректификационную колонну, включающую N ступеней разделения, парциальный кипятильник, а также полный конденсатор, одновременно выполняющий функцию отделителя флегмы, рис. 1. В этом случае число степеней свободы равно [3]: $C + 2N + 9$.

Закрепление режимных и конструктивных параметров процесса ректификации, число которых совпадает с числом степеней свободы, позволяет зафиксировать режим работы колонны, то есть, определить остальные его характеристики. В табл. 1 приведены варианты спецификации переменных при различных способах постановки задачи расчета. При этом режим работы колонны, определяемый набором фиксируемых рабочих параметров (в соответствии с табл. 1) в общем случае не является оптимальным, что, в частности, может проявляться в резком различии состава жидкости на тарелке питания и

исходной смеси при поверочной задаче расчета. Таким образом, задача оценки числа рабочих параметров, которые необходимо задать, чтобы зафиксировать режим работы колонны и задача оптимизации режима работы ректификационной колонны являются самостоятельными и для своего решения требуют использования различных подходов.

В то же время элементы оптимизации могут быть представлены и на этапе выбора рабочих параметров колонны с целью закрепления ее рабочего режима. Так, при проектной постановке задачи расчета набор закрепляемых рабочих параметров, приведенных в табл. 1, соответствует стандартной процедуре расчета бинарной ректификации методом McCabe и Thiele. В этом случае, как видно из условия, приведенного в табл. 1, обеспечивается режим обратимого смешения исходной смеси с жидкостью, расположенной на тарелке питания.

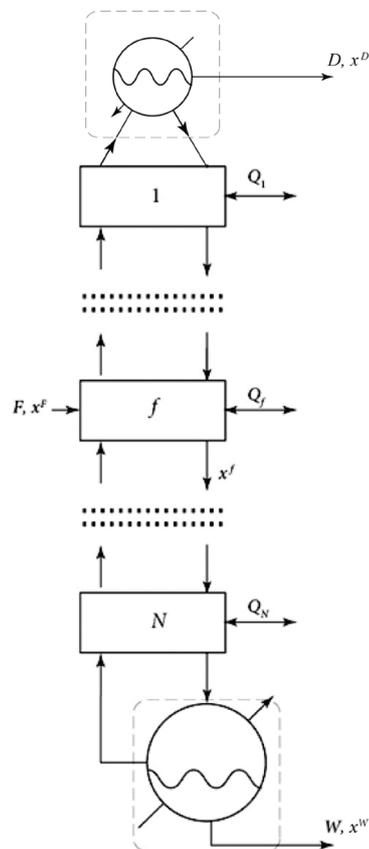


Рис. 1. Структура ректификационной колонны.

Подробное расчетное исследование различий в результатах расчетов при проектной и поверочной постановках задачи выполнено нами на примере разделения бинарной смеси бензол–толуол с использованием программы Aspen Plus®.

В соответствии с табл. 1 при проектном расчете бинарной ректификации обычно задают свойства потока питания (его величину F , давление p^F , температуру T^F , и состав x^F_j), а также составы верхне-

го (x^D) и нижнего (x^W) продуктовых потоков. Сами же величины продуктовых потоков дистиллята D и куба W определены в данном случае уравнениями материального баланса. Помимо этого, при стандартной постановке проектной задачи [7], полагают отсутствие теплопотерь на тарелках колонны, принимают одинаковое давление вдоль всей колонны, в том числе в кубе и дефлегматоре, а также полагают

температуру флегмы равной температуре кипения дистиллята. Также полагают, что состав жидкости на тарелке питания совпадает с составом подаваемой на нее исходной смеси $x_1^F = x_1^I$. В результате принятых допущений, как это следует из табл. 1, остается одна независимая переменная (одна степень свободы), в качестве которой рассматривают флегмовое число R .

Таблица 1. Закрепляемые параметры в процессе расчета бинарной ректификации

Поверочная постановка задачи	Проектная постановка задачи	Число закрепляемых параметров
Количество и состояние питания (состав, температура, давление)	Количество и состояние питания (состав, температура, давление)	$C + 2$
Общее число тарелок (N)	Состав дистиллята	1
Положения тарелки питания	Состав куба	1
Давления на тарелках	Давления на тарелках	N
Давление в кипятыльнике и конденсаторе	Давление в кипятыльнике и конденсаторе	2
Величина тепловых потоков на тарелках	Величина тепловых потоков на тарелках	N
Соотношение продуктовых потоков (D/W)	Условие: в случае бинарной ректификации состав жидкости на тарелке питания совпадает с составом исходной смеси $x^F = x^I$; если разделяют многокомпонентную смесь, то данное условие можно сформулировать в виде требования равенства температуры кипения на тарелке питания и температуры исходной смеси, подаваемой в колонну.	1
Флегмовое число	Флегмовое число*)	1
Температура флегмы	Температура флегмы	1
Общее число закрепляемых параметров		$C + 2N + 9$

*) При проектной постановке задачи нижней границей интервала изменения флегмового числа является минимальное флегмовое число R_{\min} .

При поставленной таким образом проектной задаче расчета процесса ректификации бинарной смеси и необходимое число теоретических тарелок (и реальных – тоже, с учетом их к.п.д.), и затраты теплоты в кипятыльнике (и хладоагента – в конденсаторе) зависят лишь от величины флегмового числа. В частности, введенное в ряде учебников и научных работах [8–11] паровое число, равное отношению потока пара в колонне к потоку отводимого кубового остатка, также не является независимой характеристикой процесса ректификации, – значение его определено величиной флегмового числа R [7].

Последовательность решения проектной задачи, в соответствии с методом McCabe и Thiele, наглядно проиллюстрирована на рис. 1. Метод заключается в построении рабочих линий [12] (называемых иногда [13] линиями концентраций) для укрепляющей и отгонной частей колонны и расчете числа теоретических тарелок по количеству прямоугольных треугольников, расположенных между ними и рав-

новесной линией и опирающихся гипотенузами на рабочие линии. Рабочие линии представляют собой связь между составами паровой и жидкой фаз в любом сечении колонны, получаемую на основе балансовых соотношений. Из точки А, расположенной на диагонали с абсциссой x^D , под углом α ($\operatorname{tg} \alpha = \frac{R}{R+1}$) проводят рабочую линию, соответствующую укрепляющей секции, до ее пересечения с вертикалью x^F , в точке В. Рабочую линию отгонной секции – ВС проводят через точку В в точку С, лежащую на диагонали с абсциссой x^W . Число теоретических тарелок (ступеней) определяют по числу треугольников n_y и n_o , расположенных соответственно между равновесной кривой и рабочими линиями: АВ для укрепляющей и ВС – отгонной секций. Затраты теплоты в кипятыльнике Q_k на процесс ректификации определяют из теплового баланса колонны, они в значительной степени зависят от флегмового числа R [12,13].

В то же время при поверочном расчете бинарной ректификации, осуществляемом с помощью Aspen

Plus[®], также задают свойства потока питания (его величину F , давление p^F , температуру T^F , и состав x_1^F), число теоретических тарелок в укрепляющей (n_y) и отгонной (n_o) секциях, флегмовое число R и поток дистиллята D . Помимо этого, считают, что теплотери на тарелках колонны отсутствуют, принимают одина-

ковое давление вдоль всей колонны, в том числе в кубе и дефлегматоре, а также полагают температуру флегмы равной температуре кипения дистиллята. Как видим (см. табл. 1), общее число фиксируемых переменных при этом то же, что и при постановке проектной задачи — оно совпадает с числом степеней свободы.

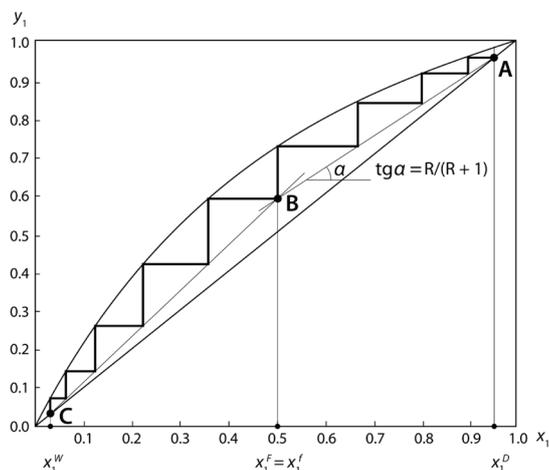


Рис. 2. Порядок расчета бинарной ректификации в соответствии с методом McCabe и Thiele.

Как видим, в проектной задаче, в отличие от проверочной, отбор дистиллята исключают из числа фиксируемых переменных, поскольку при проведении расчета вводится дополнительное условие, в соответствии с которым полагают состав жидкости на тарелке питания равным составу исходной смеси. При этом количество дистиллята перестает быть свободной переменной и фиксировать его уже невозможно.

Исходя из условия равенства составов на тарелке питания и исходной смеси (условие равенства составов), можно видоизменить классическую процедуру расчета бинарной ректификации, соответствующую методу McCabe и Thiele. Полагаем, что условие задачи расчета соответствует ее проверочной постановке с той лишь разницей, что переменную, характеризующую количество отбираемого дистиллята мы исключаем из числа варьируемых, вводя дополнительное условие равенства составов исходной смеси и жидкой фазы на тарелке питания. Тогда, имея состав питания x_1^F и рассчитав флегмовое число R , (а значит и тангенс угла наклона рабочей линии укрепляющей колонны, равный $\frac{R}{R+1}$), подбираем такое положение рабочей линии, чтобы уложилось заданное число теоретических тарелок n_y в укрепляющей секции. Абсцисса точки пересечения данной линии с диагональю, проведенной в диаграмме фазового равновесия, даст состав дистиллята x_1^D . Обозначим буквой B точку пересечения построенной нами рабочей линии укрепляющей секции с вертикалью, проведенной через точку состава питания x_1^F . Из точки B проводим рабочую линию отгонной секции таким образом, чтобы в

ней получилось заданное число теоретических тарелок n_{om} . Абсцисса точки пересечения данной линии с диагональю даст состав кубового продукта x_1^W . При известных составах исходной смеси x_1^F и продуктовых потоков x_1^D и x_1^W , по уравнению материального баланса колонны может быть определен поток дистиллята D , так же как и количество отбираемого кубового продукта W . Таким образом, приведенные выше рассуждения еще раз показывают, что дополнительно введенное условие равенства составов позволяет сократить число рабочих параметров колонны. В частности, число переменных, соответствующих проверочной постановке задачи, уменьшается при этом на единицу — из числа таковых можно, например, исключить количество отбираемого продуктового потока — дистиллята D или куба W . Отметим, что поскольку при постановке задачи нами частично использовался набор рабочих параметров характерный для проверочной задачи (числа тарелок в укрепляющей и исчерпывающей части и др.), а также условие равенства составов на тарелке питания, характерное для проектной задачи, то разумно определить данную задачу как проектно-проверочную.

В то же время, фиксируя свободную переменную D при проверочном расчете, мы, как правило, нарушаем требование о равенстве составов на тарелке питания и исходной смеси, то есть, в общем случае получаем неоптимальное расположение уровня подачи питания. Корректировку положения тарелки питания при этом проводят посредством серии проверочных расчетов для обеспечения максимальной степени разделения.

Выполненные с использованием Aspen Plus® расчеты с варьируемым потоком дистиллята D подтвердили этот вывод. А именно: режимы работы колонны с произвольным (принятым) отбором дистиллята, как правило, далеки от оптимального, рис. 3 а,в. Последним следует считать такой, при котором состав исходной смеси совпадает (или близок) к составу жидкости на тарелке питания, рис. 3 б. В других случаях происходит смешение жидкостей разных составов, что противоречит цели ректификации и значительно ухудшает разделяющую способность колонны. На рис. 3 представлены полученные с помощью Aspen Plus® рабочие линии (построены по рабочим составам контактирующих жидкости и пара). Видно, что при заданном числе тарелок в отгонной и укрепляющей колоннах (5 и 4 соответственно) лишь при половинном (от исходной смеси) отборе дистиллята состав жидкости на тарелке питания x_i^f близок к составу исходной смеси (рис. 3 б).

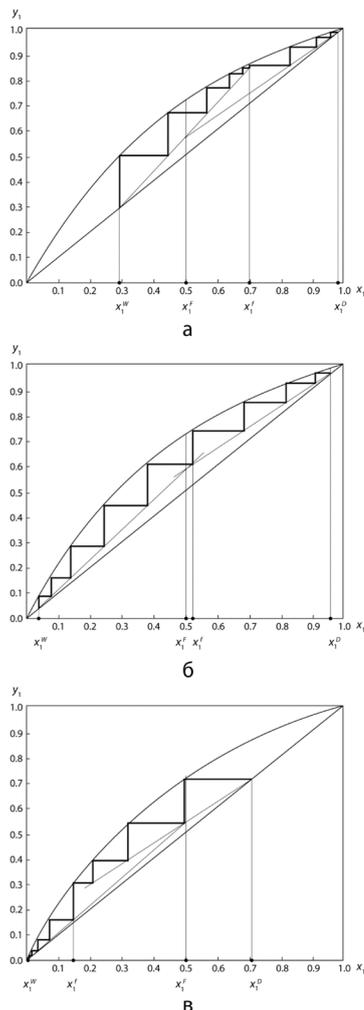


Рис. 3. Варианты численного моделирования бинарной ректификации: а – тарелка питания находится выше оптимального уровня подачи питания; б – тарелка питания расположена вблизи оптимального уровня; в – тарелка питания расположена ниже оптимального уровня.

Варьированием доли отбора дистиллята можно добиться полного равенства составов: $x_i^F = x_i^f$. Диаграммы подобного рода использованы рядом исследователей для выбора места расположения тарелки питания [11, 14].

Результаты расчетов, полученные при существенном различии x_i^F и x_i^f (рис. 3 а,в), вряд ли могут представлять практический интерес. Наибольшее разделение имеет место, естественно, в отсутствие различия между x_i^F и x_i^f . В рассматриваемом расчете (см. табл. 2) это соответствует доле отбора дистиллята, равной 0.5. Разность концентраций бензола в продуктах разделения составляет 0.928. При наличии смешения эта разность составляет 0.692 и 0.709 при доле отбора дистиллята соответственно 0.3 и 0.7. Поэтому перед анализом полученных результатов расчета следует убедиться в отсутствии смешения на тарелке питания жидкостей разных составов. Об этом, естественно, нужно помнить и при расчете процессов ректификации многокомпонентных смесей.

Таблица 2. Концентрации бензола в продуктах разделения

Доля отбора дистиллята (D/F)	Дистиллят, мол. доли	Нижний продукт, мол.доли	Четкость разделения – разность концентраций
0.3	0.984	0.292	0.692
0.5	0.964	0.036	0.928
0.7	0.713	0.004	0.709

Заключение

Анализ полученных результатов расчета показал, что несмотря на огромные возможности программного пакета Aspen Plus, практически всегда при выполнении поверочного расчета задачи разделения бинарной смеси не обеспечивается равенство составов исходной смеси и жидкости на тарелке питания. Очевидны, по крайней мере, две причины такого дисбаланса: 1 – использование целых (не дробных) чисел теоретических тарелок в каждой секции (укрепляющей и отгонной) колонны; 2 – сложность правильного выбора соотношения продуктовых потоков из-за незнания точных конечных составов продуктов разделения. Таким образом, только полное соблюдение условий материального баланса и отсутствие различий в составах исходной бинарной смеси и жидкости на тарелке питания являются гарантом корректного расчета.

Список литературы:

- Gilliland S.R., Reed C.F. // Eng. Chem. 1942. V. 34. № 5. P. 551.

2. Бенедек П., Ласло А. Научные основы химической технологии / Пер. с нем. под ред. П.Г. Романкова, М.И. Курочкиной. Л.: Химия, 1970. 367 с.
3. Kwauk M. Specification of Design Variables // In: Henley E.J., Seader J.D. Equilibrium Stage Separation Operations in Chemical Engineering. NY: JonWiley&Sons, 1956. 239 p.
4. Лощев А.Г., Кардона К.А., Писаренко Ю.А. // Теор. основы хим. технологии. 2010. Т. 44. № 5. С. 543–555.
5. Лощев А.Г., Алексанова Е.А., Кардона К.А., Писаренко Ю.А. // Теор. основы хим. технологии. 2014. Т. 48. № 1. С. 112–121.
6. Фролкова А.К., Хахин Л.А. // Хим. технология. 2009. Т. 10. № 4. С. 237–245.
7. Захаров М.К. // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 3. С. 22–24.
8. Скобло А.И., Молоканов Ю.К., Владимиров А.И., Щелкунов В.А. Процессы и аппараты нефтегазопереработки и нефтехимии. М.: Издательский центр РГУ нефти и газа имени Губкина, 2012. 726 с.
9. Львов С.В. Некоторые вопросы ректификации бинарных и многокомпонентных смесей. М.: АН СССР, 1960. 163 с.
10. Комиссаров Ю.А., Гордеев Л.С., Вент Д.П. Научные основы процессов ректификации: в 2-х т. / Под ред. Л.А. Серафимова. М.: Химия, 2004. 270 с.
11. Хахин Л.А. Разработка энтропийной оценки работы ректификационных колонн и функциональных комплексов: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 2009. 219 с.
12. Айнштейн В.Г., Захаров М.К., Носов Г.А., Захаренко В.В., Зиновкина Т.В., Таран А.Л., Костанян А.Е. Общий курс процессов и аппаратов химической технологии: учебник. В 2-х кн. / Под ред. В.Г. Айнштейна. М.: Логос; Высшая школа, 2006. 1760 с.
13. Багатуров С.А. Основы теории и расчета перегонки и ректификации. М.: Химия, 1974. 440 с.
14. Kister H.Z. Distillation Design. McGraw-Hill, Inc., 1992. 710 p.
- Kurochkina. L.: Khimiya, 1970. 367 p.
3. Kwauk M. Specification of Design Variables // In: Henley E.J., Seader J.D. Equilibrium Stage Separation Operations in Chemical Engineering. NY: JonWiley&Sons, 1956. 239 p.
4. Loshchev A.G., Kardona K.A., Pisarenko Yu.A. // Теор. osnovy him. tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Engineering). 2010. V. 44. № 5. P. 543–555.
5. Loshchev A.G., Aleksanova E.A., Kardona K.A., Pisarenko Yu.A. // Теор. osnovy him. tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Engineering). 2014. V. 48. № 1. P. 112–121.
6. Frolkova A.K., Khakhin L.A. // Khim. Tekhnologiya (Chemical Technology). 2009. V. 10. № 4. P. 237–245.
7. Zakharov M.K. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2012. V. 7. № 3. P. 22–24.
8. Skoblo A.I., Molokanov Yu.K., Vladimirov A.I., Shchelkunov V.A., Processy i apparaty neftegazopererabotki i neftekhimii (Processes and equipment for oil & gas and petrochemical). M.: Izdatel'skij centr RGU нефти i gaza imeni Gubkina, 2012. 726 p.
9. L'vov S.V. Nekotorye voprosy rektifikacii binarnykh i mnogokomponentnykh smesej (Some of the issues of rectification of binary and multicomponent mixtures). M.: AN USSR, 1960. 163 p.
10. Komissarov Yu.A., Gordeev L.S., Vent D.P. Nauchnye osnovy processov rektifikacii: v 2-h t. (The scientific basis of distillation: in 2 vol.) / Ed. by L.A. Serafimov. M.: Khimiya, 2004. 270 p.
11. Khakhin L.A. The development of the entropy evaluation of the distillation columns and functional complexes: PhD dissertation. M.: MITHT, 2009. 219 p.
12. Ainshtein V.G., Zakharov M.K., Nosov G.A., Zakharenko V.V., Zinovkina T.V., Taran A.L., Kostanyan A.E. Obshchij kurs processov i apparatov himicheskoy tekhnologii: uchebник. V 2-h kn. (The general course of processes and apparatuses of chemical technology: a textbook. In two books) / Ed. by V.G. Ainshtein. M.: Logos; Vysshaya shkola, 2006. 1760 p.
13. Bagaturov S.A. Osnovy teorii i rascheta peregonki i rektifikacii (Fundamentals of theory and calculation of distillation and rectification). M.: Khimiya, 1974. 440 p.
14. Kister H.Z. Distillation Design. McGraw-Hill, Inc., 1992. 710 p.

References:

1. Gilliland S.R., Reed C.F. // Eng. Chem. 1942. V. 34. № 5. P. 551.
2. Benedek P., Laslo A. Nauchnye osnovy khimicheskoy tekhnologii (Scientific foundations of chemical technology) // Ed. by P.G. Romankov, M.I.

ПРЕОБРАЗОВАНИЯ ДИАГРАММ ИЗОЛИНИЙ СКАЛЯРНЫХ СВОЙСТВ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ГОМОГЕННЫХ СМЕСЕЙ

В.М. Раева[@], доцент

Кафедра химии и технологии основного органического синтеза

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

[@] Автор для переписки, e-mail: raevalentina1@gmail.com

Рассмотрены преобразования структур диаграмм изолиний скалярных свойств трехкомпонентных гомогенных систем (диаграммы состав – свойство). Обсуждены условия реализации бифуркационного континуума и бифуркационные состояния, сопровождающиеся изменением числа бинарных особых точек. Выявлен особый вид бифуркации для диаграмм изолиний скалярных свойств, обусловленный инверсией величин свойств индивидуальных компонентов при изменении внешнего параметра. Полученные результаты показывают, что известные классы диаграмм состав – свойство трехкомпонентных гомогенных смесей составляют единое множество, причем под воздействием внешних параметров могут реализоваться взаимные переходы между составляющими его подмножествами. Приведены также примеры трансформации диаграмм состав – свойство, не являющиеся бифуркационными: при сохранении топологической структуры диаграммы меняется геометрический ход изолиний внутри концентрационного треугольника.

Ключевые слова: скалярное свойство, диаграмма изолиний, трехкомпонентная система, особые точки, инверсия, бифуркация.

TRANSFORMATION OF DIAGRAMS OF ISOLINES FOR SCALAR PROPERTIES OF TERNARY HOMOGENEOUS MIXTURES

V.M. Raeva[@]

*M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia*

[@] Corresponding author e-mail: raevalentina1@gmail.com

The article considers the transformation of the structures of contour diagrams for scalar properties of three-component homogeneous mixtures (composition–property diagrams). Conditions for the implementation of bifurcation continuum and the bifurcation states accompanied by a change in the number of binary singular points are discussed. There is a particular type of bifurcation for isolines for scalar properties due to the inversion of the values of the properties of the individual components when changing an external parameter. The results show that the existing classes of composition–property diagrams for ternary homogeneous mixtures form a single set, and mutual transitions between components of its subset can occur under the influence of external parameters. Besides, examples of transformation of non-bifurcation composition-property diagrams are given: maintaining the topological structure of the graph changes the geometric course of the contour inside the concentration triangle.

Keywords: scalar property, diagram of isolines, ternary mixture, singular points, inversion, bifurcation.

Данные состав – свойство трехкомпонентных систем необходимы для исследований структуры жидких растворов и апробации различных моделей для описания и предсказания скалярных свойств.

Эта информация имеет самостоятельное значение в физико-химическом анализе и необходима также при проектировании химико-технологического оборудования. Как правило, результаты физических

измерений и расчетов свойств трехкомпонентных смесей публикуются в литературе в виде диаграмм изолиний (изоплет) скалярного свойства σ .

Ранее на основе термодинамико-топологического анализа предложена общая классификация диаграмм изоплет скалярных свойств трехкомпонентных гомогенных систем [1, 2]. Были получены три подмножества диаграмм, различающиеся числом и типом особых точек на открытых элементах концентрационного симплекса (ребра без вершин, внутренняя область без границ). Особыми точками таких диаграмм являются, в том числе, экстремальные точки концентрационных зависимостей скалярных свойств бинарных смесей. Данная работа посвящена исследованию взаимных переходов диаграмм изоплет скалярных свойств трехкомпонентных систем между подмножествами, не связанных с появлением особых внутренних трехкомпонентных точек.

Далее будем рассматривать преобразования структур диаграмм изоплет под воздействием внешнего параметра на обобщенное скалярное свойство Ω (σ_{ij} , $\Delta\sigma_{ij}$ или $\Delta\sigma_{ij}^E$) в одной или нескольких бинарных составляющих трехкомпонентной системы. Скалярное свойство σ может быть интенсивным или экстенсивным (удельным), избыточные термодинамические величины $\Delta\sigma^E$ являются удельными. При определении скалярных свойств растворов свойств варьируемым параметром обычно является

температура, а изучаются диаграммы изолиний σ , изменения свойства $\Delta\sigma$ или $\Delta\sigma^E$.

Изменение числа особых точек на зависимостях состав – Ω бинарных смесей может проходить через различные бифуркационные состояния [3]:

- образование граничной особой точки в вершине концентрационного симплекса;
- образование внутренней особой точки в бинарной смеси.

Преобразования первого типа распространены среди зависимостей состав – избыточное термодинамическое свойство [6-8] и состав – скалярное свойство гомогенных бинарных смесей [9]. Второй механизм реализуется для зависимостей состав – свойство, имеющих точку перегиба [3].

Примеры реализации наиболее распространенных преобразований диаграмм изоплет трехкомпонентных систем приведены на рисунках 1 и 2. Зависимости состав – скалярное свойство, относящиеся к фазовым диаграммам, в частности, диаграммы изотермо-изобар (температура T при $P = \text{const}$ или давление P при $T = \text{const}$) трехкомпонентных систем здесь отдельно не обсуждаются. Отметим, что в рамках термодинамико-топологического анализа фазовых диаграмм парожидкостного равновесия подобные бифуркационные состояния описаны как стадия образования граничного однократно [10] и внутреннего [11] тангенциальных азеотропов.

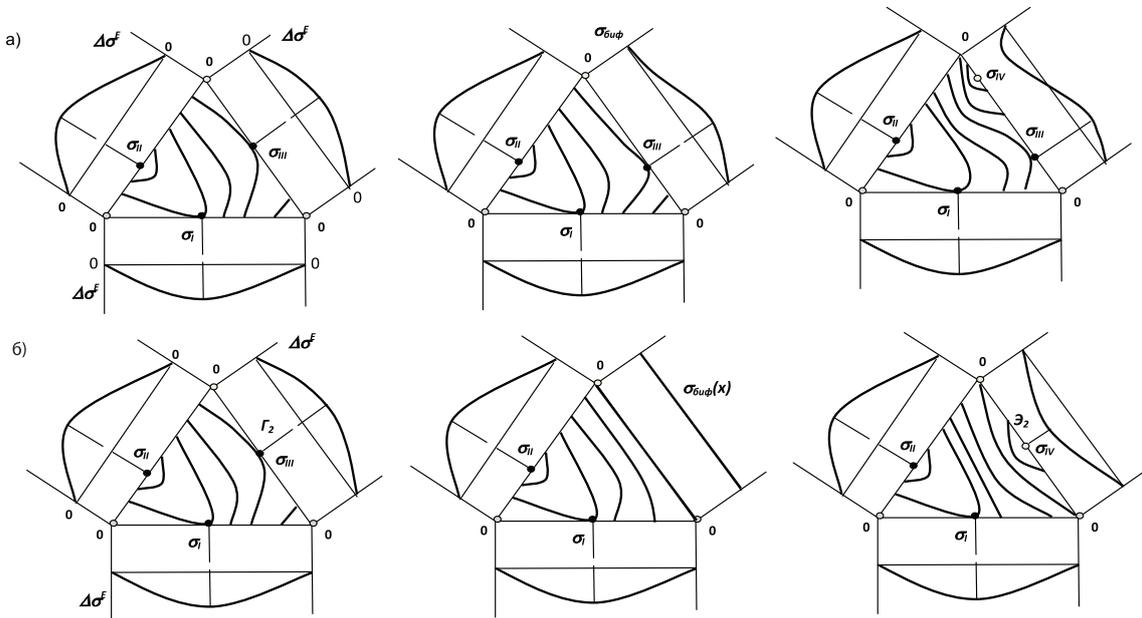


Рис. 1. Возможные преобразования структур диаграмм изолиний:
 а) через граничную особую точку; б) через бифуркационный континуум.
 ○ min (впадина) ● max (вершина)

После бифуркации качественно преобразуется топологическая структура диаграммы: меняется число бинарных особых точек (рис. 1а, 2) или меняются типы особых точек (рис. 1б). Преобразование на рис. 1а сопровождается появлением новой бинар-

ной особой точки. Бифуркационный механизм аналогичен стадии образования граничного однократно тангенциального азеотропа. На рис. 2б представлено бифуркационное состояние, после реализации которого из вершины компонента 1 одновременно появляют-

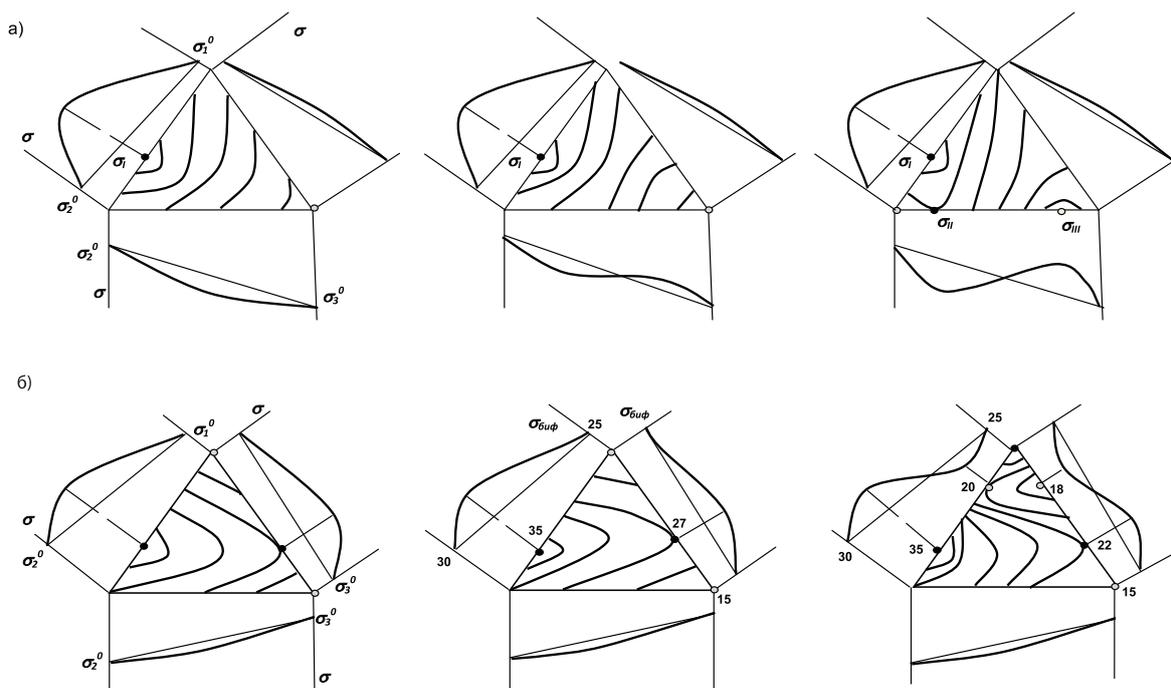


Рис. 2. Возможные преобразования структур диаграмм изоплет σ (или $\Delta\sigma$) с одновременным появлением двух бинарных особых точек:
 а) через внутреннюю бинарную особую точку;
 б) через граничную особую точку в вершине симплекса.

Для наглядности приведены численные значения скалярных величин.

ся в прилегающих к ней бинарных составляющих две особые точки. Бифуркационный механизм идентичен стадии образования граничного двукратно тангенциального азеотропа [12].

Преобразование диаграмм на рис. 2а обусловлено появлением экстремальных точек зависимости $\sigma(x)$ смеси 2-3 вследствие количественного изменения величин σ под воздействием внешнего параметра. Согласно анализу экспериментальных данных [9], особые точки σ_{II} и σ_{III} могут появиться последовательно из граничных особых точек (вершин треугольника 2 и 3). Случай одновременного появления точек σ_{II} и σ_{III} в вершинах 2 и 3 представляется гипотетическим.

Возможен также иной механизм преобразования диаграмм изоплет, не связанный с изменением числа бинарных особых точек – бифуркационный континуум $\sigma_{биф}(x)$ (рис. 1б). Он может встречаться, например, на диаграммах изолиний избыточных термодинамических функций, если в бинарной составляющей $\Delta\sigma^E(x) = 0$ (аналоги атермического, регулярного, компенсированного растворов). Наличие бифуркационного континуума (рис. 1б) в бинарной составляющей означает отсутствие на ней экстремальных точек.

Особый вид бифуркации для диаграмм изолиний σ_{ij} , $\Delta\sigma_{ij}$ связан с инверсией величин свойств индивидуальных компонентов при изменении внеш-

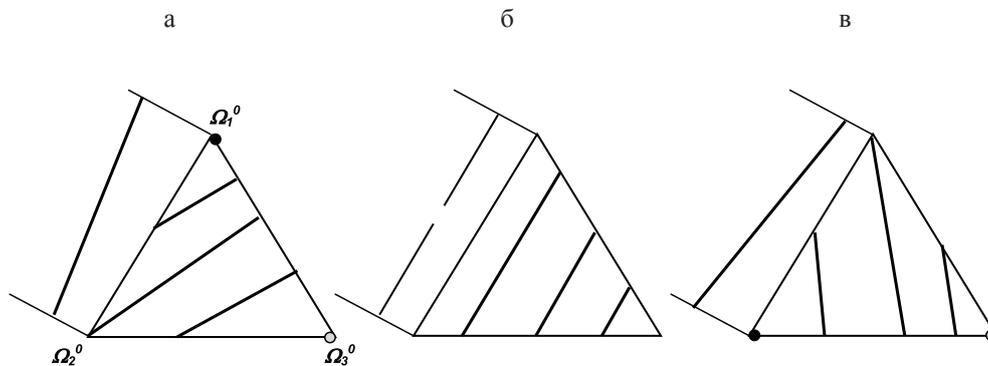


Рис. 3. Преобразование диаграмм изоплет для линейных зависимостей состав – свойство Ω : а) $\Omega_1^0 > \Omega_2^0 > \Omega_3^0$; б) инверсия (бифуркационный континуум) $\Omega_1^0 = \Omega_2^0 > \Omega_3^0$; в) $\Omega_2^0 > \Omega_1^0 > \Omega_3^0$.

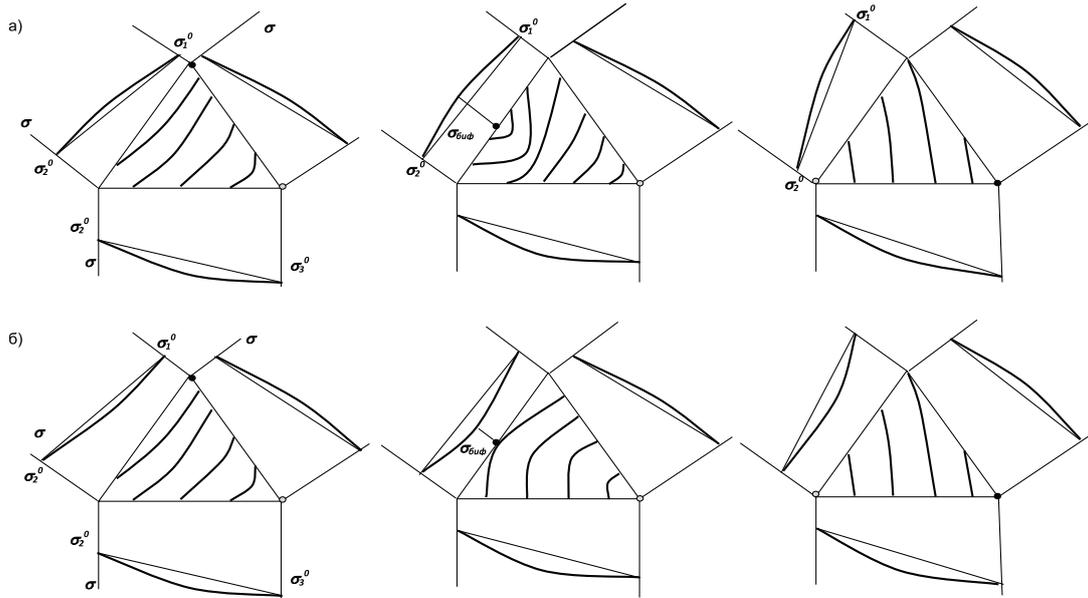


Рис. 4. Преобразования диаграмм изоплет через бифуркационное состояние, реализуемое при инверсии свойств компонентов: а) $\sigma > \sigma_1^0 x_1 + \sigma_2^0 x_2$; б) $\sigma < \sigma_1^0 x_1 + \sigma_2^0 x_2$.

него параметра. Инверсии возможны, в принципе, для любого скалярного свойства и зафиксированы, в частности, для давлений насыщенных паров (точки Банкрофта) [13] и теплот испарения веществ [14]. только в случае аддитивной зависимости скалярной величины (рис. 3). Бифуркационное состояние трехкомпонентной диаграммы в этом случае есть бифуркационный континуум (рис. 3б). При преобразовании нелинейных неэкстремальных кривых $\sigma(x)$ экстремальная точка появляется в средней области

В общем случае зависимости $\sigma_{ij}(x)$, $\Delta\sigma_{ij}(x)$ бинарных смесей нелинейны и могут быть экстремальными [15, 16]. Наличие особых точек на зависимостях $\sigma_{ij}(x)$, $\Delta\sigma_{ij}(x)$ принципиально невозможно и существует только при единственном значении параметра, $\sigma_i^0 = \sigma_j^0$ (рис. 4).

Число теоретически возможных вариантов преобразований конкретной диаграммы изоплет Ω значительно больше, т.к. под воздействием внешнего параметра могут меняться зависимости $\Omega_{ij}(x)$

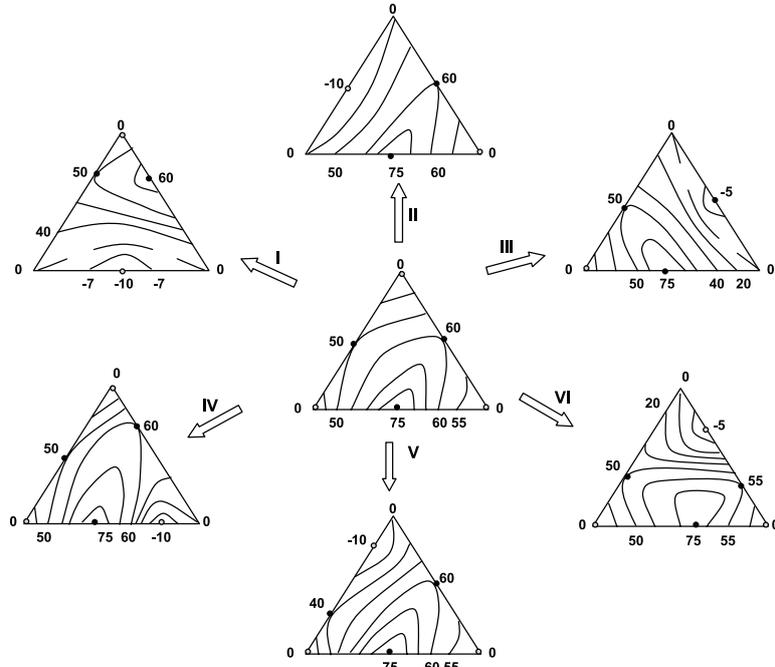


Рис. 5. Примеры возможных преобразований диаграммы изолиний $\Delta\sigma^E$: I–III без изменения числа особых точек (через бифуркационный континуум); IV–VI с изменением числа особых точек (через граничную особую точку). Здесь и далее для наглядности приведены численные значения скалярных величин.

в любой из бинарных составляющих. На рис. 5 приведены варианты изменения структуры диаграммы, когда под влиянием внешнего параметра уменьшаются значения скалярного свойства только в одной из бинарных смесей.

При сохранении общей топологической структуры диаграммы (определенный набор эллиптических и гиперболических особых точек) меняется тип особых точек: эллиптическая точка Ξ_2 становится гиперболической Γ_2 , и наоборот (помечены на рис. 5). Причиной преобразований здесь является изменение соотношений величин скалярного свойства при варьировании внешнего параметра в бинарных со-

ставляющих концентрационного симплекса.

Этот особый случай взаимных трансформаций принципиально не возможен для диаграмм изотермо-изобар трехкомпонентных систем. Направление траекторий открытого равновесного испарения для азеотропной точки измениться не может, т.е. минимально кипящий (положительный) бинарный азеотроп никогда не станет максимально кипящим (отрицательным).

Характер влияния внешнего параметра, например, температуры, на $\Omega_{ij}(x)$ может быть различен. Отдельную группу составляют трансформации диаграмм, которые не являются бифуркационными

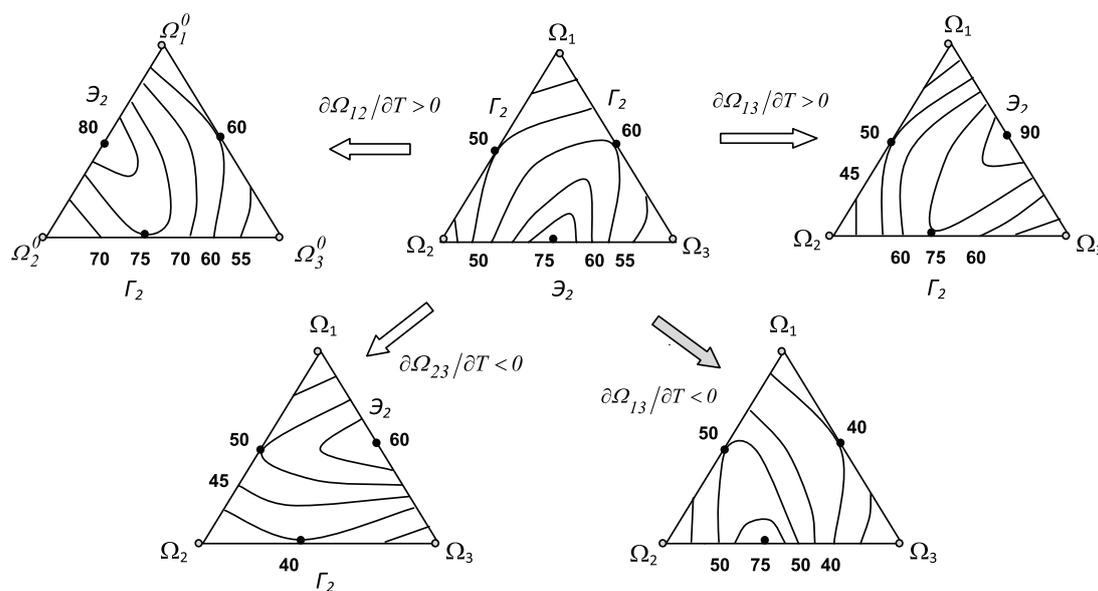


Рис. 6. Примеры преобразований диаграмм изолиний обобщенного скалярного свойства Ω под воздействием температуры без изменения числа особых точек.

→ нет преобразований топологической структуры

при сохранении топологической структуры число и типы особых точек меняется геометрический ход изолиний внутри концентрационного треугольника (выделено тонированием на рис. 6).

Представленные бифуркации (рис. 6) не сопровождаются изменением типа диаграмм изоплет, т.к. число и типы особых точек остаются неизменными (эллиптические точки в вершинах). Однако топографические типы особых точек, соответствующих чистым веществам, при бифуркации меняются: вершина становится впадиной, и наоборот.

Таким образом, преобразования диаграмм изоплет скалярных свойств трехкомпонентных систем могут проходить через бифуркационные состояния разных типов. В результате бифуркации система всегда приобретет новое качество. Возможны три варианта преобразований.

1. В трехкомпонентной системе появляются новые бинарные особые точки, а бифуркация проходит через образование граничных особых точек

(вершины симплекса).

2. При инверсии свойств чистых компонентов особая бифуркационная точка возникает в средней области составов бинарной смеси. Новые особые точки в системе не появляются, однако происходит изменение типов некоторых особых точек, а исходная и конечная структуры диаграмм изолиний различаются геометрическим ходом изолиний при сохранении топологического типа диаграммы.

3. После реализации бифуркационного континуума число особых точек не меняется, но происходит изменение типа бинарной особой точки, и, соответственно типа диаграммы.

Список литературы:

1. Раева В.М., Серафимов Л.А., Степанов В.Н. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 4. С. 605–613.
2. Серафимов Л.А., Раева В.М., Степанов В.Н. // Теор. основы хим. технологии. 2012. Т. 46.

№ 3. С. 267–277.

3. Серафимов Л.А., Раева В.М. // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 1. С. 43–50.

4. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. // Теор. основы хим. технологии. 2003. Т. 37. № 2. С. 174–183.

5. Серафимов Л.А., Раева В.М., Фролкова А.К. // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 5. С. 57–64.

6. Серафимов Л.А., Фролкова А.К., Раева В.М. // Теор. основы хим. технологии. 1996. Т. 30. № 6. С. 611–617.

7. Раева В.М., Фролкова А.К. // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 4. С. 31–39.

8. Раева В.М., Фролкова А.К. // Хим. технология. 2012. № 12. С. 719–724.

9. Раева В.М. // Вестник МИТХТ. 2013. Т. 8. № 1. С. 1–8.

10. Жаров В.Т., Серафимов Л.А. Физико-химические основы дистилляции и ректификации. Л.: Химия, 1975. 240 с.

11. Серафимов Л.А., Раева В.М. // Теор. основы хим. технологии. 2004. Т. 38. № 6. С. 683–692.

12. Серафимов Л.А. // Журн. физ. химии. 1971. Т. XLV. Вып. 7. С. 1620–1625.

13. Демусенко Е.В., Мозжухин А.С. // Теор. основы хим. технологии. 1997. Т. 31. № 5. С. 491–494.

14. Раева В.М. Особенности поведения азеотропных смесей и их разделение при варьировании давления: дис. ... канд. техн. наук. М.: МИТХТ, 1998. 168 с.

15. Фиалков Ю.А., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. Л.: Химия. 1973. 376 с.

16. Серафимов Л.А., Раева В.М. // Журн. физ. химии. 2011. Т. 85. № 2. С. 235–242.

References:

1. Raeva V.M., Serafimov L.A., Stepanov V.N. // Zhurn. fiz. khimii (Journal of Physical Chemistry). 2011. V. 85. № 4. P. 605–613.

2. Serafimov L.A., Raeva V.M., Stepanov V.N. // Teor. osnovy khim. tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Engineering). 2012. V. 46. № 3. P. 267–277.

3. Serafimov L.A., Raeva V.M. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2013. V. 8. № 1. P. 43–50.

4. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Raeva V.M. // Teor. osnovy khim. tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Engineering). 2003. V. 37. № 2. P. 174–183.

5. Serafimov L.A., Raeva V.M., Frolkova A.K. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2012. V. 7. № 5. P. 57–64.

6. Serafimov L.A., Frolkova A.K., Raeva V.M. // Teor. osnovy khim. tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Engineering). 1996. V. 30. № 6. P. 611–617.

7. Raeva V.M., Frolkova A.K. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2009. V. 4. № 4. P. 31–39.

8. Raeva V.M., Frolkova A.K. // Khim. tekhnologiya (Chemical Technology). 2012. № 12. P. 719–724.

9. Raeva V.M. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2013. V. 8. № 1. P. 1–8.

10. Zharov V.T., Serafimov L.A. Fiziko-khimicheskie osnovy distillyacii i rektifikacii (Physico-chemical principles of distillation and rectification). L.: Khimiya, 1975. 240 p.

11. Serafimov L.A., Raeva V.M. // Teor. osnovy khim. tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Engineering). 2004. V. 38. № 6. P. 683–692.

12. Serafimov L.A. // Zhurn. fiz. khimii (Journal of Physical Chemistry). 1971. T. XLV. Is. 7. P. 1620–1625.

13. Demusenko E.V., Mozzhukhin A.S. // Teor. osnovy khim. tekhnologii (Theoretical Foundations of Chemical Engineering). 1997. V. 31. № 5. P. 491–494.

14. Raeva V.M. Osobennosti povedeniya azeotropnykh smesey i ikh razdelenie pri var'irovanii davleniya (Features of the behavior of azeotropic mixtures and their separation by varying the pressure): PhD dissertation. M.: MITHT, 1998. 168 p.

15. Fialkov Yu.A., Zhitomirskij A.N., Tarasenko Y.A. Fizicheskaya khimiya nevodnykh rastvorov (Physical Chemistry of Non-aqueous Solutions). L.: Khimiya, 1973. 376 p.

16. Serafimov L.A., Raeva V.M. // Zhurn. fiz. khimii (Journal of Physical Chemistry). 2011. V. 85. № 2. P. 235–242.

АДСОРБЦИЯ СОЛЕЙ ЖЕСТКОСТИ И ПАВ НА ХЛОПЧАТОБУМАЖНОЙ ТКАНИ

Е.Ф. Буканова[@], доцент, А.А. Лапшин, студент, И.И. Чупарин, студент

Кафедра коллоидной химии им. С.С. Воюцкого
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия
[@] Автор для переписки, e-mail: bukanova.e@mail.ru

Изучена адсорбция компонентов моющего раствора на чистой и загрязненной хлопчатобумажной ткани в воде различной жесткости. Порядок величин теплот адсорбции солей Ca^{2+} свидетельствует о протекании химической реакции солей жесткости с отрицательно заряженными группами волокон ткани. Введение комплексообразователей уменьшает концентрацию кальциевых солей в растворе. Показано, что величина адсорбции смеси анионных и неионных ПАВ на ткани выше, чем для индивидуальных ПАВ. Присутствие бинарного комплексообразователя повышает адсорбционную и моющую способность композиций в жесткой воде.

Ключевые слова: адсорбция, анионные ПАВ, неионное ПАВ, загрязненная ткань, соли жесткости, смеси поверхностно-активных веществ, комплексообразователи, моющая способность.

ADSORPTION OF HARDNESS SALTS AND SURFACTANTS ON THE COTTON FABRIC

E.F. Bukanova[@], A.A. Lapshin, I.I. Chuparin

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia
[@] Corresponding author e-mail: bukanova.e@mail.ru

The adsorption of the washing components solution on clean and contaminated cotton fabric in water with various hardness have been investigated. The order of magnitude of the heats of adsorption of Ca^{2+} salts indicates the occurrence of a chemical reaction of hardness salts with negatively charged fibers of the fabric. Addition of a complexing agent reduces the concentration of calcium salts in solution. It was shown that the adsorption of nonionic surfactant and anionic surfactant mixtures on fabrics is higher than that for individual surfactants. The presence of a binary chelator in solution increases the adsorption ability and detergency of the compositions in hard water.

Keywords: adsorption, anionic surfactants, nonionic surfactants, soiled fabric, hardness salts, surfactant mixture, chelating agents, detergency.

Одной из основных проблем производителей синтетических моющих средств (СМС) является борьба с солями жесткости, которые оседают на ткани, барабане и нагревательных элементах автоматических стиральных машин. Ионы щелочноземельных металлов взаимодействуют как с анионами ПАВ, так и с поверхностными кислыми группами загрязнения, образуя практически необратимо поверхностный комплекс, оседающий на ткани [1].

По современным представлениям, моющее действие является многофакторным адсорбционно-десорбционным параллельно-последовательным

процессом, одной из стадий которого является адсорбция ПАВ на очищаемой поверхности, зависящая от типа ПАВ, характера загрязнения, вида ткани, жесткости воды и другие условия проведения процесса [2]. Поэтому при создании высокоэффективных СМС необходимо тщательно анализировать механизм адсорбции компонентов моющего раствора на ткани.

Целью работы является исследование адсорбционных свойств трехкомпонентной смеси ионных и неионных ПАВ и бинарных комплексообразователей на хлопчатобумажной ткани в дистиллированной и жесткой воде.

Экспериментальная часть

В работе были использованы анионные и неионные ПАВ и поглотители солей жесткости различной природы:

1) Алкилбензосульфат натрия – Nansa HS 80S – анионное ПАВ (АПАВ), продукт компании Huntsman Corporation, США. Общая формула: $C_{12}H_{25}-C_6H_4(-SO_3Na)$. $M = 348$ г/моль.

2) Оксипропилированный жирный спирт со степенью оксипропилирования 10 – Синтанол АЛМ-10 – неионное ПАВ (НПАВ), продукт компании ООО «Завод Синтанолов», Россия. Структурная формула: $C_n H_{2n+1} O(C_2H_4O)_{10}$ где $n = 10 \div 13$, $M = 618$ г/моль

3) Мыльные гранулы – смесь натриевых солей пальмитиновой, стеариновой и олеиновой кислот – анионное ПАВ, продукт компании Beta SoapSp. zo.o., Польша. $M \approx 888$ г/моль.

4) Цеолит 4А – Zeolite 4А – ионообменник, гидратированный алюмосиликат, продукт компании Alumina Factory Birac, Босния и Герцеговина. Формула $[Na(AlO_2)(SiO_2)]_{12} \cdot H_2O$. $M = 1722$ г/моль.

5) ОЭДФК – гидроксипропилидендифосфоновая кислота. Продукт компании Binova Chemical, Россия. Общая формула $C_2H_8O_7P_2$. $M = 206$ г/моль.

В экспериментах использовали воду жесткостью 5.35 мг-экв/л – модель жесткой воды, встречающейся в средней полосе России;

хлопчатобумажную и стандартно-загрязненную хлопчатобумажную ткань ЕМРА 106, продукт компании Оллен Технолаб.

Величину адсорбции компонентов моющего раствора на ткани рассчитывали по разнице концентраций веществ до и после адсорбции по стандартной методике [3]. Концентрацию ПАВ до и после адсорбции определяли рефрактометрическим методом путем измерения индекса рефракции n_D^{20} растворов ПАВ на цифровом рефрактометре DR-1 США, фирма АТАГО. Количество ионов кальция определяли комплексонометрическим титрованием [4].

Величину удельной поверхности ткани определяли по адсорбции красителя метиленового голубого. Для чистой ткани $S_{уд} = 14$ м²/г, для загрязненной – $S_{уд} = 6.9$ м²/г.

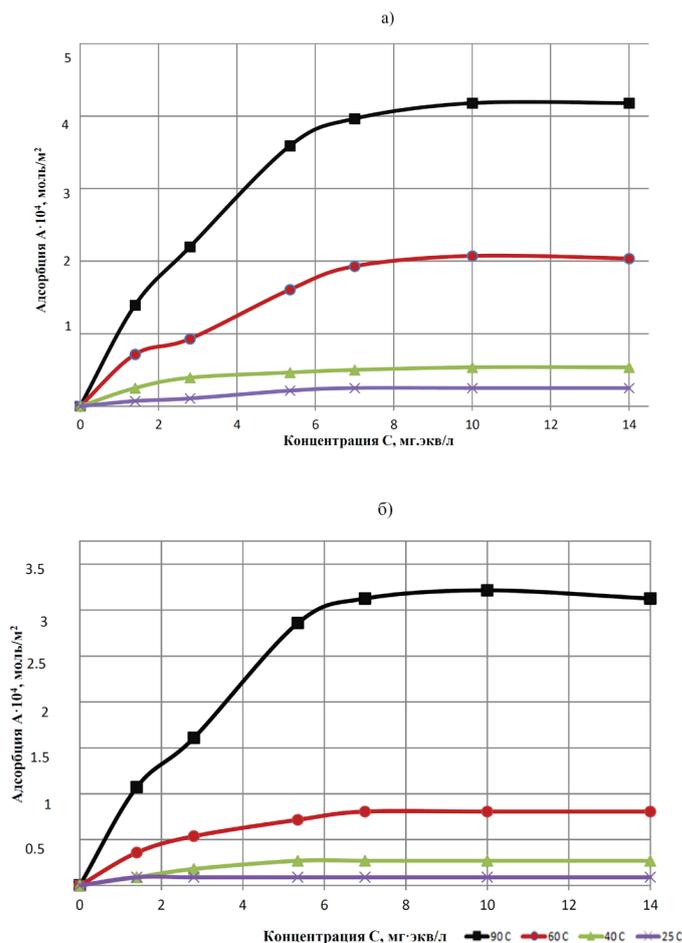


Рис. 1. Адсорбция ионов Ca²⁺ на хлопчатобумажной ткани при различных температурах: а) на чистой ткани; б) на стандартно-загрязненной ткани ЕМРА 106.

Результаты и их обсуждение

Исследована адсорбция ионов Ca^{2+} на чистой и стандартно-загрязненной ткани ЕМРА 106 при различных температурах. Адсорбцию проводили при механическом воздействии в стиральной машине Linitest. Полученные изотермы адсорбции ионов Ca^{2+} на твердой поверхности (ткани) представлены на рис. 1, из которых следует, что адсорбция возрастает с увеличением температуры. Данные результа-

ты свидетельствуют о химическом характере протекания процесса.

С помощью уравнения Ленгмюра в линейных координатах рассчитаны константы адсорбционного равновесия и максимальная адсорбция ионов кальция на ткани при различных температурах (табл. 1). По значениям константам k найдены теплоты адсорбции. Для этого строили график в координатах $\lg(k)$ от $1/T$ ($^{\circ}\text{K}$), тангенс угла наклона прямой и теплота адсорбции связаны соотношением: $\lg(k) = Q/RT, \text{tg}\alpha = Q/R$ [5].

Таблица 1. Константы уравнения Ленгмюра и теплоты адсорбции солей кальция на ткани

Ткань	$A_{\text{max}} \cdot 10^3, \text{ моль/м}^2$				$k, \text{ м}^3/\text{моль}$				$Q, \text{ кДж/моль}$
	25°C	40°C	60°C	90°C	25°C	40°C	60°C	90°C	
ХБ	0.4	0.6	2.6	4.8	1.3	1.45	1.6	1.75	148.3
ЕМРА 106	0.04	0.1	0.4	1.3	1.05	1.25	1.37	1.54	118.6

Значения теплот адсорбции ионов кальция на ткани, представленные в табл. 1, подтверждают химический характер их взаимодействия с тканью. Сравнение теплот адсорбции Ca^{2+} с аналогичными величинами при адсорбции НПАВ и комплексона ОЭДФК на ткани [6] показывает, что гидрокарбонат кальция адсорбируется предпочтительнее других компонентов и затрудняет процесс очистки поверхности. В связи с этим рецептуры СМС должны обязательно содержать экологичные комплексообразователи, эффективно поглощающие соли двухвалентных металлов.

Для удаления солей жесткости в рецептуру моющих композиции вводят водорастворимые комплексоны, в качестве которых используют со-

единения, связывающие соли щелочноземельных металлов в хелаты, и водонерастворимые комплексоны (гидратированные алюмосиликаты) [1]. В качестве последнего был использован цеолит 4А, размер примерно 80% частиц которого, по данным метода динамического светорассеяния, составляет 440 нм. Кроме того, частицы цеолита 4А имеют преимущественно округлую форму, высокую пористость и не обладают существенной абразивностью [6].

Методом прямого титрования воды жесткостью 5.35 мг-экв/л индивидуальными комплексообразователями (ОЭДФК и Цеолит 4А) и их бинарной смеси была определена величина связываемости ионов Ca^{2+} [4]. Полученные результаты представлены в табл. 2.

Таблица 2. Связывающая способность комплексообразователей

Комплексообразователь	Молек. масса г/моль	Комплексообразующая способность	
		мг Са/г	г комп./ на 1000 мл жесткой воды (5.35 мг-экв)
ОЭДФК	206	346.7	0.3
Цеолит 4А	1722	210	0.85
ОЭДФК + Цеолит 4А	1928	278.4	0.58

Из приведенных данных следует, что связывающая способность ОЭДФК значительно превышает аналогичную величину для Цеолита 4А. Использовать ОЭДФК в чистом виде экономически невыгодно ввиду ее высокой цены (~150 руб./кг). Цеолит достаточно дешевое соединение (~40 руб./кг), однако для достижения полного связывания Ca^{2+} требуется большее его количество. Нами показано, что смесь цеолита и ОЭДФК в соотношении 15:1 проявляет уси-

ленную связывающую способность по сравнению с индивидуальным цеолитом. Таким образом, использование бинарного комплексообразователя позволяет снизить стоимость продукта при достижении высокой степени связывания солей двухвалентных металлов.

Изучена адсорбция индивидуальных ПАВ (АБС Na, Синтанол АЛМ-10) и их смеси в соотношении 3:1 + 5 ч. мыльных гранул, а также адсорбция компонентов реального моющего состава,

Адсорбция солей жесткости и ПАВ на хлопчатобумажной ткани

содержащего бинарный комплексобразователь, в воде различной жесткости на чистой хлопчатобумажной и стандартно-загрязненной ткани ЕМРА 106. Адсорбцию проводили при механическом воздействии в стиральной машине Linitest. Фазовый контакт составлял 30 мин при 60°C.

На рис. 2 приведены изотермы адсорбции сме-

си ПАВ. Для индивидуальных ПАВ получены аналогичные зависимости. Полученные нами изотермы адсорбции ПАВ относятся к L2-типу [7]. Изотермы достигают плато в области больших концентраций, что свидетельствует о полном покрытии поверхности адсорбента. Одновременно определены величины ККМ исследуемых композиций (табл. 3).

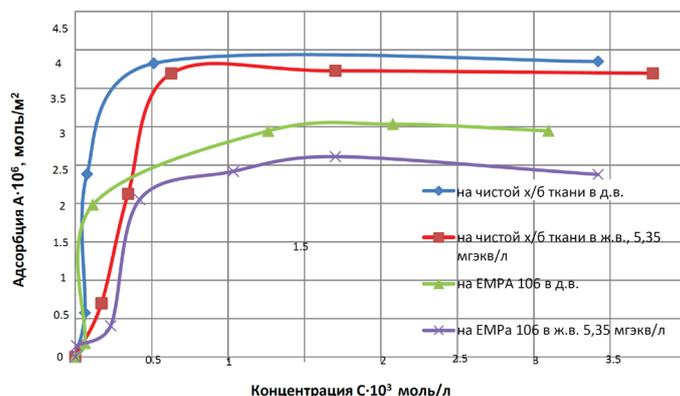


Рис. 2. Изотермы адсорбции смеси ПАВ из водного раствора на ткани.

Таблица 3. Адсорбционные характеристики индивидуальных ПАВ и их смеси на границе водный раствор – ткань в воде различной жесткости

Название	ККМ, моль/м ³	A _{max} × 10 ⁶ , моль/м ²		S _{мол} × 10 ²⁰ , м ²		δ × 10 ⁹ , м	
		х/б ткань	ЕМРА 10 ⁶	х/б ткань	ЕМРА 10 ⁶	х/б ткань	ЕМРА 10 ⁶
В дистиллированной воде							
АБС Na	1.9	2.5	2.2	66.4	75.0	0.83	0.73
Синтанол АЛМ-10	1.3	3.6	3.0	46.1	55.4	2.7	2.3
Смесь ПАВ	0.0023	3.9	3.1	42.6	53.6	7.5	6.0
В воде жесткостью 5.35 мг-экв/л							
Смесь ПАВ	-	3.7	2.6	44.9	63.9	2.8	2.0
Смесь ПАВ + ОЭДФК + Цеолит 4А	-	4.2	3.9	39.6	42.6	8.1	6.9

Анализ полученных величин адсорбции ПАВ показывает, что Синтанол АЛМ-10 адсорбируется предпочтительнее, чем АБС Na на поверхности ткани. Вероятно, это связано с тем, что НПАВ взаимодействуют как с волокнами текстильных материалов, так и с частицами загрязнения преимущественно в результате сил Ван-дер-Ваальса.

Следует отметить, что характеристики адсорбционного слоя ПАВ на ткани изменяются по сравнению с аналогичными величинами на границе раствор – воздух. Для АПАВ расчетная площадь, занимаемая молекулой в предельно насыщенном адсорбционном слое, увеличивается по сравнению с площадью, занимаемой им на границе раствор – газ, которая по литературным данным составляет

для АБС Na 33×10^{-20} м², что свидетельствует об изменении расположения полярных групп и углеводородного радикала. Молекулы ПАВ в адсорбционном слое располагаются предположительно в форме деформированных полумицелл [7]. Адсорбцию мыльных гранул, состоящих из смеси натриевых солей жирных кислот, определить невозможно из-за их низкой растворимости в воде.

Максимальная адсорбция ПАВ на загрязненной ткани ниже, чем на чистой ткани, т.к. компоненты пигментно-масляного загрязнения конкурируют с ПАВ за адсорбционные центры на поверхности хлопчатобумажной ткани и часть ПАВ расходуется в результате адсорбции на гидрофобной поверхности загрязнения.

Смесь ПАВ, содержащая АБС Na, Синтанол АЛМ-10 и мыльные гранулы в соотношении 3:1:5, адсорбируется как на поверхности целлюлозных волокон, так и на поверхности загрязненной ткани лучше, чем индивидуальные ПАВ. Кроме того, в смеси АПАВ и НПАВ мицеллообразование начинается при меньшей концентрации по сравнению с индивидуальными компонентами. Это свидетельствует о наличии синергетического эффекта в смесях ПАВ, обусловленного образованием смешанных мицелл путем ассоциации

посредством взаимодействия противоионов. Действительно, оксиэтильные цепи неионных ПАВ являются аналогами макроциклических полиэфиров (так называемых) краун-эфиров, но в отличие от них имеют незамкнутую линейную структуру. Тем не менее, обладая большой гибкостью, они способны связывать в растворах различные катионы [9]. Образование смешанных мицелл с НПАВ предотвращает выпадение осадка и делает возможным изучить адсорбцию смеси ПАВ на ткани в воде различной жесткости.

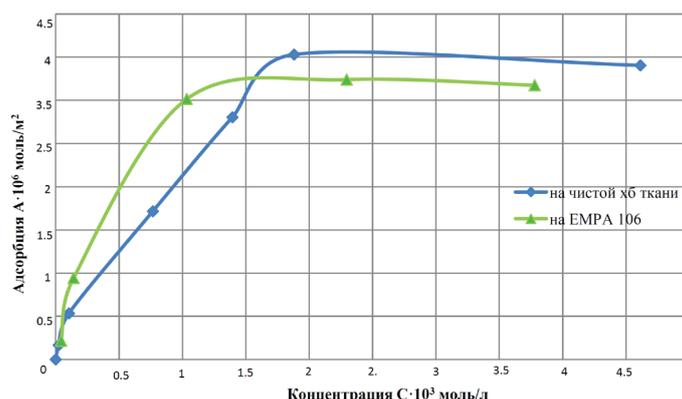


Рис. 3. Изотермы адсорбции смеси ПАВ + цеолит + ОЭДФК из водного раствора на ткани в воде жесткостью 5.35 мг·экв/л

Присутствие бинарного комплексообразователя в растворе повышает адсорбционную способность смеси (рис. 3) в жесткой воде, делая воду «условно мягкой».

По величине максимальной адсорбции как на чистой, так и загрязненной ткани исследованные композиции располагаются в ряд: реальный состав, содержащий смесь 3-х ПАВ с бинарным комплексообразователем, смесь ПАВ, Синтанол АЛМ-10,

АБС Na, т.к. в смесях АПАВ и НПАВ образование смешанных мицелл в растворе и монослоев на поверхности ткани происходит при более низких концентрациях по сравнению с индивидуальными ПАВ (табл.3).

Проведена оценка моющей способности разработанных композиций на стандартной хлопчатобумажной ткани с пигментно-масляным загрязнением ЕМРА-106 на приборе Линитест (ГОСТ 22561.15-95).

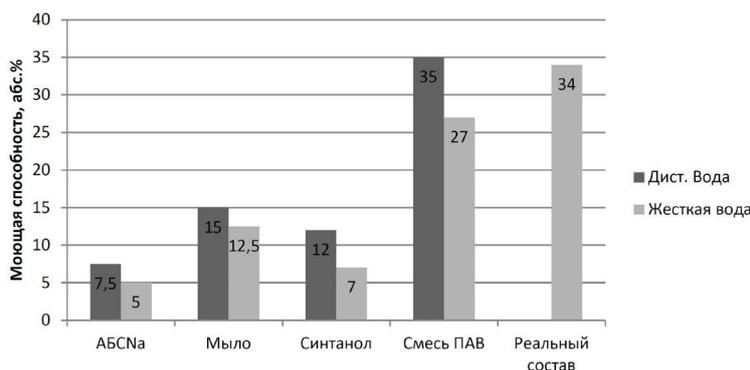


Рис. 4. Моющая способность композиций в воде различной жесткости при температуре 60°C (2 г средства на 1 л воды).

Как видно из рис. 4, моющая способность исследованных композиций в воде, содержащей хлорид кальция, ниже по сравнению с дистиллированной водой. Использование смеси анионных, неионных ПАВ и бинарного комплексообразователя обеспечивает высокую эффективность процесса удаления пигментно-масляных загрязнений в жесткой воде.

В результате проведенных исследований по-

казано, что адсорбция хлорида кальция на хлопчатобумажной ткани возрастает с увеличением температуры. Порядок величин теплоты адсорбции свидетельствует о протекании химической реакции солей жесткости с отрицательно заряженными группами волокон ткани. Использование бинарного комплексообразователя обеспечивает связывание солей жесткости.

Определены величины ККМ индивидуальных ПАВ и их смеси в дистиллированной воде и в воде, содержащей ионы Ca^{2+} . Показано, что для смесей ПАВ наблюдается синергетический эффект снижения ККМ за счет образования смешанных мицелл.

Исследована адсорбционная и моющая способность индивидуальных ПАВ (АБС Na, Синтанол АЛМ-10, мыло) и их смеси в соотношении 3:1:5, а также адсорбция компонентов реального моющего состава, содержащего бинарный комплексобразователь, состоящий из цеолита (15 частей) и ОЭДФК (1 часть), в жесткой воде на чистой хлопчатобумажной и стандартно-загрязненной ткани ЕМРА 106. Установлено, что величина максимальной адсорбции и эффективность удаления загрязнений для композиции, содержащей смесь АПАВ, НПАВ и комплексный поглотитель солей жесткости, больше, чем для индивидуальных ПАВ.

Список литературы:

1. Филиппенков В.М. // Прикладная аналит. химия. 2013. Т. IV. № 1(91). С. 40–48.
2. Smulder E. Laundry Detergents. Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim, 2002. 395 p.
3. Буканова Е.Ф., Григорьев Г.А., Дулина О.А. Поверхностные явления и адсорбция: практикум по коллоидной химии / Под ред. И.А. Турского. М.: МИТХТ, 1999. 66 с.
4. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
5. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. М.: Химия, 2004. 445 с.
6. Kurzendorfer C.P., Kuhm P., Steber J. Zeolites in the Environment / In: Detergents in the Environment / Ed. M.J. Schwuger. New York: Marcel Dekker, 1997. 190 p.
7. Буканова Е.Ф., Дашко И.В., Турский И.А., Непотенко Е.Н. // Хим. технология. 2010. Т. 11. № 9. С. 557–560.
8. Холмберг К., Йенсон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах: пер. с англ. М.: Бинум. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
9. Плетнев М.Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. М.: Химия, 1990. 348 с.

References:

1. Filippenkov V.M. // Prikladnaya analit. khimiya (Applied Analytical Chemistry). 2013. V. IV. № 1(91). P. 40–48 (In Russ.).
2. Smulder E. Laundry Detergents. Wiley-VCH Verlag GmbH. Weinheim, 2002. 395 p.
3. Bukanova E.F., Grigor'ev G.A., Dulina O.A. Poverkhnostnye yavleniya i adsorbciya: praktikum po kolloidnoj khimii (Surface phenomena and adsorption: workshop on colloid chemistry) / Ed. by I.A. Tutorskij. M.: MITHT, 1999. 66 p. (In Russ.).
4. Dyatlova N.M., Temkina V.Ya., Popov K.I. Kompleksony i kompleksonaty metallov (Chelating agents and metal complexons). M.: Khimiya, 1988. 544 p. (In Russ.).
5. Frolov Yu.G. Kurs kolloidnoj khimii. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy (Course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems). M.: Khimiya, 2004. 445 p. (In Russ.).
6. Kurzendorfer C.P., Kuhm P., Steber J. Zeolites in the Environment / In: Detergents in the Environment / Ed. M.J. Schwuger. New York: Marcel Dekker, 1997. 190 p.
7. Bukanova E.F., Dashko I.V., Tutorskij I.A., Nepotenko E.N. // Khim. tekhnologiya (Chem. Technology.) 2010. V. 11. № 9. P. 557–560 (In Russ.).
8. Holmberg K., Jenson B., Kronberg B., Lindman B. Poverkhnostno-aktivnye veshchestva i polimery v vodnyh rastvorah (Surfactants and polymers in aqueous solutions). M.: Binom. Laboratoriya znanij, 2007. 528 p. (in Russ.).
9. Pletnev M.Yu. Kosmetiko-gigienicheskie moyushchie sredstva (Cosmetics and hygiene detergents). M.: Khimiya, 1990. 348 p. (in Russ.).

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ РАСТВОРЕНИЕ НИКЕЛЬ-РЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ СПЛАВОВ

**Т.Б. Елемесов^{1,@}, аспирант, О.В. Чернышова¹, доцент,
Д.Т. Шакирова¹, студент, Д.В. Дробот¹, заведующий кафедрой,
П.С. Джумаев², ассистент**

¹ Кафедра химии и технологии редких и рассеянных элементов, наноразмерных и композиционных материалов им. К.А. Большакова
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

² Кафедра физических проблем материаловедения
Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ»,
Москва, 115409 Россия

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

В работе изложены результаты исследования электрохимического поведения сплавов Ni-Re(10.0% мас.) и Ni-Re(20.0% мас.) в кислых электролитах под действием импульсного тока. С помощью поляризационных и деполяризационных кривых определены области протекания электрохимических реакций. Установлены параметры токовой программы, обеспечивающие максимальные значения скорости растворения сплавов и выхода по току – токовая программа симметричная, амплитуда импульсов тока – 1.0-1.5 А (при снятии поляризационных и деполяризационных кривых), длительность импульса тока 500 мс, пауза между импульсами – 50 мс. Показано, что для сплавов Ni-Re(10.0% мас.) и Ni-Re(20.0% мас.) характерно селективное растворение никеля и рения – компоненты сплава переходят в раствор со скоростями, непропорциональными их содержанию в объеме сплава – при реализации как гальваностатического, так и потенциостатического режимов. Установлена взаимосвязь между значениями областей поляризационных кривых, соответствующих протеканию электрохимических реакций, соотношением концентраций рения и никеля в электролите и содержанием компонентов в поверхностном слое сплава. Выявлено влияние состава электролита на скорость растворения никеля и рения. Скорость растворения сплава возрастает в ряду серная кислота – соляная кислота – азотная кислота и составляет для сплава Ni-Re(10.0% мас.) 3.28, 7.90 и 10.76 г/А·ч, соответственно. Увеличение содержания рения в сплаве приводит к существенному возрастанию скорости растворения сплава в сернокислом и солянокислом электролитах, тогда как в азотнокислом электролите скорости растворения сплавов Ni-Re(10.0% мас.) и Ni-Re(20.0% мас.) практически схожи – 10.76 и 12.08 г/А·ч.

Ключевые слова: никель-рениевые сплавы, потенциал, анодное растворение, поляризационная кривая, сила тока, импульсный ток.

ELECTROCHEMICAL DISSOLUTION OF NICKEL-RHENIUMCONTAINING ALLOYS

**T.B. Yelemessov^{1,@}, O.V. Chernyshova¹, D.T. Shakirova¹,
D.V. Drobot¹, P.S. Dzumaev²**

¹ M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia

² National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute),
Moscow, 115409 Russia

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

This work is devoted to the study of electrochemical dissolution of nickel-rhenium (10% wt.) alloy and nickel-rhenium (20% wt.) alloy. The study was carried out under pulsed current in acidic electrolytes (sulfuric, nitric and hydrochloric acids). It was established that the highest dissolution rate of alloys was achieved at the current pulse amplitude of 1.0–1.5 A, current pulse duration of 500 ms, pause between pulses 50 ms. It is difficult to know exactly which areas meet the electrochemical reaction, but at the expense of depolarization the polarization curve is divided into several sections, each of which correspond to electrochemical reactions. It was shown that both the galvanostatic and potentiostatic modes occur in the selective dissolution of nickel and rhenium. Moreover, the rate of dissolution of nickel and rhenium depends on the acidic electrolyte (sulfuric acid, nitric acid, hydrochloric acid), the ratio of the concentrations of components in the solution, and the content of nickel and rhenium on the surface of the alloy in the nickel-rhenium (10% wt.) and nickel-rhenium (20% wt.) alloys. It was revealed that the highest dissolution rate for the nickel-rhenium (10% wt.) alloy (10.76 g/A·h) is achieved by dissolving in nitric acid, which is less than the dissolution rate of the nickel-rhenium (20% wt.) alloy (12.08 g/A·h) in nitric acid. In contrast, in sulfuric and hydrochloric acids the dissolution rate of nickel-rhenium (20% wt.) alloy is much higher compared to the nickel-rhenium (10% wt.) alloy.

Keywords: *nickel-rhenium alloys, potential, anodic dissolution, polarization curve, amperage, impulse current.*

Введение

Электрохимические методы, основанные на анодном окислении и растворении рения, в последние годы находят все большее применение при переработке отходов ренийсодержащих сплавов [1–4]. Использование нестационарных методов электролиза обеспечивает дополнительные возможности регулирования условий протекания электрохимических процессов. Это определяет актуальность изучения электрохимических процессов, протекающих при растворении вторичного ренийсодержащего сырья с использованием импульсного тока.

Целью работы является выявление закономерностей электрохимического растворения сплавов Ni–Re (10.0% мас.) и Ni–Re (20.0% мас.) под действием импульсного тока в кислых электролитах.

Методическая часть

В работе использовали металлический никель (Н–1, ГОСТ 849–2008); металлический рений (ТУ 48–19–11–73); сплав никель–рений (10.0% мас.) и сплав никель–рений (20.0% мас.), ТУ 48–4–377–76.

Электролитами служили растворы: раствор H_2SO_4 с концентрацией 100 г/л (электролит 1), раствор HNO_3 с концентрацией 100 г/л (электролит 2), раствор HCl той же концентрации (электролит 3).

Электрохимическое растворение и снятие поляризационных и деполяризационных кривых проводили с использованием электрохимического технологического комплекса (разработан ООО ИП «Тетран»), использующего некомпенсационный способ измерения потенциала [5]. Все измерения потенциалов электрода выполняли относительно хлоридсеребряного электрода сравнения при 25°C.

Площадь электродов составляла: 8.6 см² (Ni); 3.8 см² (Re); для сплавов – 4.6 см²; 5.8 см², соответственно.

Для оценки протекания электрохимического растворения металлического никеля снимали анодные поляризационные кривые с изменением длительности импульса. При использовании импульсного тока значимыми параметрами являются: длительность и амплитуда импульса, пауза между импульсами, наличие реверсивного импульса. Кривые деполяризации снимали после импульса тока. Они показывают динамику изменения потенциала после импульса тока. Токовая программа симметричная, амплитуда импульсов тока – 1.0–1.5 А (при снятии поляризационных и деполяризационных кривых), длительности импульсов изменяли от 1 до 1000 мс, импульсы реверсивного тока отсутствуют.

Определение содержания рения и никеля в растворе проводили фотометрическим методом на фотометре «КФК–ЗКМ» [6–8].

Убыль массы электрода определяли на аналитических весах ANDGR-300 с классом точности ± 0.0001 г. Исследование топографии и структуры поверхности выполняли на растровом электронном микроскопе Carl Zeiss EVO 50 (Carl Zeiss, Германия); рентгеноспектральный микроанализ элементного состава проводили с использованием встроенного блока из энергодисперсионного и волнодисперсионного спектрометров (EDS, WDS) к выше указанному микроскопу.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что при длительностях импульсов анодного тока от 1 до 350 мс скорость растворения сплавов Ni–Re (10.0% мас.), Ni–Re (20.0% мас.) и ин-

дивидуальных компонентов сплава – никеля и рения, невелика. Так, для сплава Ni–Re (10.0% мас.) в сернокислом электролите при длительности импульса 350 мс она составляет 1.65 г/А·ч. По мере увеличения длительности импульсов от 750 до 1000 мс большая

часть тока расходуется на образование и выделение газообразного кислорода, что отрицательно сказывается на производительности процесса в целом. Максимальная скорость растворения сплавов Ni–Re (10.0% мас.) и Ni–Re (20.0% мас.) в растворе сер-

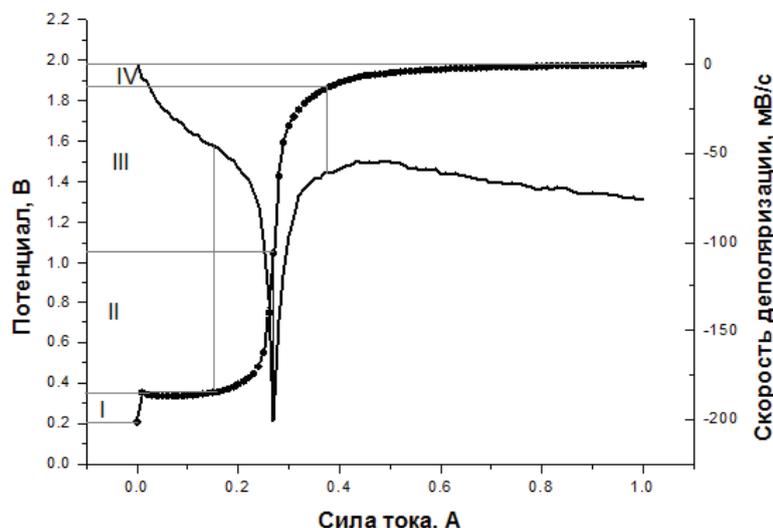
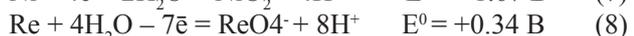
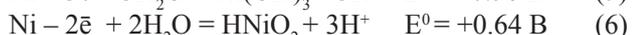
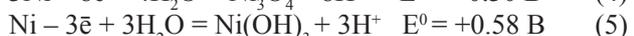
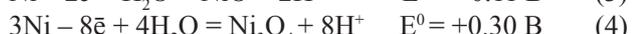
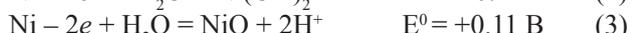
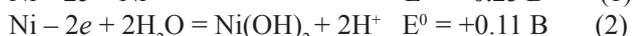


Рис. 1. Поляризационная —●— и деполяризационная — кривые растворения сплава никель-рений (10.0% мас.) в электролите состава $C_{H_2SO_4}=100$ г/л.

ной кислоты с концентрацией 100 г/л достигается при длительностях импульса тока 350–750 мс. В случае сплава Ni–Re (10.0% мас.) при длительности импульса тока 500 мс она равна 3.28 г/А·ч. Аналогичные результаты получены и для солянокислых, и для азотнокислых растворов.

С целью определения областей протекания возможных электрохимических реакций при растворении сплава Ni–Re (10.0% масс.) в электролите 1 сняты анодные поляризационная и деполяризационная кривые, которые приведены на рис. 1.

Возможными анодными реакциями являются [9]:



С помощью деполяризационной кривой выделены области, соответствующие протеканию электрохимических реакций [10]:

- I область потенциалов от 0.20 до 0.37 В;
- II область – от 0.37 до 1.05 В;
- III область – от 1.05 до 1.84 В;
- IV область – от 1.84 до 1.97 В – выделение кислорода.

Однозначно соотнести протекающие электрохимические процессы и выбранные области проблематично, поэтому, взяв значение потенциала в каждой из выделенных областей потенциалов, проводили процесс анодного растворения сплава. Процесс осуществляли в течение одинакового времени, равного 2 ч, по окончании анализировали раствор электролита на содержание никеля и рения фотометрическим методом. Результаты опытов суммированы в табл. 1. На катоде выделения осадка визуально не наблюдалось.

Представленные данные свидетельствуют о селективном растворении сплава, т.к. его компоненты переходят в раствор со скоростями, непропорциональными их содержанию в объеме сплава. Проведение процесса при потенциале, равном 0.29 В, обеспечивает преимущественное растворение никеля – отношение компонентов в растворе составляет 12 к 1. При этом поверхность сплава обогащается рением (рис.2). Результаты анализа состава поверхности приведены в табл. 2.

Аналогичным образом исследовали растворение сплава рений Ni–Re (10% мас.) в электролитах 2 и 3. Поляризационные кривые, полученные по завершении процесса анодного растворения в азотнокислом электролите, приведены на рис. 4, 5.

При сопоставлении начальных зависимостей (рис. 3) с конечными зависимостями (рис. 4, 5) видно, что области протекания электрохимических реакций смещены. После проведения процесса при контролируемом потенциале $E = 0.36$ В границы участка поляризацион-

Таблица 1. Результаты анодного растворения сплава Ni-Re (10.0% мас.)

Электролит 1 – раствор серной кислоты с концентрацией 100 г/л			
Условия проведения процесса	Концентрация никеля, г/л	Концентрация рения, г/л	Соотношение концентраций никель:рений
E = 0.29 В	0.12	0.01	12:1
E = 0.99 В	0.13	0.35	1:3
E = 1.75 В	0.25	0.37	1:1.5
I = 0.1 А	1.36	0.36	4:1
Электролит 2 – раствор азотной кислоты с концентрацией 100 г/л			
E = 0.36 В	0.84	0.20	4:1
E = 1.65 В	0.43	0.21	2:1
E = 1.87 В	0.12	0.37	1:3
I = 0.1 А	0.76	0.05	15:1

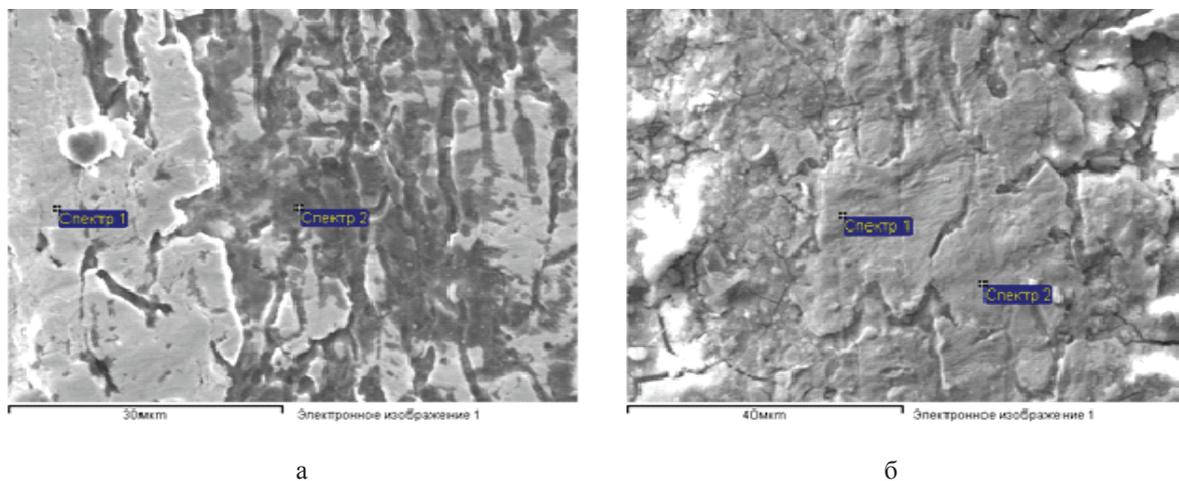


Рис. 2. Микрофотографии (SEM) поверхности сплава Ni-Re (10% мас.) после анодного растворения в сернокислом электролите в потенциостатическом режиме.

Таблица 2. Состав поверхностного слоя сплава Ni-Re (10% мас.) после анодного растворения в сернокислом электролите в потенциостатическом режиме, % мас.

Ni-Re (10% мас.)		Ni	Re
Исходный состав		90.00	10.00
Рис. 2а	спектр 1	83.11	16.89
	спектр 2	82.82	17.18
Рис. 2б	спектр 1	81.95	18.05
	спектр 2	83.31	16.69

ной кривой, соответствующего преимущественному растворению никеля, сужаются на величину, равную 1.14 В, причем начало его сдвигается в положительную сторону на 0.06 В, тогда как границы участка, соответствующего растворению рения, увеличиваются на 0.28 В, а сам участок смещается в отрицательную область на 1.08 В. Границы участка, соответствующего выделению кислорода, увеличиваются на 0.11 В со смещением в отрицательную область на 0.23 В.

Полученные результаты свидетельствуют о сближении областей совместного растворения никеля и рения.

После проведения процесса при контролируемом потенциале E = 1.65 В в течение 2 ч область на поляризационной кривой, соответствующая преимущественному растворению никеля, сдвигается на 0.05 В в отрицательную область, причем ее границы уменьшаются на 1.23 В. Границы области растворения рения сужены на 0.15 В и сдвинуты в отрицательную область на 1.28 В; при этом границы области выделения кислорода увеличились на 1.51 В со сдвигом в отрицательную сторону на 1.41 В.

Смещение участков, соответствующих растворе-

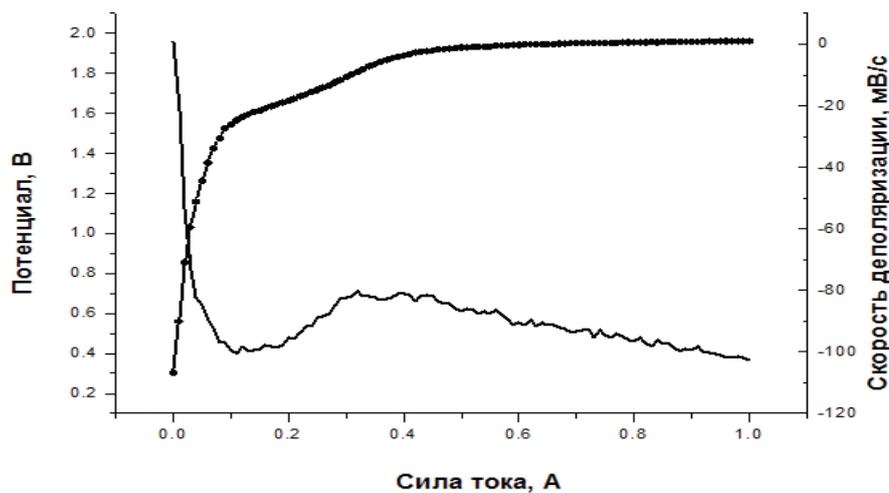


Рис. 3. Поляризационная —●— и депольаризационная — кривые растворения сплава никель-рений (10.0% мас.) в электролите состава $C_{\text{HNO}_3} = 100$ г/л.

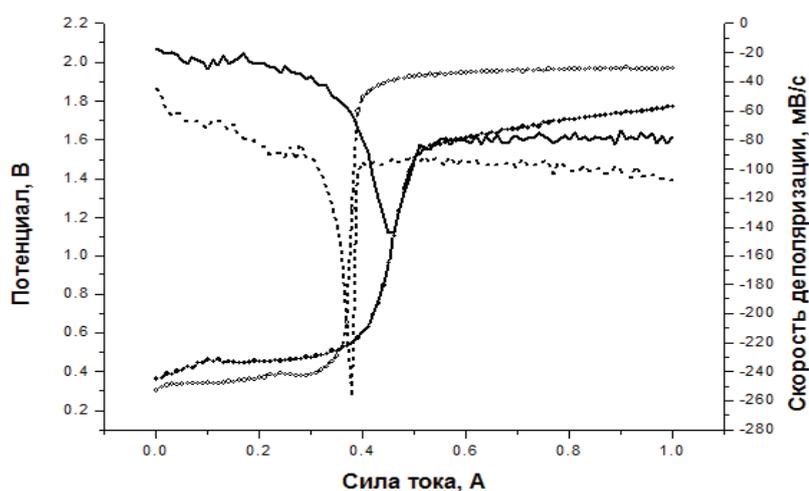


Рис. 4. Поляризационная кривая до (—○—) и после (—●—), депольаризационная кривая до (— —) и после (—) завершения анодного растворения в азотнокислом электролите при контролируемом потенциале $E_a = 0,36$ В.

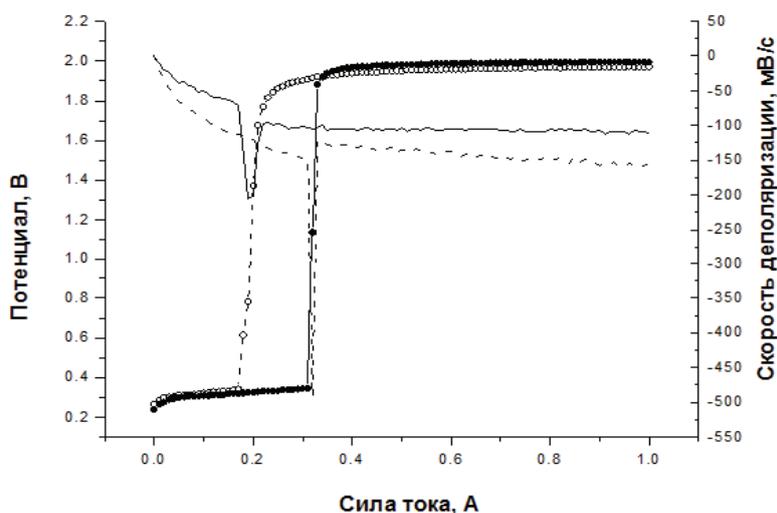


Рис. 5. Поляризационная кривая до (—○—) и после (—●—), депольаризационная кривая до (— —) и после (—) завершения анодного растворения в азотнокислом электролите при контролируемом потенциале $E_a = 1,65$ В.

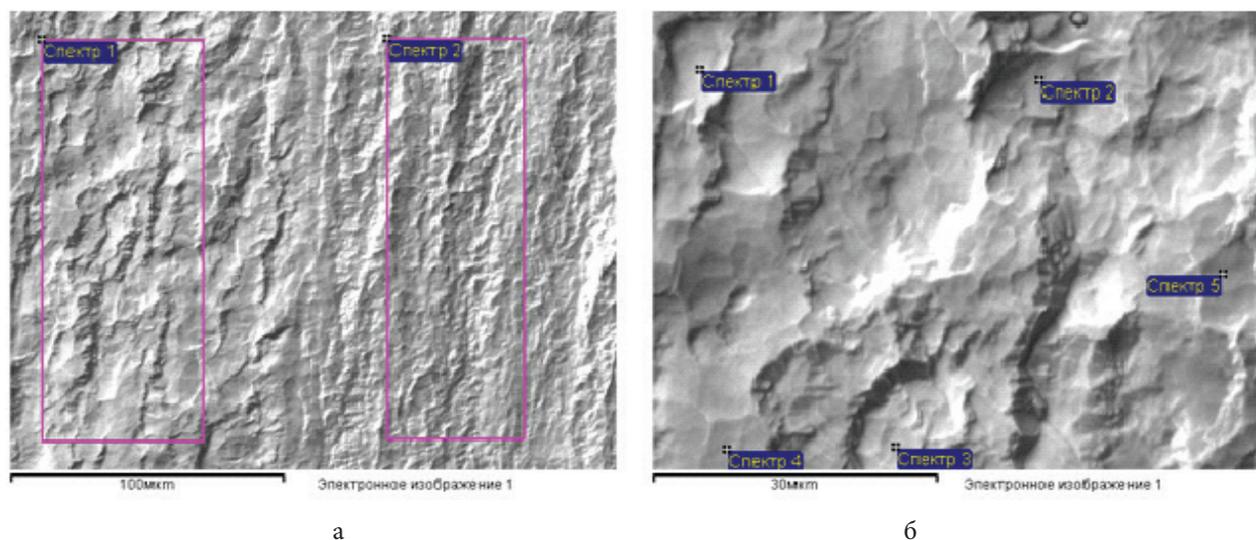


Рис. 6. Микрофотографии (SEM) поверхности сплава Ni-Re (10% мас.) после анодного растворения в потенциометрическом режиме в азотнокислом электролите.

Таблица 3. Состав поверхностного слоя сплава Ni-Re (10% мас.) после анодного растворения в потенциометрическом режиме в азотнокислом электролите, % мас.

Ni-Re 10%		Ni	Re
Исходный состав		90.0	10.0
Рис. 6а	спектр 1	85.35	14.65
	спектр 2	85.18	14.82
Рис. 6б	спектр 1	84.87	15.13
	спектр 2	85.49	14.51
	спектр 3	87.89	12.11
	спектр 4	86.88	13.12
	спектр 5	83.04	16.96

нию индивидуальных металлов в противоположные стороны, обеспечивает возможность преимущественного перевода в раствор одного из компонентов.

Сказанное иллюстрируется данными, представленными на рис. 6 и в табл. 3: наблюдается увеличение содержания рения в поверхностном слое сплава – от 14 до 17 % мас. по сравнению с исходным содержанием – 10%.

По окончании процесса, проведенного в течение 2 ч при потенциале $E = 1.87$ В, происходит перераспределение границ участков, соответствующих электрохимическим процессам: границы области преимущественного растворения никеля смещаются в отрицательную сторону на 2.0 В; границы области растворения рения сдвигаются в положительную область на 3.0 В; границы области, сопровождающейся выделением кислорода, сужаются на 1.50 В, смещаясь при этом в отрицательную область. Основное отличие процесса, проведенного при потенциале $E = 1.87$ В, заключается в снижении выхода по току для сплава за счет увеличения доли тока, идущего на выделение кислорода.

При проведении процесса в гальваностатическом режиме в азотнокислом электролите при

контролируемой силе тока $I = 0.1$ А в течение 2 ч концентрация никеля составила 0.76 г/л, концентрация рения – 0.05 г/л, при этом скорость растворения рения значительно меньше скорости растворения никеля в сернокислом электролите ($C_{Re} = 0.36$ г/л).

Для солянокислого электролита в потенциостатическом режиме при $E = 0.31$ В для сплава никель-рений (10% мас.) соотношение компонентов в растворе Ni:Re составляет 2 : 1. При гальваностатическом режиме $I = 0.1$ А электролит обогащается рением ($C_{Ni}:C_{Re} = 1:3$).

Сопоставление начальных поляризационных и депольризационных кривых с конечными (полученными после проведения анодного растворения сплава в течение 2 ч) в солянокислом электролите указывает на совместное сближение областей, соответствующих растворению индивидуальных металлов, что хорошо согласуется с данными химического анализа состава электролита – соотношение концентраций никель:рений колеблется от 2 : 1 до 2 : 3 при увеличении анодного потенциала.

Сопоставительный анализ данных, полученных при растворении сплава никель-рений (10% мас.) и никель-рений (20% мас.) при различных контролиру-

емых параметрах, показывает, что в раствор переходят оба компонента сплавов в различных соотношениях. Для сплава никель-рений (10% мас.) удается достичь преимущественного перевода в раствор никеля, соотношение компонентов $C_{Ni} : C_{Re}$ составляет 12 : 1 в потенциале $E = 0.29$ В в серноокислом электролите, тогда как сплав никель-рений (20% масс.) в сходных условиях приводит к соотношению $C_{Ni} : C_{Re}$ равному 1 : 1 при $E = 0.33$ В. Скорость растворения сплава никель-рений (20% мас.) в серноокислом электролите существенно выше и равна 8.55 г/А·ч. Проведение процесса в гальваностатическом режиме при силе тока $I = 0.1$ А обеспечивает в растворе одинаковое соотношение $C_{Ni} : C_{Re}$ как 4 : 1 для обоих сплавов.

При сопоставлении результатов исследований по анодному растворению сплава никель-рений (10% мас.) и никель-рений (20% мас.) после проведенных в азотнокислом электролите, выявлено что скорости растворения сплавов практически схожи – 10.76 г/А·ч и 12.08 г/А·ч. Для сплава никель-рений (10% мас.) при электрохимическом растворении характерно преобладание никеля в растворе с большим соотношением 4 : 1 ($E = 0.36$ В) по сравнению с рением, тогда как для сплава никель-рений (20% мас.) соотношение никеля к рению составляет 1,5 : 1 ($E = 0.35$ В). Преимущественный переход рения в раствор для сплава никель-рений (10% мас.) наблюдается при потенциале $E = 1.87$ В ($C_{Ni} : C_{Re} = 1 : 3$). Для сплава никель-рений (20% мас.) максимальное отношение никеля к рению 1 : 2 достигается при потенциале $E = 1.75$ В. При использовании азотнокислого электролита для электрохимического растворения не наблюдается существенных различий для указанных сплавов.

Для солянокислого электролита в потенциостатическом режиме и для сплава никель-рений (10% мас.) ($E = 0.31$ В), и для сплава никель-рений (20% мас.) ($E = 0.31$ В) соотношение компонентов в растворе одинаковое и составляет никель к рению как 2 : 1. При гальваностатическом режиме при $I = 0.1$ А для сплава никель-рений (10% масс.) электролит обогащается рением ($C_{Ni} : C_{Re} = 1 : 3$), тогда как для сплава никель-рений (20% мас.) в раствор переходит большее количество никеля: соотношение никель:рений составляет 7 : 1.

Выводы

Представленные результаты позволяют сделать вывод о том, что сплавы никель-рений (10 и 20% мас.) растворяются селективно с преимущественной ионизацией никеля. Показано существенное влияние природы кислоты, используемой для приготовления электролита, на скорость перехода компонентов сплава в раствор электролита.

Список литературы:

1. Палант А.А., Брюквин В.А., Левчук О.М., Палант А.В., Левин А.М. // Способ электрохимической переработки металлических отходов жаропрочных никелевых сплавов, содержащих рений. Пат. № 2401312 (РФ). 2010. № 28.
2. Палант А.А., Брюквин В.А., Левчук О.М. // Электromеталлургия. 2010. № 7. С. 29–33.
3. Шипачев В.А. // Химия в интересах устойчивого развития. 2012. № 20. С. 365–368.
4. Петрова А.М., Касиков А.Г., Громов П.Б. // Цветные металлы. 2011. № 11. С. 39–43.
5. Гайдаренко О.В., Чернышов В.И., Чернышов Ю.И. Способ измерения потенциала рабочего электрода электрохимической ячейки под током. Пат. № 2106620 (РФ): 96108732/25, заявл. 26.04.1996; опубл. 10.03.1998. Бюл. № 3.
6. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения. М.: Наука. 1974. 319 с.
7. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М.: Бином, 2007. 711 с.
8. Пешкова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. М.: Наука. 1966. 204 с.
9. Турьян Я.И. Окислительно-восстановительные реакции и потенциалы в аналитической химии. М.: Химия. 1989. 248 с.
10. Чернышова О.В., Дробот Д. В., Чернышов В.И. Перспективы применения электрохимических методов в процессах извлечения благородных, редких и цветных металлов из техногенного сырья. Фундаментальные проблемы металлургии XXI века. Металлургия редких и рассеянных элементов. М.: Российская Академия естественных наук, 1999. Т. 3. М. с. 168–193 с.

References:

1. Palant A.A., Brukvin V.A., Levchuk O.M., Palant A.V., Levin A.M. // Sposob elektrohimicheskoi pererabotki metallicheskih othodov jaroprochnih nikellevih spлавov, sodержashih renii (A method of electrochemical processing of metal waste heat-resistant nickel alloys containing rhenium). 2010. Patent № 2401312 (RF) № 28. (in Russ.).
2. Palant A.A., Brukvin V.A., Levchuk O.M. // (Electrometallurgy). 2010. № 7. P. 29–33 (in Russ.).
3. Shipachev V.A. // Khimiya v interesah ustoichivogo razvitiya (Chemistry for sustainable development). 2012. №20. P. 365-368 (in Russ.).
4. Petrova A.M., Kasikov A.G., Gromov P.B. // Tsvetnye metally (Non-ferrous Metals). 2011. № 11. P. 39–43 (in Russ.).
5. Gaidarenko O.V., Chernyshov V.I., Chernyshov Y.I. Sposob izmereniya potentsiala rabocheho elektroda

elektrohimicheskoi yacheiki pod tokom (A method of measuring the potential of the working electrode of the electrochemical cell under a current). Patent № 2106620 (RF) 1998. № 3. (in Russ.).

6. Borisova L.V., Ermakov A.N.. Analiticheskaya himiya reniya [Analytical chemistry of rhenium]. Moscow: Nauka, 1974. 319 p. (in Russ.).

7. Marchenko Z., Baltsejak M. Metodi spektrofotometrii v UF i vidimoi oblasti v neorganicheskom analize [Methods of spectrophotometry in the UV and visible regions in inorganic analysis]. Moscow: Binom, 2007. 711 p. (in Russ.).

8. Peshkova V.M., Savostina V.M. Analiticheskaya himiya nikelya [Analytical Chemistry of nickel]. Moscow: Nauka, 1966. 204 p. (in Russ.).

9. Turiyan Y.I. Okislitelno-vosstanovitelnie reaktsii

i potentsiali v analiticheskoi himii [Redox reactions and potentials in analytical chemistry]. Moscow: Khimiya, 1989. 248 p. (in Russ.).

10. Chernyshova O.V., Drobot D.V., Chernyshov V.I. Perspektivi primeneniya elektrohimicheskikh metodov v processah izvlecheniya blagorodnih, redkih i tsvetnih metallov iz tehnogennogo siriya. Fundamentalnie problem metallurgii XXI veka. Metallurgiya redkih i rasseyannih elementov. Rossiiskaya Akademiya estestvennih nauk [Prospects for the use of electrochemical methods in the process of extracting precious, rare and non-ferrous metals from man-made materials. Fundamental Problems of Metallurgy of the XXI century. Metallurgy of rare and trace elements. Moscow Russian Academy of Natural Sciences], 1999. V. 3. p. 168–193 (in Russ.).

**ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕРОД-УГЛЕРОДНЫХ КОМПОЗИЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ
НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ГАЗОФАЗНЫМ СПОСОБОМ****А.И. Николаев[@], доцент**

кафедра Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива
им. А.Н. Баширова

МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 117571 Россия

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

Показано, что, варьируя условия проведения пироуплотнения углеродных нановолокон и активации образующихся углеродных композитов, можно получать углерод-углеродные композиционные материалы с широким диапазоном характеристик. Предложены математические модели процессов пироуплотнения исходного материала и активации полученного композита, позволяющие определить область протекания процесса.

Ключевые слова: углерод-углеродные композиционные материалы, углеродные композиты, пироуплотнение, активация.

**THE PRODUCTION OF CARBON-CARBON COMPOSITE MATERIALS
BASED ON CARBON NANOFIBERS BY THE GAS-PHASE METHOD****A.I. Nikolaev[@]**

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 117571 Russia

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

It is shown that by varying the conditions of pyrolytic carbon coating of carbon nanofibers and activating the resulting carbon composites it is possible to obtain carbon-carbon composite materials with a wide range of characteristics. Mathematical models of processes of pyrolytic carbon coating of the source material and the activation of the obtained composite allow to determine the area of the process.

Keywords: carbon-carbon composition materials, carbon composites, pyrolytic carbon coating, activation.

Углерод-углеродные композиционные материалы (УУКМ) благодаря сочетанию физико-химических и прочностных характеристик находят широкое применение в химической промышленности, металлургии, медицине, авиационной и ракетно-космической технике.

Получение УУКМ может осуществляться жидкофазным или газофазным способом. Жидкофазный способ основан на пропитке исходного материала связующим с последующей карбонизацией смеси. В качестве исходного материала рассматривают углеродные волокна, кокс, а в качестве связующего – смолы или пек. Газофазный способ основан на осаждении пироуглерода на углеродную основу. В качестве основы для получения УУКМ рассматривают углеродные нановолокна (УНВ), технический углерод и другие углеродные материалы.

Источником пироуглерода могут являться жидкие и газообразные углеводороды [1], а также их смеси с инертным газом или водородом [2–4]. Наибольшее предпочтение отдают газообразным углеводородам. Это связано с тем, что образующийся пироуглерод характеризуется однородностью, прочностью и не содержит минеральных примесей.

На образование пироуглерода оказывает влияние не только используемое сырье, но и условия проведения пироуплотнения. Так, в работах [5, 6] отмечено, что пироуглерод может образовываться на внешней поверхности исходного материала и в его порах. В зависимости от того, в какой области материала происходит образование пироуглерода, можно получать композиционные материалы с различной структурой и характеристиками.

В табл. 1 представлены условия получения композитов и их характеристики. В качестве исходного материала при получении УУКМ использовались УНВ, характеризующиеся удельной адсорбционной поверхностью 130 м²/г, плотностью 1.6023 г/см³,

зольностью 0.1 % мас. Пироуплотнение проводили газом электрокрекинга дизельной фракции нефти [7], содержащем (% об.): водород – 49.0, ацетилен – 29.9, газообразные углеводороды C1–C4 – 21.1.

Таблица 1. Условия получения УУКМ и их характеристики

№ образца	Температура, °С	Степень пироуплотнения, %	Плотность, г/см ³	Активность по метиловому оранжевому, мг/г	Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г
ПУНВ1	300	50	1.6924	55	90
ПУНВ2	300	150	1.6812	50	70
ПУНВ3	300	300	1.6789	47	50
ПУНВ4	450	50	1.7991	48	80
ПУНВ5	450	150	1.7895	45	60
ПУНВ6	450	300	1.7827	41	45
ПУНВ7	650	50	1.7945	40	45
ПУНВ8	650	150	1.7945	40	40
ПУНВ9	650	300	1.7945	40	40

Видно, что по мере увеличения степени пироуплотнения и температуры процесса, сорбционная способность образующихся композитов уменьшается. При этом, для образцов ПУНВ7–ПУНВ9, полученных при температуре 650°С, изменение значений удельной адсорбционной поверхности и активности по метиловому оранжевому (характеризует способность материала сорбировать из жид-

ких сред) не зависят от степени пироуплотнения.

Полученный результат может быть объяснен тем, что в зависимости от области отложения пироуглерода изменение удельной адсорбционной поверхности будет происходить по-разному. Для определения области отложения пироуглерода были рассмотрены две модели (рис. 1).

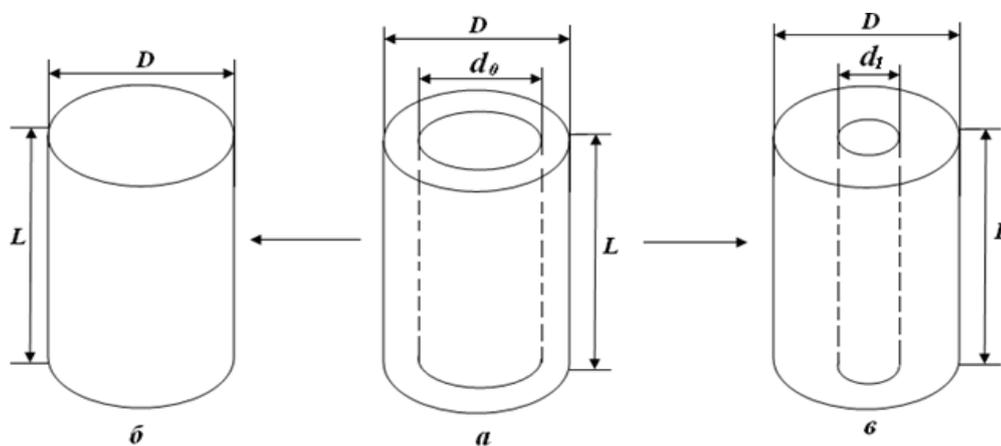


Рис. 1. Модели процесса отложения пироуглерода при пироуплотнении: а – исходный материал; б – отложение пироуглерода на поверхности (модель 1); в – отложение пироуглерода в поре (модель 2).

Модель 1: Отложение пироуглерода происходит на поверхности пироуплотняемого материала (рис. 1б). В этом случае размеры пор, за счет их капсулирования (закупорки), остаются неизменными, а увеличиваются внешние размеры материала.

Модель 2: Отложение пироуглерода происходит в порах пироуплотняемого материала (рис. 1в). В этом случае происходит уменьшение размеров пор, при этом внешние размеры материала не изменяются.

При рассмотрении моделей были сделаны следующие допущения:

1. Пироуплотняемый материал имеет форму цилиндра диаметром D и высотой L , при этом высота цилиндра превосходит его диаметр (рис. 1а).

2. Поры материала рассматривались как отверстие в цилиндре диаметром d_p , проходящее вдоль его оси по всей высоте.

3. В модели 1 при закупоривании поры после

начала пироуплотнения ее поверхность принималась равной нулю.

4. Плотность пироуплотняемого материала и пироуглерода равны.

С учетом сделанных допущений, относительную удельную поверхность образующегося композита при отложении углерода на поверхности пироуплотняемого материала (модель 1) можно рассчитать по следующей формуле:

$$S_{м1} = \frac{S_1^{y\delta}}{S_0^{y\delta}} \quad (1)$$

где $S_{м1}$ – относительная поверхность образовавшегося композита;

$S_1^{y\delta}$ – удельная поверхность образовавшегося композита;

$S_0^{y\delta}$ – удельная поверхность исходного образца.

Значение удельной поверхности образовавшегося композита и исходного материала можно рассчитать по формулам (2) и (3):

$$S_1^{y\delta} = \frac{4}{\rho D \sqrt{\sigma + 1}} \quad (2)$$

где σ – степень пироуплотнения;

$$S_0^{y\delta} = \frac{4}{\rho(D - d_0)} \quad (3)$$

В рассматриваемой модели при образовании пироуглерода входное отверстие поры закупоривается пироуглеродом, поэтому в формуле (3) исходным диаметром поры (d_0) можно пренебречь.

В случае, когда процесс отложения углерода происходит в порах пироуплотняемого материала (модель 2), относительная поверхность образовавшегося композита рассчитывается по формуле:

$$S_{м2} = \frac{S_2^{y\delta}}{S_0^{y\delta}} \quad (4)$$

где $S_{м2}$ – относительная поверхность образовавшегося композита;

$S_2^{y\delta}$ – удельная поверхность образовавшегося композита.

Значение удельной поверхности образовавшегося композита рассчитывается по формуле:

$$S_2^{y\delta} = \frac{4}{\rho D (1 - \sqrt{\sigma})} \quad (5)$$

На рис. 2 представлены расчетные кривые, полученные по формулам (1) и (4), а также экспериментальные результаты, полученные при пироуплотнении образца кокса.

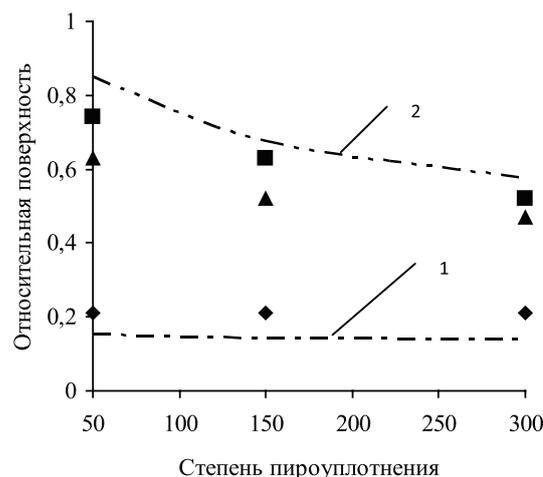


Рис. 2. Влияние степени пироуплотнения образца на его относительную поверхность.

1, 2 – расчетные зависимости, моделирующие отложение углерода по моделям 1 и 2 соответственно. Экспериментальные точки, полученные при разных температурах пироуплотнения: ■ – 300°C; ▲ – 450°C; • – 650°C.

Видно, что к кривой 2, моделирующей отложение пироуглерода в порах исходного материала (модель 2), ближе расположены экспериментальные точки, характеризующие относительную поверхность материала, полученного при температуре 300°C, а к кривой 1, моделирующей отложение пироуглерода на поверхности исходного образца (модель 1), – точки, характеризующие относительную поверхность материала, полученного при 650°C. Это свидетельствует о том, что при невысоких температурах пироуплотнения отложение пироуглерода происходит в пористом пространстве исходного материала. В то же время повышение температуры процесса способствует отложению пироуглерода на поверхности пироуплотняемого образца.

Зависимость характера отложения пироуглерода при разных температурах пироуплотнения позволяет объяснить результаты, представленные в табл. 1. Для композитов, полученных при температурах до 450°C, отложение пироуглерода происходило в пористом пространстве исходного материала. Поэтому, с увеличением степени пироуплотнения было отмечено постепенное снижение удельной адсорбционной поверхности. При температуре 650°C происходило отложение пироуглерода на поверхности УНВ, что приводило к их капсулированию пироуглеродом; в результате, независимо от степени пироуплотнения, полученные образцы обладали одинаковой удельной адсорбционной поверхностью, равной 40 м²/г.

Полученные УУКМ характеризуются невысокими значениями удельной адсорбционной поверх-

ности и активности по метиловому оранжевому. Это затрудняет их применение в качестве сорбентов или носителей катализаторов. Поэтому для повышения сорбционной способности материала его подвергли активации – частичной газификации углерода.

В табл. 2 показано влияние температуры и степени окисления в процессе активации УУКМ (образец ПУНВ6) на характеристики активированного материала. В качестве газифицирующего агента использовали диоксид углерода.

Таблица 2. Условия активации УУКМ и характеристики активированных образцов

№ образца	Температура, °С	Степень окисления, %	Активность по метиловому оранжевому, мг/г	Удельная адсорбционная поверхность, м ² /г
АПУНВ1	300	10	59	400
АПУНВ2	300	30	62	550
АПУНВ3	300	60	70	690
АПУНВ4	450	10	65	350
АПУНВ5	450	30	70	480
АПУНВ6	450	60	75	510
АПУНВ7	650	10	180	220
АПУНВ8	650	30	200	300
АПУНВ9	650	60	210	370

Следует отметить, что процесс активации композиционного материала может протекать на всей доступной поверхности материала, включая поры, или только на его внешней поверхности.

Определить область протекания газификации можно по изменению удельной адсорбционной поверхности материала. Были рассмотрены две модели (рис. 3).

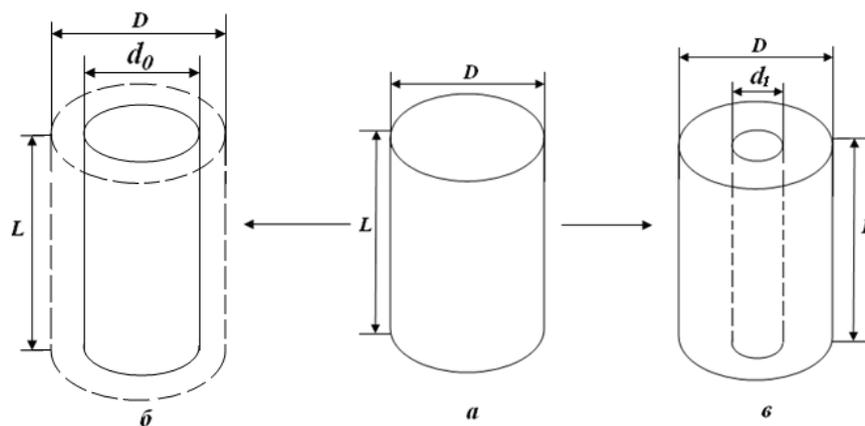


Рис. 3. Модели процесса газификации углерода композиционного материала: а – исходный материал; б – окисление на поверхности (модель 3); в – окисление в поре (модель 4).

Модель 3: Газификация углерода происходит на поверхности композиционного материала с уменьшением его внешних размеров.

Модель 4: Газификация углерода происходит с образованием пор.

При рассмотрении моделей были сделаны следующие допущения:

1. Композиционный материал имеет форму цилиндра диаметром D и высотой L , при этом высота цилиндра превосходит его диаметр (рис. 3а).

2. При протекании газификации углерода по модели 3 происходит изменение исходного диаметра D до d_0 .

3. При протекании газификации углерода по модели 4 в исходном теле происходит образование

поры в форме цилиндра диаметром d_1 и высотой L .

С учетом сделанных допущений при газификации углерода, происходящей на поверхности композита (модель 3), относительную поверхность активированного композита можно рассчитать по формуле:

$$S_{м3} = \frac{S_4^{уд}}{S_3^{уд}} \quad (6)$$

где $S_{м3}$ – относительная поверхность активированного композита;

$S_4^{уд}$ – удельная поверхность активированного композита;

$S_3^{уд}$ – удельная поверхность композита.

Значение удельной поверхности активированного композита и исходного материала можно рассчитать по формулам (7) и (8):

$$S_3^{yd} = \frac{4}{\rho D} \quad (7)$$

$$S_4^{yd} = \frac{4}{\rho D \sqrt{1-\alpha}} \quad (8)$$

где α – степень активации углеродного материала.

В случае, когда газификация углерода происходит с образованием пор (модель 4), относительную поверхность активированного композита можно рассчитать по следующей формуле:

$$S_{м3} = \frac{S_5^{yd}}{S_3^{уд}} \quad (9)$$

$S_5^{уд}$ – удельная поверхность активированного композита:

$$S_5^{yd} = \frac{4}{\rho(D - D\sqrt{\alpha})} \quad (10)$$

На рис. 4 представлены расчетные кривые, полученные по формулам (6) и (9), а также экспериментальные результаты, полученные при активации композиционного материала.

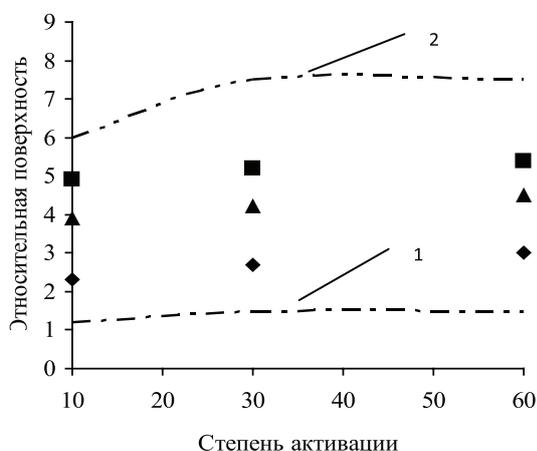


Рис. 4. Влияние степени активации образца на его относительную поверхность.

1, 2 – расчетные зависимости, моделирующие протекание газификации углерода по моделям 3 и 4 соответственно. Экспериментальные точки, полученные при разных температурах активации: ■ – 300°C; ▲ – 450°C; • – 650°C.

Видно, что к кривой 2, моделирующей протекание активации композита с образованием пор (модель 4), ближе находятся экспериментальные точки, характеризующие относительную поверхность материала, полученного при 300°C, а к кривой 1,

моделирующей протекание активации композита с газификацией углерода на его поверхности (модель 3), – точки, характеризующие относительную поверхность материала, полученного при 650°C. Это свидетельствует о том, что выбор направления протекания активации зависит от температуры процесса. При низких температурах активации газификация углерода происходит во всем объеме материала, что приводит к получению продукта, обладающего развитой поверхностью и пористой структурой. Повышение температуры активации способствует тому, что газификация углерода протекает на поверхности материала, что затрудняет формирование пористой структуры и поверхности материала.

Таким образом, можно говорить о том, что область отложения пироуглерода при получении композиционного материала и область газификации углерода при активации композита зависит от температуры. Варьируя температуру и степень активации пироуплотненного композита, можно получить материал, характеризующийся удельной адсорбционной поверхностью в диапазоне 22–400 м²/г и активностью по метиловому оранжевому от 59 до 210 мг/г.

Список литературы:

1. Федоров Н.Ф. // Рос. хим. журн. 1995. Т. 39. С. 73–82.
2. Пат. 2264253 РФ. Заявл. 29.01.2004; опубл. 20.11.2005, Бюл. № 32. 3 с.
3. Фенелонов В.Б. Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2002. 414 с.
4. Пат. 2303568 РФ. Заявл. 12.08.2005; опубл. 27.07.2007, Бюл. № 21. 3 с.
5. Досеев Д.В., Внуков С.Н. // Докл. АН СССР. 1973. Т. 209. № 5. С. 1162–1165.
6. Dieffendorf R.J. // J. Chem. Phys. 1960. V. 57. № 10. P. 815–821.
7. Николаев А.И., Пешнев Б.В., Трофимова Н.Н. // Вестник МИТХТ. 2012. Т. 7. № 6. С. 60–63.

References:

1. Fedorov N.F. // Ros. Khim. Zhurn. (Russian Journal of General Chemistry). 1995. V. 39. P. 73–82.
2. Pat. 2264253 Russian Federation. Appl. 29.01.2004; publ. 20.11.2005.
3. Fenelonov V.B. Vvedenie v fizicheskuyu khimiyu formirovaniya supramolekulyarnoj struktury adsorbentov i katalizatorov (Introduction in physical chemistry of formation of the supramolecular structure of adsorbents and catalysts). Novosibirsk: Izd-vo SO RAN, 2002. 414 p.
4. Pat. 2303568 Russian Federation. Appl. 12.08.2005; publ. 27.07.2007.

5. Doseev D.V., Vnukov S.N. // Dokl. AN SSSR (Reports of AS USSR). 1973. V. 209. № 5. P. 1162–1165.

6. Dieffendorf R.J. // J. Chem. Phys. 1960. V. 57. № 10. P. 815–821.

7. Nikolaev A.I., Peshnev B.V., Trofimova N.N. // Vestnik MITHT (Fine Chem. Tech.). 2012. V. 7. № 6. P.

60–63.

МОДИФИКАЦИЯ ОСЕЙ КООРДИНАТ ПРИ КОЛИЧЕСТВЕННОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ РЕОМЕТРИЧЕСКИХ КРИВЫХ

**И.М. Агаянц¹, профессор, А.С. Кузнецов^{2,@}, аспирант,
Н.Я. Овсянников², доцент**

¹Кафедра химии и технологии переработки эластомеров им. Ф.Ф. Кошелева

²Кафедра информационных технологий,
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия

@Автор для переписки, e-mail: andrei1989@yandex.ru

Приведены некоторые приемы количественной интерпретации реометрических кривых, широко используемых для анализа процесса структурирования эластомерных систем. С этой целью используются модели, нелинейные относительно параметров, значения которых можно связать с вулканизационными характеристиками. На большом массиве данных показана целесообразность использования обобщенных координат при графической интерпретации реограмм (изотерм поперечного сшивания). Разработанные подходы могут быть использованы при анализе и контроле процессов смешения и вулканизации.

Ключевые слова: реограмма, изотерма поперечного сшивания, модель, вулканизационные характеристики.

MODIFICATION OF AXES IN RHEOMETER CURVES QUANTITATIVE INTERPRETATION

I.M. Agayants, A.S. Kuznetsov[@], N.Ya. Ovsyannikov

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia

@Corresponding author e-mail: andrei1989@yandex.ru

Some widely used for structuring process analysis means of quantitive interpretation of rheometric curves is observed. For this purpose the non-linear models, having the correlation with vulcanization characteristics, are being used. On the big basis of data the favor of modification coordinate axes using by the structuring processes graphical interpretation is shown. The developed methods are good to use in the mixing and vulcanization processes analyzing and control.

Keywords: rheogram, crosslinking isotherm, model, vulcanization characteristics.

Введение

В настоящее время на заводах резиновой промышленности широко используются методы контроля процессов смешения и вулканизации с использованием данных, полученных в результате анализа кинетических кривых процесса вулканизации. Для этого, как правило, используются реометры различных модификаций [1].

При определенной модификации осей координат построение графических зависимостей для ряда характеристик, таких как момент накопления, момент потерь, тангенс фазового угла и их производных,

дает возможность проследить тенденции их изменения во времени.

Разработанные методы подхода к количественной интерпретации кинетических кривых процесса структурирования могут быть использованы центральными заводскими лабораториями (ЦЗЛ) заводов резиновой промышленности с целью разработки режимов вулканизации резиновых изделий, установления доверительных пределов изменения технологических величин, контроля процессов смешения и переработки. Полученные результаты могут быть использованы для создания базы данных

для управления технологическими процессами смешения и вулканизации.

Объекты исследования

В качестве объектов исследования использовали реометрические кривые для резиновых смесей на основе различных каучуков (натуральный, бутадиен-стирольный, этиленпропиленовый, бутадиеновый), содержащих обычные, полуэффективные и эффективные вулканизующие системы, а также отличающихся применяемыми марками технического углерода и его содержанием. Общий массив данных составил более 200 реограмм [2].

Результаты и их обсуждение

Для количественной интерпретации изотерм поперечного сшивания целесообразно использовать модели, параметры которых могут быть интерпретированы на основе физико-химических представлений [3, 4]. Обычно устанавливают взаимно-однозначное соответствие между параметрами таких моделей, имеющими определенный физический смысл, и вулканизационными характеристиками. Анализ большого числа реограмм резиновых смесей на основе различных каучуков с использованием широкой гаммы вулканизующих систем показал, что в большинстве случаев для реограмм со стабилизирующимся во времени t значением крутящего момента M следует отдать предпочтение 5-ти и 4-х параметрическим моделям следующего вида:

$$M = a + b \cdot \left[1 - \left(1 + \exp\left(\frac{t + d \cdot \ln(2^{1/e} - 1) - c}{d} \right) \right)^{-e} \right] \quad 8092 \quad (1)$$

$$M = a + \frac{b}{1 + \exp\left(-\frac{t - c}{d} \right)} \quad 8011 \quad (2)$$

Номера 8092 и 8011 соответствуют классификации моделей использованной в работе программы Table Curve 2D. Эти модели представляют собой аналитические выражения функций распределения случайных величин. Параметр a с учетом воспроизводимости реограмм можно рассматривать как минимальный крутящий момент M_{min} . Параметр b соответствует приращению крутящего момента $\Delta M = M_{max} - M_{min}$. Параметр c равен вулканизационной характеристике $t_{c(50)}$. Процентильная широта $(t_{c(90)} - t_{c(10)})$ рассматриваемых моделей определяется следующими соотношениями [4]:

$$t_{c(90)} - t_{c(10)} = d \cdot \ln\left(\frac{10^{1/e} - 1}{10^{1/e} - 9^{1/e}} \right) + \frac{d}{e} \cdot \ln 9 \quad (3)$$

$$t_{c(90)} - t_{c(10)} = d \cdot 2 \cdot \ln 9 = 4.3944 \cdot d \quad (4)$$

Переходя к степени вулканизации

$\beta = (M - M_{min}) / (M_{max} - M_{min})$ [4], имеем:

$$\beta = 1 - \left(1 + \exp\left(\frac{t + d \cdot \ln(2^{1/e} - 1) - c}{d} \right) \right)^{-e} \quad (5)$$

$$\beta = \frac{1}{1 + \exp\left(-\frac{t - c}{d} \right)} \quad (6)$$

Для того, чтобы получить обобщенные графические решения, введем вместо времени обобщенные нормированные безразмерные характеристики следующего вида: $(t-c)/d$ (модель 8092) и $t-c$ (модель 8011).

Зависимость степени вулканизации от этих характеристик представлена на рис. 1 для различных значений параметра e (а) и d (б).

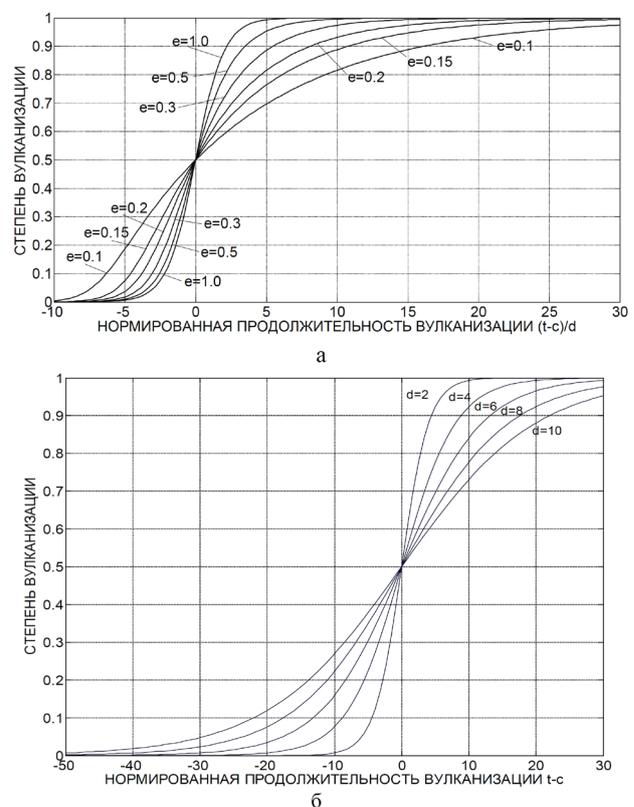


Рис. 1. Иллюстрация реограмм в обобщенных координатах для различных значений параметров (здесь и далее): а) e ; б) d .

Таким образом, можно утверждать, что величины указанных параметров характеризуют индукционный период вулканизации.

На рис. 2 показаны соответствующие кривые для скорости.

Можно видеть, что в случае модели 8092 чем больше значение параметра e , тем больше амплитуда A кривой скорости и меньше мода M_0 , т.е. абсцисса максимума кривой. Для модели 8011 можно

отметить, что чем больше величина параметра d , тем меньше амплитуда кривой скорости, тогда как мода кривых скорости является константой. Эти характеристики кривых скорости в обобщенном виде определяются следующими соотношениями:

для модели 8092:

$$A \cdot d = (e/(e+1))e+1; \quad (7)$$

$$(M_0 - c)/d = -\ln(e \cdot (21/e-1)).$$

Для модели 8011:

$$A = 1/4d, \quad (8)$$

$$M_0 = c.$$

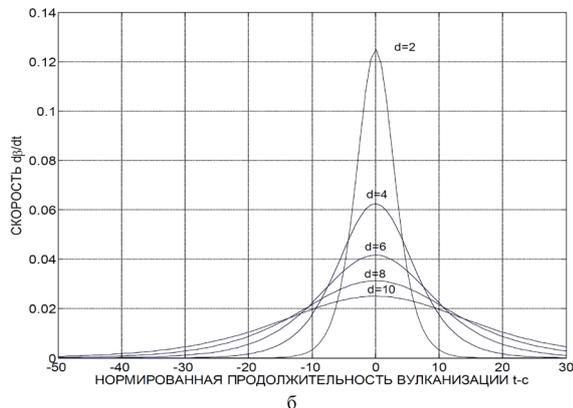
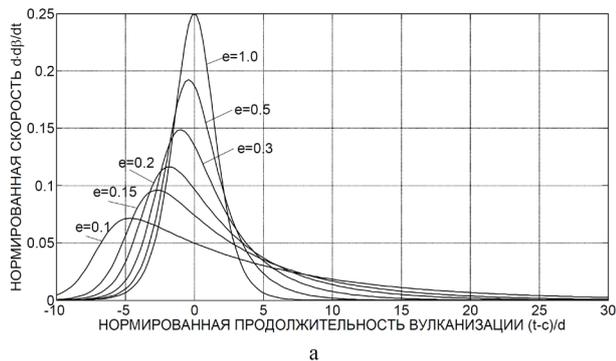


Рис. 2. Иллюстрация кривых скорости в обобщенных координатах.

Отметим, что кривая скорости (рис. 2 а) при $e=1$ является строго симметричной, здесь $(M_0 - c)/d=0$ и $A \cdot d=0.25$. На рис. 2 б все кривые симметричны относительно начала координат.

На рис. 3 показана серия кривых скорости изменения скорости («ускорения»).

При $e < 1$ (рис. 3 а) положительная ветвь кривой имеет большую амплитуду, нежели отрицательная ветвь. Во втором случае (рис. 3 б) кривые симметричны относительно оси абсцисс.

Соответствующие серии кривых для отношения «ускорения» к скорости показаны на рис. 4.

Эти кривые по форме подобны «перевернутым» обобщенным реограммам, показанным на рис. 1. Здесь «индукционный период» возрастает при уве-

личении значений параметра e (а) и уменьшается при увеличении значений параметра d (б).

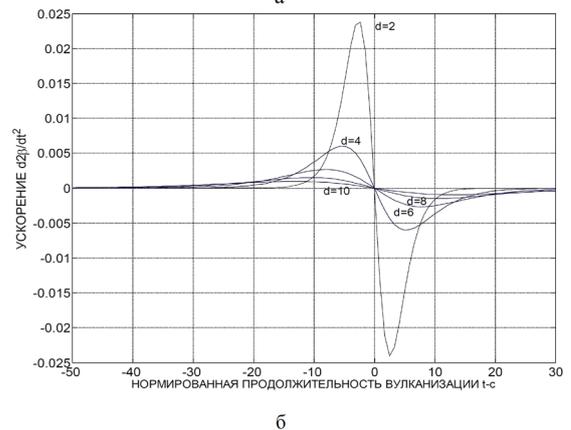
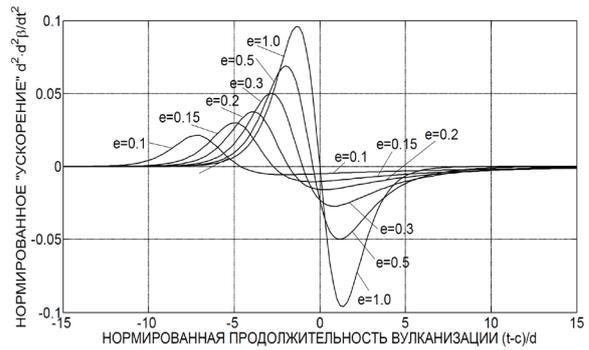


Рис. 3. Иллюстрация кривых «ускорения» в обобщенных координатах.

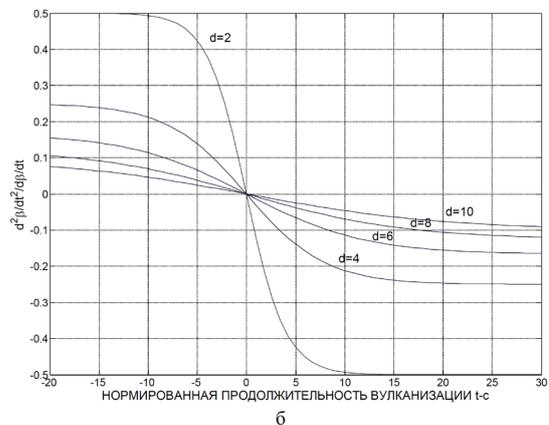
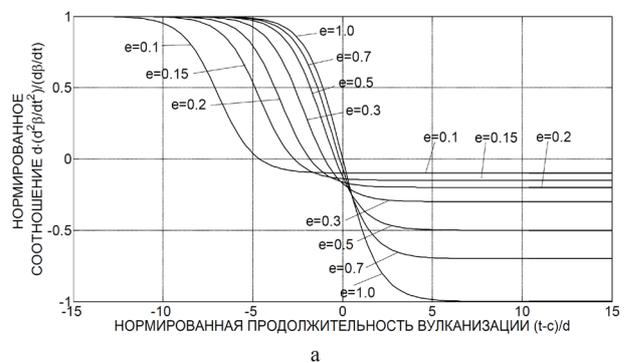


Рис. 4. Иллюстрация кривых отношения «ускорения» к скорости в обобщенных координатах.

В силу того, что модель (1) формально представляет собой интегральную кривую распределения, расстояние между линиями степени вулканизации $\beta=0.9$ и $\beta=0.1$ по горизонтали может рассматриваться как процентильная ширина $t_{C(90)} - t_{C(10)}$. Процентильная ширина, определяемая соотношениями (3) и (4), тем больше, чем меньше значение параметра e и чем больше значение параметра d . Расстояние между изолиниями β и $1-\beta$ (например, $\beta=0.99$ и $\beta=0.01$) при $e=1$ одинаковое (рис. 5).

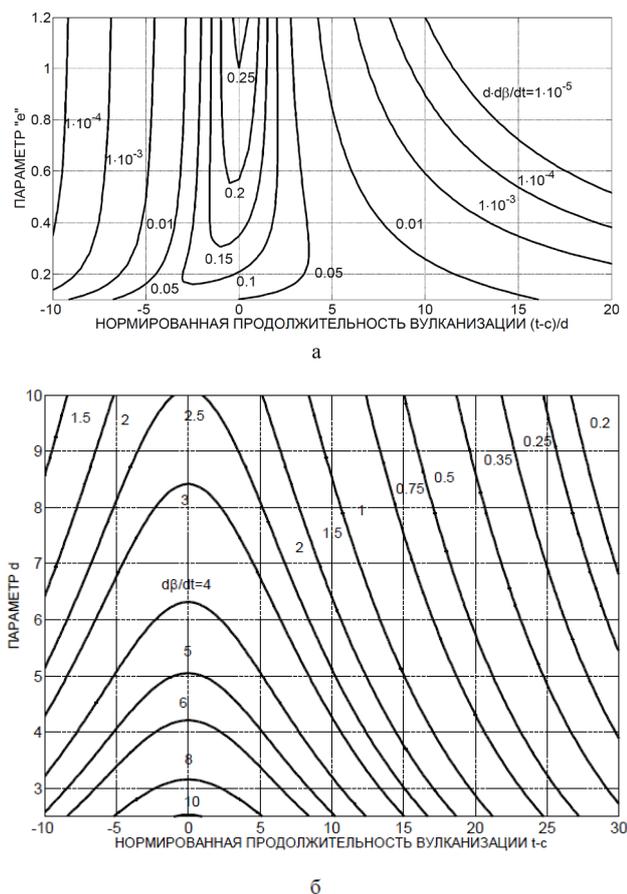


Рис. 5. Зависимость скорости вулканизации от нормированной продолжительности вулканизации и параметров d и e реограмм.

Выводы

1. Показана целесообразность использования указанных моделей для описания изотерм поперечного сшивания.
2. Установлено, что при варьировании параметров моделей становится возможным проследить

тенденции изменения вулканизационных характеристик.

3. Обозначена возможность использования для описания процесса структурирования в обобщенных координатах ряда характеристик: степень вулканизации β , скорость процесса $d\beta/dt$, «ускорение» $d^2\beta/dt^2$, процентильная ширина $t_{c(90)} - t_{c(10)}$.

Список литературы:

1. Новаков И.А., Вольфсон С.И., Новопольцева О.М., Кракшин М.А. Реологические и вулканизационные свойства эластомерных композиций. М.: ИКЦ «Академкнига», 2008. 332 с.
2. Monsanto Accelerator Rheographs, Brussels, 1987; Measuring visco-elastic properties using the MDR 2000 rheometer, Louvain-la-neuve, 1989. 20 p.
3. Кашкинова Ю.В. Количественная интерпретация кинетических кривых процесса вулканизации в системе организации рабочего места технолога-резинщика: автореф. дис. ... канд. техн. наук. Москва, 2005. 24 с.
4. Агаянц И.М. Натуральный каучук, в поисках рецепта. – М.: ПЦ. «Петергоф», 2010. 701 с.

References:

1. Novakov I.A., Vol'fson S.I., Novopol'ceva O.M., Krakshin M.A. Reologicheskie i vulkanizacionnye svoystva ehlastomernykh kompozicij (Rheological and curing properties of elastomeric compositions). – М.: ИКЦ «Академкнига», 2008. 332 p.
2. Monsanto Accelerator Rheographs, Brussels, 1987; Measuring visco-elastic properties using the MDR 2000 rheometer, Louvain-la-neuve, 1989. 20 p.
3. Kashkinova Yu.V. Kolichestvennaya interpretaciya kineticheskikh kрivыkh processa vulkanizacii v sisteme organizacii rabochego mesta tekhnologa – rezinshchika (Quantitative interpretation of the kinetic curves of the vulcanization process in the system of workplace organization technologist - procrastinator): abstract of PhD dissertation. – Moscow, 2005. 24 p.
4. Agayants I.M. Natural'nyj kauchuk, v poiskakh recepta (Natural rubber, in search of a recipe). – М.: PC. «Petergof», 2010. 701 p.

СИНТЕЗ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СУСПЕНЗИЙ
С УЗКИМ РАСПРЕДЕЛЕНИЕМ ЧАСТИЦ ПО РАЗМЕРАМ

**Д.Б. Адиканова¹, докторант, Г.Ж. Елигбаева¹, профессор,
Е.В. Милушкова^{2,@}, аспирант, И.А. Грицкова², профессор,
Н.А. Лобанова², ассистент, Н.И. Прокопов², заведующий кафедрой,
С.М. Левачев³, доцент, А.Е. Харлов³, доцент, М. Хаддаж⁴, заведующий
лабораторией**

¹ *Казахский национальный технический университет имени К.И. Сатпаева,
Алматы, 050013 Казахстан*

² *Кафедра химии и технологии высокомолекулярных соединений им. С.С. Медведева
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва, 119571 Россия*

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

⁴ *Российский университет дружбы народов, Москва, 117198 Россия*

@ *Автор для переписки, e-mail: milushkova-elena@yandex.ru*

Сформулированы пути синтеза полистирольных суспензий с узким распределением частиц по размерам и диаметрами в интервале 0.05–0.2 мкм. Показано, что монодисперсные полимерные суспензии с диаметром частиц 0.2 мкм могут быть получены только в присутствии водорастворимого ингибитора.

Ключевые слова: полимерные микросферы, ионогенные ПАВ, гетерофазная полимеризация, узкое распределение частиц по размерам.

THE SYNTHESIS OF HIGH DISPERSED POLYSTYRENE SUSPENSIONS
WITH NARROW PARTICLE DISTRIBUTION BY SIZES

**D.B. Adikanova¹, G.Zh. Eligbaeva¹, E.V. Milushkova^{2,@}, I.A. Gritskova²,
N.A. Lobanova², N.I. Prokopov², S.M. Levachev³, A.E. Harlov³,
M. Haddazh⁴**

¹ *Satbayev Kazakh National Technical University, Almaty, 050013 Kazakhstan*

² *M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow, 119571 Russia*

³ *M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, 119991 Russia*

⁴ *Peoples' Friendship University of Russia, Moscow, 117198 Russia*

@ *Corresponding author e-mail: milushkova-elena@yandex.ru*

Polystyrene suspensions with particle diameters of 0.05–0.2 microns and narrow distribution by sizes can be synthesized at polymerization of styrene in high-disperse emulsions at high temperature and low concentration of monomer in the presence of ionic surfactant. Monodisperse polymeric suspensions with a diameter of particles 0.2 microns were prepared only in the presence of water-soluble inhibitor.

Keywords: polymeric microspheres, ionic surfactants, heterophase polymerization, narrow particle distribution by sizes.

Введение

Полимерные микросферы находят широкое применение в качестве носителей биолигандов при создании диагностических тест-систем. В этом случае решается актуальная задача замены биологических лигандов, свойства которых трудно поддаются стандартизации, на полимерные микросферы.

Преимущества полимерных микросфер перед частицами биологического происхождения состоят в возможности их получения с определенным диаметром, узким распределением по размерам, наличием на поверхности функциональных групп, способных ковалентно связываться с функциональными группами биолигандов, и устойчивости на всех стадиях создания диагностической тест-системы.

При создании диагностических тест-систем используют полимерные микросферы с диаметрами в широком интервале значений. В литературе [1–7] и патентах представлены способы синтеза полимерных суспензий различной полимерной природы с диаметрами выше 0.3 мкм и практически отсутствуют сведения о получении частиц с узким распределением по размерам с диаметрами в интервале 0.05–0.2 мкм.

Высокодисперсные полистирольные суспензии с размером полимерных микросфер в интервале от 0.05–0.2 мкм получают методом эмульсионной полимеризации. Этот способ синтеза полимерных суспензий подробно изучен отечественными и зарубежными исследователями и описан в монографиях и в многочисленных обзорах и статьях [1–10]. Изучены кинетические закономерности полимеризации, топохимия процесса, показана связь между коллоидно-химическими свойствами эмульгаторов и закономерностями полимеризации. Выявлено влияние природы эмульгатора и инициатора на топохимию элементарных реакций и кинетические закономерности полимеризации, высказаны гипотезы о механизмах образования полимерно-мономерных частиц [3, 4, 8–12].

Наименее подробно исследованы и практически не обсуждены данные о распределении частиц по размерам в интервале их малых диаметров, поэтому несмотря на огромный объем данных по исследованию эмульсионной полимеризации гидрофобных мономеров составить рецептуру синтеза полимерных частиц с узким распределением по размерам и диаметрами 0.05–0.2 мкм практически невозможно.

Анализ опубликованных материалов [8–12] позволяет сделать вывод о том, что распределение полимерных суспензий по размерам, полученных при эмульсионной полимеризации, как правило, широкое из-за образования полимерно-мономерных частиц (ПМЧ) по разным механизмам. ПМЧ могут образовываться: из мицелл эмульгатора, так как его

концентрация в водной фазе всегда выше критической концентрации мицеллообразования (ККМ); из микрокапель мономера, образующихся в результате массопереноса ПАВ через границу раздела фаз согласно растворимости в них, в результате эффективного диспергирования мономера из-за понижения межфазного натяжения при иницировании полимеризации в результате превращения тепла полимеризации в поверхностную энергию; по механизму гомогенной нуклеации.

Сузить распределение частиц по размерам удастся при проведении эмульсионной полимеризации при дробном введении мономера или мономера, ПАВ и инициатора в ходе полимеризации и при исключении участия мицелл эмульгатора в формировании ПМЧ [2, 3].

Исключить мицеллы эмульгатора из участия в формировании ПМЧ возможно, если концентрация ПАВ в водной фазе будет ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ). Такие условия можно создать, изменив способ формирования исходной эмульсии мономера, снизив концентрацию ПАВ в водной фазе или концентрацию мономера при сохранении устойчивости реакционной системы.

Цель работы состояла в определении условий синтеза полимерных суспензий с диаметрами частиц 0.05–0.2 мкм и узким распределением частиц по размерам.

Экспериментальная часть

Исходные вещества

Стирол – технический продукт, очищали от стабилизатора 5%-ным водным раствором едкого натра, промывали водой до нейтральной реакции, сушили над прокаленным хлористым кальцием и дважды перегоняли в вакууме. Использовали фракцию, кипящую при $t = 41^\circ\text{C}$ (10 мм. рт. ст.) $d_4^{20} = 0.906 \text{ г/см}^3$, $n_d^{20} = 1.5450$.

Персульфат калия ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) – продукт Sigma-Aldrich Chemie GmbH, содержание активного вещества 99.9% мас., применялся без дополнительной очистки.

Ионогенные ПАВ – алкилсульфонат натрия, $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{SO}_3\text{Na}$ (Е-30); додецилсульфат натрия, $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{SO}_3\text{Na}$ (ДСН); лаурат натрия $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$, (ЛН) – продукты Sigma-Aldrich Chemie GmbH, применяли без дополнительной очистки; оксиэтилированный цетиловый спирт, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{OH}$, где $n=55$ (Ц-55) – синтезирован из цетилового спирта и окиси этилена в присутствии NaOH (0.5% от веса спирта), температуре $135\text{--}145^\circ\text{C}$ и давлении 1.6–2.0 ата.

Фенил-*трет*-бутилнитрон – синтезировали по методике, описанной в [13].

Методы исследования

Кинетику полимеризации изучали методом диалометрии [12].

Размеры частиц полимерных суспензий определяли методом электрофоретического светорассеяния на анализаторе частиц Zetasizer Nano ZS фирмы «Malvern» (Великобритания) по методике производителя и электронной микроскопией [12].

Результаты и их обсуждение

Для решения поставленной проблемы необходимо было в первую очередь создать условия для получения высокодисперсной эмульсии, содержащей большой объем микрокапель мономера, и для образования ПМЧ по одному механизму – из микрокапель мономера.

При решении этой задачи возникает противоречие между желанием обеспечить устойчивость ПМЧ и повысить содержание водорастворимого ПАВ в системе и в то же время стремлением понизить его концентрацию для проведения полимеризации исключительно в объеме микрокапель мономера. Это противоречие вынуждает проводить поиск условий синтеза полимерных микросфер, отличающихся заданным размером и узким распределением частиц по диаметрам на границе агрегативной устойчивости реакционной системы.

В этом случае необходимо проводить полимеризацию в условиях, максимально далеких от равновесного распределения мономера между органической фазой (мономером), водной фазой и объемом мицелл. Данные условия выполняются при проведении полимеризации при высокой температуре и концентрации инициатора, при которых такое распределение мономера между всеми его возможными состояниями не успевает установиться. Прежде всего, это касается процесса сольubilизации мономера в мицеллах эмульгатора, поскольку после инициирования полимеризации в микрокаплях мономера, протекающего одновременно с эмульгированием мономера водным раствором эмульгатора и образования ПМЧ, вероятность набухания мицелл эмульгатора мономером будет минимальной. Количество ПМЧ, образованных из мицелл эмульгатора, будет ничтожно мало и не будет оказывать влияния на распределение частиц по диаметрам.

При этом необходимо найти оптимальные количества параметров, при которых обеспечивается агрегативная устойчивость исходной эмульсии мономера и реакционной системы на всех стадиях полимеризации и концентрация эмульгатора в водной фазе ниже ККМ.

Полимеризацию стирола проводили в широком интервале объемных соотношений мономер/водная

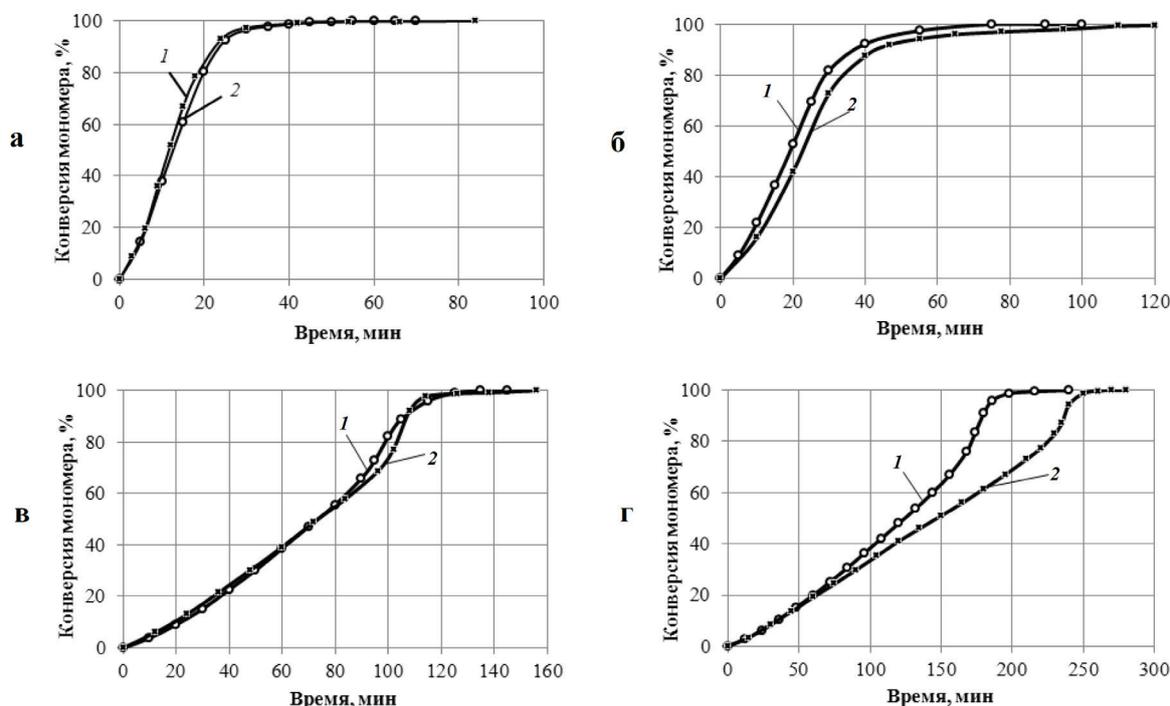


Рис. 1. Кривые конверсия–время, полученные при полимеризации стирола в присутствии: а) алкилсульфоната натрия (Е-30); б) додецилсульфата натрия (ДСН); в) лаурата натрия (ЛН); г) оксиэтилированного цетилового спирта (Ц-55). Температура полимеризации 80°C, концентрация инициатора (персульфата калия) и ПАВ 1% мас. в расчете на стирол, объемное соотношение фаз мономер/вода: 1 – 1:9 и 2 – 1:4 соответственно.

фаза, равных 1:4, 1:9, 1:50 и 1:100 соответственно, при температуре 80°C и концентрации ПАВ и инициатора (ПСК), равной 1 % мас. в расчете на мономер. В качестве ПАВ использовали алкилсульфонат натрия, Е-30, лаурат натрия, ЛН, додецилсульфонат натрия, ДСН, и оксиэтилированный цетиловый спирт, Ц55, широко используемые в качестве ПАВ при гетерофазной полимеризации гидрофобных мономеров.

В присутствии этих ПАВ в выбранном интервале объемных соотношений образуются высокодисперсные эмульсии стирола со средним размером

капель мономера ~0.1–0.2 мкм, которые и будут основным источником ПМЧ [14, 15].

Представленные на рис. 1 кривые конверсия–время показывают, что полимеризация в присутствии всех ПАВ протекает без индукционного периода с постоянной скоростью до высоких конверсий мономера.

Скорость полимеризации практически не зависит от концентрации мономера для всех исследованных видов ПАВ, реакционные системы устойчивы вплоть до полной конверсии мономера (рис. 1, таблица).

Характеристики полимерных суспензий, полученных при полимеризации стирола в присутствии ионогенных ПАВ при различных объемных соотношениях фаз мономер/вода (Т = 80°C, концентрация инициатора $K_2S_2O_8$ и ПАВ – 1% мас. в расчете на мономер)

ПАВ	Объемное соотношение фаз мономер/вода	Скорость полимеризации		Средний диаметр частиц, d, мкм	Коэффициент полидисперсности, D_w/D_n	ζ-потенциал, мВ
		V, %/мин	$W \times 10^6$, моль/л*с			
Е-30	1:100	4.96	7.20	0.122	1.64	-14.0
	1:50	4.30	6.24	0.116	1.32	-23.0
	1:9	4.26	6.19	0.081	1.09	-25.9
	1:4	4.75	6.90	0.072	1.05	-25.1
ДСН	1:9	3.18	4.62	0.084	1.19	-24.7
	1:4	2.75	4.00	0.091	1.26	-20.5
ЛН	1:9	0.82	1.19	0.227	1.04	-18.2
	1:4	0.76	1.10	0.225	1.08	-31.5
Ц-55	1:9	0.47	0.68	0.458	1.06	-6.9
	1:4	0.37	0.54	0.484	1.11	-16.3

Данные по распределению частиц по размерам приведены на рис. 2. Средний диаметр полимерных микросфер, полученных в присутствии ДСН и Е-30 при объемных соотношениях стирол/водная фаза, равных 1:9 и 1:4 соответственно, близки и составляют 84.5, 91.44, 81.54 и 72.09 нм соответственно (таблица). Распределение по размерам достаточно узкое, во всех образцах полимерных дисперсий диаметры частиц изменяются в интервале от 70 до 160 нм, и их содержание составляет от 90 до 100% (рис. 2). Полимерные суспензии, полученные в присутствии ЛН и Ц-55, тоже характеризуются относительно узким распределением частиц по размерам, но их средний диаметр составляет 240 и 500 нм соответственно, диаметры частиц изменяются в интервале от 190 до 300 нм в случае ЛН и от 400 до 600 нм в случае Ц-55, и их содержание составляет ~98%.

Полученные результаты позволяют думать, что в присутствии этих ПАВ основным источником ПМЧ являются микрокапли мономера. В пользу этого свидетельствует отсутствие в суспензии частиц малого размера, а также условия проведения гетерофазной полимеризации, при которых процессы эмульгирования мономера и инициирования по-

лимеризации протекают одновременно при высокой температуре (80°C). В этом случае концентрация ПАВ в водной фазе равна или ниже ККМ, солюбилизация мономера в мицеллах ПАВ (если они присутствуют в водной фазе) не успевает произойти, и их вклад в формирование ПМЧ будет невелик.

При уменьшении концентрации мономера до объемных соотношений мономер/водная фаза, равных 1:50 и 1:100 соответственно при прочих равных условиях (концентрация Е-30 1% мас. в расчете на мономер) реакционная система устойчива, а распределение частиц по размерам немного шире наблюдаемого при объемных соотношениях мономер/водная фаза, равных 1:9 и 1:4 соответственно. Диаметры частиц изменяются в интервале от 90 до 160 нм и от 59 до 190 нм соответственно.

Таким образом, полимерные суспензии с относительно узким распределением частиц по размерам и диаметрами 0.05–0.2 мкм можно синтезировать при концентрации ПАВ, равной 1% мас. в расчете на мономер, объемном соотношении мономер/вода, равном 1:4, 1:9, 1:50, 1:100 соответственно, температуре полимеризации 80°C, концентрации инициатора, персульфата калия, 1% мас. в расчете на мономер.

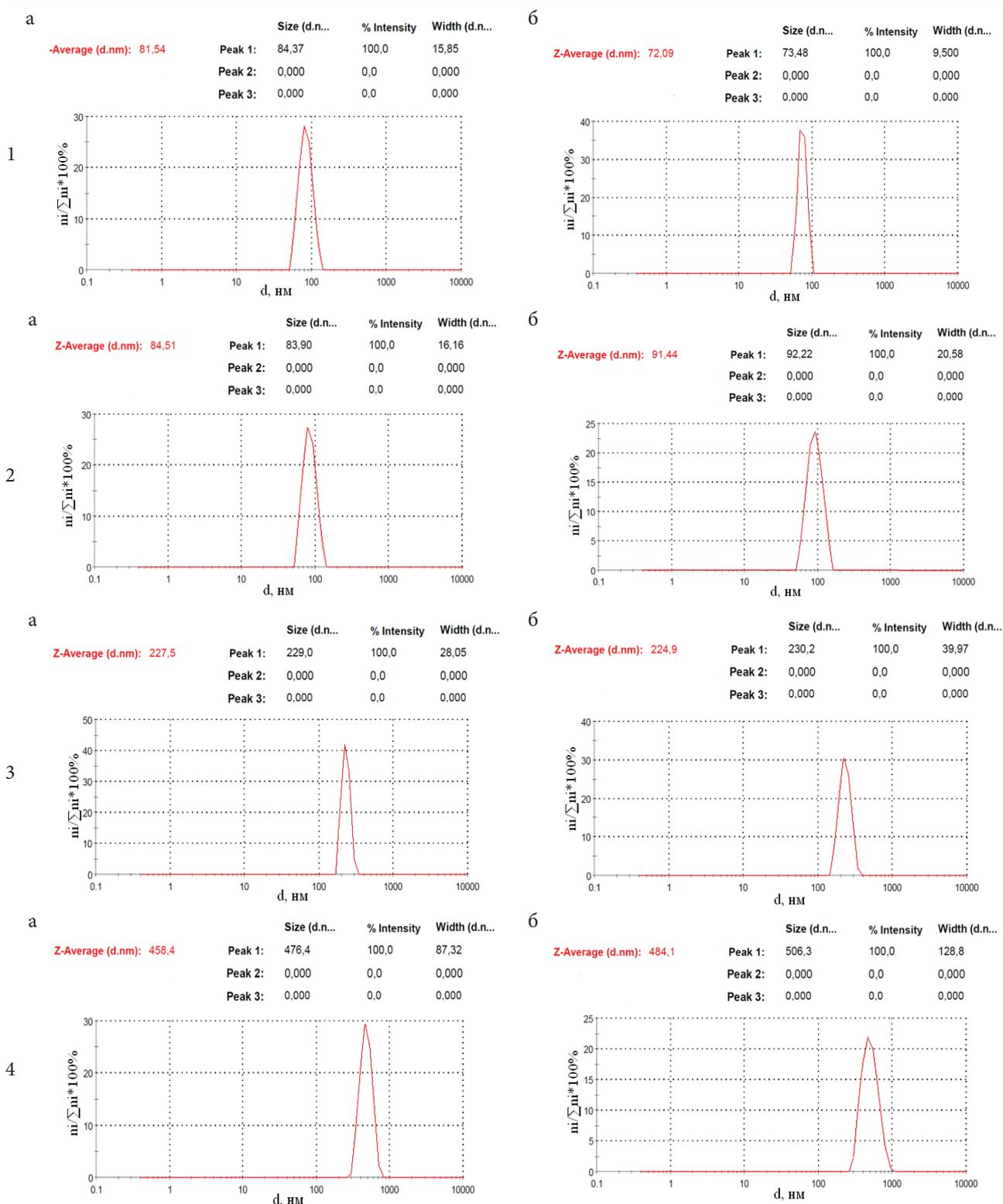


Рис. 2. Гистограммы распределения полимерных частиц по размерам, полученных при полимеризации стирола в присутствии: 1) Е-30; 2) ДСН; 3) ЛН; 4) Ц-55 при объемных соотношениях фаз мономер/вода, равных (а) 1:9 и (б) 1:4 соответственно. $T = 80^{\circ}\text{C}$, концентрация инициатора, ПСК, и ПАВ – 1% мас. в расчете на мономер.

Небольшие отклонения концентраций ПАВ или содержания мономера в эмульсии приводят к изменению дисперсного состава исходной системы из-за повышения концентрации ПАВ в водной фазе выше ККМ и участия мицелл ПАВ в образовании ПМЧ,

что приводит к уширению распределения частиц по диаметрам.

Исключить участие мицелл ПАВ в образовании ПМЧ удалось при полимеризации стирола при прочих равных условиях, но в присутствии водорас-

творимого ингибитора, фенил-*трет*-бутилнитрона (ФБН), взятого в количестве 0.02% мас. в расчете на стирол.

В этом случае образовывалась полимерная суспензия с узким распределением частиц по разме-

рам и средним диаметром 0.2 мкм (рис. 3). Объемное соотношение фаз мономер/вода 1:9 соответственно, $T = 80^{\circ}\text{C}$, концентрация ПАВ (Е-30) и инициатора (ПСК) – 1% мас. в расчете на стирол, концентрация ФБН – 0.02% мас. в расчете на стирол.

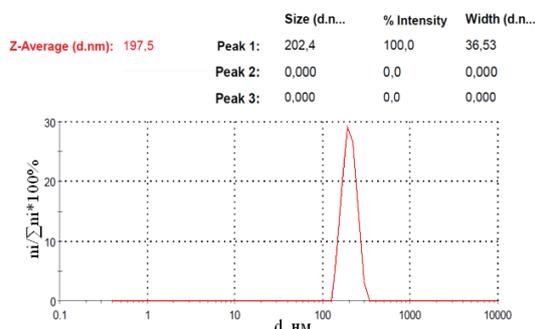
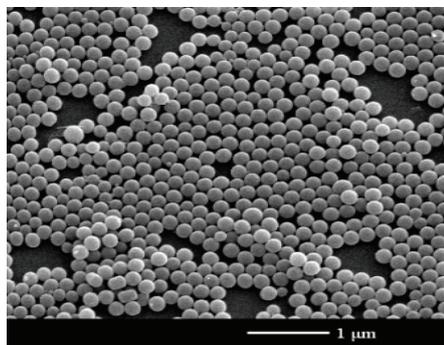


Рис. 3. Микрофотография и гистограмма распределения полимерных частиц по размеру, полученных при полимеризации стирола в присутствии водорастворимого ингибитора фенил-*трет*-бутилнитрона. Объемное соотношение фаз мономер/вода 1:9, $T = 80^{\circ}\text{C}$, концентрация ПАВ (Е-30) и инициатора (ПСК) – 1% мас. в расчете на стирол, концентрация ФБН – 0.02% мас. в расчете на стирол.

Выводы

При полимеризации стирола в высокодисперсных эмульсиях при высокой температуре и низкой концентрации мономера в присутствии ионогенных ПАВ возможно синтезировать полимерные суспензии с диаметрами частиц 0.05–0.2 мкм и узким распределением по размерам. Монодисперсные полимерные суспензии с диаметром частиц, равным 0.2 мкм, можно синтезировать только в присутствии водорастворимого ингибитора.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 13-03-12251).

Список литературы / References:

- Hansen F.K., Ugelstad J. Particle formation mechanisms / In: Emulsion Polymerization / Ed. I. Piirma. NY: Academic Press, 1982. P. 51–91.
- Елисеева В.И. Новая теория эмульсионной полимеризации. Получение латексов и их модификация. М.: Химия, 1977. С. 3–9;
Eliseeva V.I. Novaya teoriya ehmul'sionnoj polimerizacii. Poluchenie lateksov i ikh modifikaciya (A new theory of polymerization. Getting latexes and their modifications). М.: Khimiya, 1977. P. 3–9.
- Елисеева В.И., Иванчев С.С., Кучанов С.И., Лебедев А.В. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. М.: Химия, 1976. 249 с.;
Eliseeva V.I., Ivanchev S.S., Kuchanov S.I., Lebedev A.V. Emul'sionnaya polimerizaciya i ee primeneniye v promyshlennosti (Emulsion polymerization and its application in industry). М.: Khimiya, 1976. 249 p.

- Fitch R.M., Tsai C.H. Homogeneous nucleation of polymer colloids. IV. The role of soluble oligomeric radicals / In: Polymer Colloids. NY: Plenum Press, 1971. P. 103–116.
- Adamson A.W. Physical Chemistry of Surface. NY: J. Wiley and Sons. Inc., 1990. 280 p.
- Gilbert R.G. Emulsion Polymerization: A Mechanistic Approach. London: Academic Press, 1995. 362 p.
- Fitch R.M. Polymer Colloids: A Comprehensive Introduction. London: Academic Press, 1997. 343 p.
- Хомиковский П.М. // Успехи химии. 1958. Т. 27. Вып. 2. С. 1025–1055;
Khomikovskij P.M. // Uspekhi khimii (Russian Chemical Reviews). 1958. T. 27. Is. 2. P. 1025–1055.
- Хомиковский П.М. // Успехи химии. 1959. Т. 28. Вып. 5. С. 547–575;
Khomikovskij P.M. // Uspekhi khimii (Russian Chemical Reviews). 1959. T. 28. Is. 5. P. 547–575.
- Pepard B. Particle nucleation phenomena in emulsion polymerization of polystyrene: Retrospective theses and dissertations. Iowa State University. University Microfilms, Ann Arbor, 1974. 62 p.
- Tauer K., Kuhn I. // Macromolecules. 1996. V. 28. P. 2236–2239.
- Грицкова И.А. Эмульсионная полимеризация малорастворимых в воде мономеров: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ, 1978. 24 с.;
Grickova I.A. Emul'sionnaya polimerizaciya malorastvorimykh v vode monomerov (Emulsion polymerization of soluble monomers in water): abstract of the Dr.Sc. dissertation. М.: МИТХТ, 1978. 24 p.
- Huie R., Cherry W.R. // J. Org. Chem. 1985. V. 50. № 9. P. 1531–1532.
- Жаченков С.В. Влияние дисперсного состава

эмульсий на кинетические закономерности полимеризации мало растворимых в воде мономеров: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ, 2013. 46 с.;

Zhachenkov S.V. Vliyanie dispersnogo sostava ehmul'sij na kineticheskie zakonomernosti polimerizacii malo rastvorimyykh v vode monomerov (The influence of the particle size distribution of emulsions on kinetic regularities little polymerization of the water-soluble monomers): abstract of the Dr.Sc. dissertation. M.:

МИТХТ, 2013. 46 p.

15. Хаддаж М. Образование частиц при радикальной гетерофазной полимеризации стирола: автореф. дис. ... д-ра хим. наук. М.: МИТХТ, 2011. 47 с.;

Khaddazh M. Obrazovanie chastic pri radikal'noj geterofaznoj polimerizacii stirola (Particle formation in radical heterophase polymerization of styrene): abstract of the Dr.Sc. dissertation. M.: МИТХТ, 2011. 47 p.

STUDY THE INFLUENCE OF FILLING ON FOAMING PROCESS
OF RIGID PVC COMPOSITES

**Tahseen A. Saki^{1,2}, post-graduate student, A.V. Markov^{1,@}, professor,
E.V. Tokareva¹, student, E.Yu. Vatskova¹, student**

¹ Department of Chemistry and Technology for Processing of Plastics and Polymeric Composites,

M.V. Lomonosov Moscow State University of Fine Chemical Technologies,
Moscow 119571 Russia

² Department of Chemistry, College of Science,
University of Basrah, Basrah, Iraq

@ Corresponding author e-mail: markovan@bk.ru

Foaming of rigid PVC composites filled with chalk by azodicarbonamide was studied. Cross-linking PVC and increase in PVC viscosity during filling were found to have the greatest impact on foaming.

Keywords: polyvinyl chloride, rigid composites, thermal stability, azodicarbonamide, foaming ratio, filling, chalk.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ НАПОЛНЕНИЯ НА ПРОЦЕСС ВСПЕНИВАНИЯ
ЖЕСТКИХ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ КОМПОЗИЦИЙ

**Тахсин А. Саки^{1,2}, аспирант, А.В. Марков^{1,@}, профессор,
Е.В. Токарева¹, студент, Е.Ю. Вацкова¹, студент**

¹ Кафедра химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов,
МИТХТ им. М.В. Ломоносова, Москва 119571 Россия

² Кафедра химии, Басра университет, Басра, Ирак

@ Автор для переписки, e-mail: markovan@bk.ru

Исследован процесс вспенивания жестких наполненных мелом ПВХ-композиций с использованием азодикарбонамида. Установлен приоритет влияния на процесс вспенивания образцов увеличения вязкости ПВХ при наполнении и структурировании поливинилхлорида.

Ключевые слова: поливинилхлорид, жесткие композиции, термостабильность, азодикарбонамид, вспенивание, наполнение, мел.

Introduction

Fillers are the special-purpose additives since they serve not only for the modification of properties of polymer materials (for example, rheological and physical-mechanical characteristics, inflammability, electric resistance, and so on), but also for the decline in value of the end product due to decrease in consumption of polymers. This factor plays a significant part in the development of rigid PVC composites [1]. The change in rheological and physical-mechanical properties of filled materials based on PVC is governed, to a large

extent, by the interaction of a polymer with a filler and by the decrease in mobility of macromolecules at the boundary layer of a polymer [2, 3]. The most widely used filler in PVC composites is chalk. In addition to low price and availability, chalk is characterized (as a filler) by the following advantages: nontoxicity, absence of odor, white color, low abrasiveness, low water absorption ability, ability to absorb hydrogen chloride and to exert a secondary stabilizing effect on PVC [1]. The filler content usually amounts 30–50 parts by weight per 100 parts by weight of PVC.

Foaming (including that of filled polymers) is

another important way to decrease the value of plastic products [4, 5]. Although combination of these methods can greatly improve economic efficiency of manufacture of rigid PVC products, introduction of fillers may lead to increase in structure imperfection for cellular materials [5, 6]. Increase in the filler content can bring about processing difficulties due to considerable rise in melt viscosity. Characteristics of a cellular material in such foamed composites are not necessarily deteriorated when introducing chalk [7].

In turn, azodicarbonamide is the most widely used chemical pore-former (i.e. foaming agent) for PVC [8]. It was stated that the products of PVC thermal decomposition might affect the activity of azodicarbonamide [9, 10].

The goal of this work is to reveal the features of foaming (using azodicarbonamide) for rigid PVC composites filled with chalk.

Subjects and Methods of Research

This work deals with polymeric composites PVC S-6359 (ZAO “Kaustik”, Russian Federation). Azodicarbonamide (ADCA) Azobul (Arkema, France) was used as the foaming agent in amounts of 1 part by weight per 100 parts by weight of polyvinyl chloride (hereinafter referred to as “phr”). All PVC composites also contained at least 4 phr of tribasic lead sulfate (TBLS) Akstab PB KLSS (Akdeniz, Turkey) as the main heat stabilizer of polyvinyl chloride. Powder of natural enriched chalk MMOP (in accordance with GOST 12085-88) was used as the filler in an amounts of 5–30 phr. The mixture was plastified and then homogenized in a Brabender plastograph at a temperature of 170°C (below its decomposition temperature) for 3 min. Kinetics of foaming was studied using an IIRT-2 instrument (in accordance with GOST 11645-73) equipped with the device for recording the vertical movement of the rod [6]. The sample of a composite was placed in the IIRT-2 working chamber on the plug between two fluoroplastic gaskets to prevent melt leakages. The tablets under study were kept in the chamber of an IIRT-2 instrument at constant temperature (200, 210, and 220°C) under the weight of 2.16 kg. To facilitate correlation of the results obtained at different temperatures (T) and pressures (P), the foaming ratio (F_{ratio}) was calculated using the volume of evolved gases reduced to standard conditions (0.1 MPa, 298 K) [11]:

$$F = \frac{V + v}{V} = 1 + \frac{hT M}{P} \quad (1)$$

where V_0 is initial tablet volume under normal conditions (m^3), v_0 is increment in tablet volume due to gases evolved during decomposition of the foaming agent, reduced to standard conditions (m^3), H is initial

tablet height (m), h is measured increment in tablet height due to gases released during decomposition of the foaming agent under experimental conditions (m), S is cross-section of the working cylindrical chamber of IIRT instrument (m), M is load weight (N), P is pressure in the working chamber ($P=P_0+M/S$, N/m^2), P_0 is atmospheric pressure ($\approx 105 \text{ N}/\text{m}^2$), T is working temperature (K), T_0 is temperature 298 K.

Foaming potential of a foaming agent can be described in terms of the limit values of the foaming ratio (F_{limit}) for polymeric composites provided that viscous resistance of polymer melt and gas loss are absent. As in [9], such limit values were calculated at any specific time of foaming from the data on kinetics of gas evolution during ADCA decomposition [11] with due account for thermal expansion of a polymer in the rigid cylindrical chamber:

$$F_{\text{limit}} = \rho / \rho_T + Q_\tau \varphi \rho \quad (2)$$

where Q_τ is the volume (reduced to standard conditions) of gases (m^3) evolved from 1 kg of the foaming agent (the limit value of Q_τ is the gas number; the gas number of azodicarbonamide amounts to 0.200–0.220 m^3/kg), φ is the mass fraction of ADCA in a composite, ρ is the material density under standard conditions ($\sim 1400 \text{ kg}/\text{m}^3$ without regard to thermal expansion of a polymer), ρ_T is density of a polymer (kg/m^3) at the foaming temperature (T). To account for the influence of thermal expansion of the polymer, dilatometric measurements were performed for composites free of the foaming agent. It was found that $\rho/\rho_T=1.09\text{--}1.10$ in the studied temperature range. Based upon the equation (2), one can conclude that at 200–220°C the maximum (full decomposition of ADCA, 1 part by weight per 100 parts by weight of PVC) values F_{max} (foaming potential of azodicarbonamide) for rigid PVC composites with out of kickers should not exceed 3.9–4.2.

Melt flow index (MFI) for PVC composites was determined in accordance with GOST 11645-73 at 200–220°C with a standard weight of 21.6 kg using an IIRT instrument within the period of melt thermal stability. Thermal stability of melts for PVC composites was evaluated from the change in MFI. Melt heating period lasted up to the decrease in MFI by 15% from the maximum value was taken as the period of melt thermal stability ($\tau_{\text{t.st.}}$). The average period of melt thermal stability was found to be (9.5±0.4) min at a temperature of 200°C, (6.0±0.3) min at a temperature of 210°C, and (4.5±0.3) min at a temperature of 220°C.

Results and Discussion

Rigid PVC composites are characterized by high viscosity and low thermal stability of melts. Short periods of melt thermal stability limit process

parameters for processing of polymer materials to low temperatures and short times. In turn, low temperatures and high values of melt viscosity can slow down foaming (growth of bubbles). The foam-filled PVC compounds [12] are even more problematic. Fig. 1 gives kinetic curves illustrating the influence of filling with chalk on the increase in the foaming ratio of PVC composites at a temperature of 210°C.

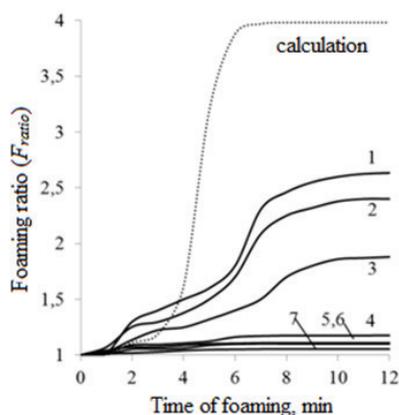


Fig. 1. Kinetics of foaming for rigid PVC composites containing 4.0 phr of TBLs and 1.0 phr of ADCA by weight of PVC with different content of chalk at a temperature of 210°C.

Symbols: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 15; 5 – 20; 6 – 25; 7 – 30 phr of chalk (the dotted curve describes the values calculated according to the equation 2).

Typical diagrams for foaming of PVC composites by azodicarbonamide can be divided into several regions [12]:

- induction period, sample heating, activation of ADCA decomposition;
- the first stage of foaming characterized by low rate;
- the second stage of foaming characterized by high rate;
- completion of foaming, attainment of constant volume “plateau” which corresponds to the maximum foaming ratio (F_{max}).

Foaming at the first stage is related to the beginning of ADCA decomposition, while accelerated foaming at the second stage is dictated by the evolution of hydrogen chloride (HCl) at the initial stage of PVC thermal degradation, which accelerates the decomposition of azodicarbonamide. In this case hydrogen chloride acts as a kicker for azodicarbonamide [12].

The experimental time dependencies of F_{ratio} are located below the calculated (according to the equation № 2) dotted curve due to high melt viscosity of PVC composites. As foaming temperature decreases, the maximum values of foaming ratio (F_{max}) decrease (see Fig. 2). The similar effect is observed for composites filled with chalk: the curves for filled composites are

located below the curve for uncompounded PVC composite (see Fig. 1). The average foaming rate values (V_f) also decreases. The average foaming rate can be evaluated by means of the slope of curves (see Fig. 1) using the following equation:

$$V_f = F_{max} / (\tau_{max} - \tau_{ind}), \quad (3)$$

where F_{max} – the maximum value of F_{ratio} , τ_{ind} – induction period (min), τ_{max} – time to F_{max} (min) including both stages of foaming. Decrease in values of the foaming rate is usually associated with slowdown in the growth of bubbles upon polymer viscosity increase. Growth rate of bubbles depends on melt viscosity (η) as follows [13, 14]:

$$R_\tau = R_\infty (1 - \exp(-P\tau/\eta)) \quad (4)$$

where R_τ and R_∞ is the current at τ (s) and the final (equilibrium) values for the radius of a growing bubble (m), η is melt viscosity (Pa*s), P is gas pressure in a bubble (Pa) which increases up to the maximum level and then decreases to the atmospheric pressure in the wake of growth of bubbles. It should be noted that the level of F_{ratio} values is governed not only by the volume of gases evolved during decomposition of azodicarbonamide (see Fig. 1, the dotted curve), but also by the increase in melt viscosity of a foaming composite due to thermal degradation and cross-linking of PVC upon heating [12].

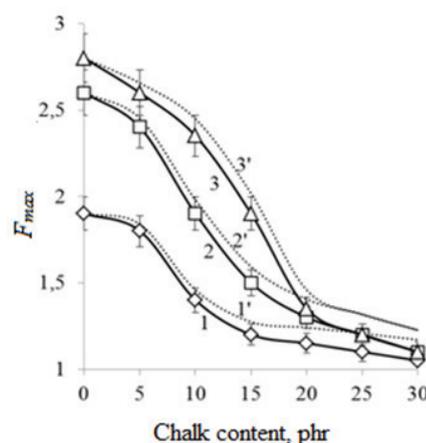


Fig. 2. Dependencies of the maximum values of foaming ratio (F_{max}) for rigid PVC composites on the content of chalk at different temperatures: 1,1' – 200°C; 2,2' – 210°C; 3,3' – 220°C (the dotted curves correspond to reduction of the values to the same volumetric content of ADCA in accordance with the equation 4).

Fig. 2 illustrates the influence of filling on the F_{max} values. Even at high temperatures the F_{max} values decrease rapidly with increase in the chalk content over 5–10 parts by weight. It should be noted that the percentage of azodicarbonamide in the bulk of

Study the influence of filling on foaming process of rigid PVC composites

a composite (while the ratio of 1 phr of PVC is kept constant) decreases slightly with increase in the chalk content during preparation of filled PVC composites. To eliminate this inconsistency, the F_{\max} values were increased proportionally to the reduction of ADCA volumetric content in composites with increase in the chalk content (see Fig. 2, the dotted curves):

$$\varphi_{ADCA} = 100 \rho \omega_{ADCA} / (\rho_{ADCA} (\omega_{PVC} + \omega_{TBSL} + \omega_{ADCA} + \omega_{chalk})) \quad (5)$$

where φ_{ADCA} is ADCA content (vol.%); ω_{PVC} , ω_{TBSL} , ω_{ADCA} , ω_{chalk} is the content of the components (PVC, TBSL, ADCA, chalk) in parts by weight per 100 parts by weight of PVC; ρ_{ADCA} is azodicarbonamide density (1660 kg/m³); ρ is density of a PVC composite (kg/m³). Density of the filled PVC composites under study varies from 1410 to 1560 kg/m³. In our case the volume percent of chalk changes from 4.6 to 22.2 (while ADCA content decreases from 0.43 to 0.38 vol.%) with an increase in the chalk content from 5 to 30 parts by weight. As evident from Fig. 2, no considerable change in the behavior of dependencies is observed after such adjustment.

As we might expect (see the equation № 4), decrease in the F_{\max} values is observed simultaneously with decrease in MFI of filled PVC composites (Fig. 3). It should be noted that MFI values determined within the periods of melt thermal stability (the maximum values of MFI) considerably decrease with increase in the chalk content. However, the periods of melt thermal stability ($\tau_{t.st.}$) are changed only slightly with increase in the chalk content. The similar dependencies were also obtained previously for rigid PVC composites filled with chalk [15].

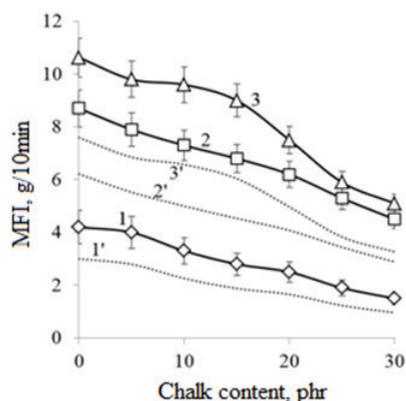


Fig. 3. Dependencies of the maximum MFI values for rigid PVC composites on the chalk content at different temperatures: 1,1' – 200°C; 2,2' – 210°C; 3,3' – 220°C (The dotted curves: MFI recalculated in cm³/10min).

To take into account the change in density of composites, MFI values were recalculated from g/10min to cm³/10min (MFI/ ρ) [see Fig. 3, the dotted curves]. Although a little change in the behavior of dependencies

is observed after the above-mentioned conversion, MFI values describe melt fluidity of PVC composites in a more correct manner. The values of foaming rate and foaming ratio should depend on melt fluidity provided that the equation № 4 is fulfilled. Fig. 4 shows the dependencies of the F_{\max} values on MFI (cm³/10min). It turned out that even after the above-mentioned conversion the curves coincided only for high contents of chalk (low MFI values) for all temperatures. At 10–15 parts by weight of chalk, the F_{\max} values increase more slowly than anticipated. Hence, the change in foaming characteristics of filled PVC composites can't be explained only by the change in viscosity, since the composites foamed at different temperatures have different F_{\max} values at the same values of MFI. This doesn't mean that equation (4) is not applicable to the materials under study. Foaming rates definitely depend on viscosity, but equation (4) disregards the limitation for time of foaming associated with rapid growth in viscosity and loss of fluidity (cross-linking) ($\tau_{cr.}$) for melts at heating times exceeding the periods of melt thermal stability ($\tau_{t.st.}$) of PVC.

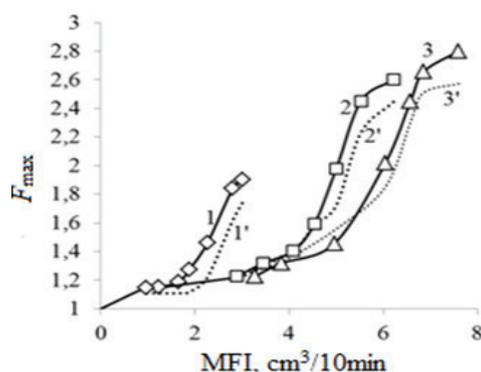


Fig. 4. Dependencies of the F_{\max} values for PVC composites with different chalk content on MFI values at different temperatures: 1,1' – 200°C; 2,2' – 210°C; 3,3' – 220°C (The dotted curves correspond to the values calculated in accordance with the equation 6).

As foaming temperature increases, the values of foaming rate increase, but the values of $\tau_{t.st.}$ and $\tau_{cr.}$ decrease. Filling results in the additional decrease in foaming rate, but $\tau_{t.st.}$ values remain practically constant. Based on the known values of the average foaming rate ($V_f = f(\text{MFI})$) and $\tau_{cr.}$ one can evaluate the dependencies of on MFI:

$$F'_{\max} = \rho / \rho_T + V_f (\tau_{cr.} - \tau_{ind}) \quad (6)$$

where ρ / ρ_T is correction factor ($\rho / \rho_T = 1.09-1.10$) taking into account the thermal expansion of the sample up to the beginning of foaming (see the equation № 2), τ_{ind} is induction period (min), $\tau_{cr.}$ is the loss of fluidity period (min), V_f is the average foaming rate of a PVC composite (min⁻¹) calculated according to

equation (3). The dotted curves obtained on the basis of the equation № 6 are similar to the experimental ones, and the calculated maximum values of foaming ratio are close to the experimental ones. This means, among other things, that τ_{\max} and $\tau_{\text{cr.}}$ values are close to each other (see the equation № 3). Thus, cross-linking of the PVC chains additionally limits the maximum values of foaming ratio (F_{\max}) for filled PVC composites.

Conclusion

It was stated that the introduction of a filler (chalk) in rigid PVC composites with azodicarbonamide reduce the rate of foaming. In turn, the maximum ratio of foaming (completeness of the process of foaming) of these composites is determined by the relative rates of foaming and the rate of rise of viscosity its melts due to thermal degradation of PVC and cross-linking.

Melt flow index (MFI) and time of melt thermal degradation and loss of fluidity period for filled rigid PVC composites are the main characteristics which determine the foaming ratio and the acceptable level of filling.

References:

1. Minsker K.S., Fedoseeva G.T. Destrukciya i stabilizaciya polivinilkhlorida [Destruction and stabilization of polyvinylchloride]. Moscow: Khimiya, 1979. 424 p. (in Russ.).
2. Markov A.V., Simonov-Emelyanov I.D., Prokopov N.I. [et al.] // *Plasticheskie Massy* [Plastics]. 2012. № 8. P. 46–49 (in Russ.).
3. Markov A.V., Simonov-Emelyanov I.D., Prokopov N.I. [et al.] // *Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies)*. 2012. V. 7. № 4. P. 101–106 (in Russ.).
4. Simonov-Emelyanov I.D., Markov A.V. Osnovy tekhnologii pererabotki plastmass: uchebnik dlya vuzov [Basic technology for the processing of plastics: college textbook] / Ed. by V.N. Kuleznev and V.K. Gusev. Chapter 10. Foaming. Moscow: Khimiya, 2004. P. 225–242 (in Russ.).
5. Tarakanov O.G., Shamov I.V., Al'peri V.D. Napolnennye plastmassy [Filled plastics]. Moscow: Khimiya, 1988. 216 p. (in Russ.).
6. Klempler D., Sendijarevic V. Polimernye peny i tekhnologiya vspenivaniya [Handbook of polymeric foams and foam technology] / Transl. from Engl. Saint Petersburg: Professiya, 2009. 604 p. (in Russ.).
7. Patterson J. // *J. Vinyl & Additive Technology*. 1998. V. 4. № . P. 26.
8. Panov Yu.T. Nauchnye osnovy sozdaniya penoplastov vtorogo pokoleniya [Scientific basis for production of foamed plastics of the second generation]. Vladimir: VGU press, 2003. 176 p. (in Russ.).
9. Markov A.V., Saki Tahseen A. // *Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies)*. 2014. V. 9. № 3. P. 79–85 (in Russ.).
10. Markov A.V., Saki Tahseen A., Uglicheva A.Yu. // *Vestnik MITHT (Fine Chemical Technologies)*. 2013. V. 8. № 6. P. 99–102 (in Russ.).
11. Yuzefovich K.I., Ickova T.G. // *Plasticheskie Massy* [Plastics]. 1977. № 4. P. 9–10 (in Russ.).
12. Radovanović R., Jašo V., Pilić B., Stoiljković D. // *Hemijska industrija*. 2014. V. 68 (6). P. 701–707.
13. Chukhlanov V.Yu., Panov Yu.T., Sinyavin A.V., Ermolaeva E.V. Gazonapolnennye plastmassy: uchebnoe posobie [Gas-expanded plastics: teaching guide]. Vladimir: VGU press, 2008. 152 p. (in Russ.).
14. Berlin A.A., Shutov F.A.. *Khimiya and tekhnologiya gazonapolnennykh vysokopolimerov* [Chemistry and technology of cellular high polymers]. Moscow: Nauka, 1980. 504 p. (in Russ.).
15. Markov A.V., Kuleznev V.N., Vlasov S.V., Salman I.A., Zavgorodnii V.V. // *Plasticheskie Massy* [Plastics]. 1997. № 9. P. 37–40 (in Russ.).